

رقم الترتيب :
رقم التسلسل :

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة



قسم علوم المادة

مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء إشعاعات، كاشف وبصريات الكترونية

من إعداد الطالبة: شقوري حياة

الموضوع

الخصائص الطيفية لزجاج فليوروفسفاتي

ثنائي التطعيم Yb^{+3}/Ho^{+3}

نوقشت يوم: 10\06\2014.

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عال	أ.د. خلفاوي فتحي
ممتحنا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عال	أ.د. عيادي كمال الدين
مؤطرا	جامعة ورقلة	أستاذ م ساعد أ	أ.بن طويلة عمر

الموسم الجامعي: 2014/2013

إهداء

إلى أمي و أبي العزيزين حفظهما الله لي

إلى أفراد أسرتي سندي في الدنيا

إلى كل أقاربي إلى كل الأصدقاء

إلى أساتذتي الكرام و كل رفقاء الدراسة.

إلى خريجي قسم الفيزياء دفعة 2013-2014

والى كل من غضب عندما لم يجد اسمه مكتوب في الورقة

فإسمه في القلب محفوظ

اهدي هذا العمل

شكراً واحساناً

قال عليه السلام: ﴿من لم يشكر الناس لم يشكر الله﴾

في البداية نشكر الله عز وجل الذي وفقنا لإتمام هذا العمل المتواضع.

إن الاعتراف بالجميل ما هو إلا جزء يسير من رده ولأن الكلمات كل ما نملكه إزاء من غمرنا بالجميل ونحن على أهبة هذا البحث نتقدم بخالص شكرنا وامتناننا إلى كل من كان له الفضل في إنجاز هذا البحث ولو بدعاء أو كلمة تشجيع ونخص بالذكر أستاذي الأفاضل، التي سبقت هذه الصفحات شاهدة على جهده ولمساته في هذا البحث من خلال توجيهه ومساعدته لنا في بلورة الأفكار ورعايتها منذ بداية هذا العمل إلى نهايته

ولا يفوتني بتوجيه الشكر والتقدير إلى أساتذة اللجنة المناقشة

الأستاذ الدكتور خلفاوي فتحي على قبوله ترأس لجنة المناقشة والأستاذ الدكتور عيادي كمال

الدين على قبوله مناقشة هذه المذكرة

كما نشكر كل أساتذة قسم علوم المادة

و أخيراً نتقدم بخالص الشكر إلى كل من قدم لنا يد العون

ونخص بالذكر الأستاذ نبوة بلخير والطالبة مدخل آمنة.

i	الإهداء
ii	التشكرات
iii	الفهرس
vi	الأشكال
viii	قائمة الجداول
x	الترميز
01	

الفصل الأول: الزجاج

03	1.1. مقدمة الفصل الأول.....
03	2.1. تاريخ الزجاج.....
04	3.1. حالات المادة.....
05	4.1. الحالة الزجاجية.....
05	1.4.1. درجة حرارة الانتقال
	الزجاجي.....
06	2.4.1.
	الزجاج.....
06	5.1. الزجاج

07	1.5.1. البنية البسيطة.....
07	2.5.1. البنية
	المركبة.....
08	6.1. أنواع
	الزجاج.....
08	1.6.1. الزجاج الأكسيدي

08	2.6.1. الزجاج الهالوجينات

08	3.6.1. زجاج العناصر الكالكوجينية
09	7.1. خصائص الزجاج
09	1.7.1.
09	2.7.1.
09	3.7.1. خصائص حرارية
10	4.7.1.
10	8.1. السلوك الترموديناميكي
10	للزجاج
10	9.1. الخلاصة

الفصل الثاني : مطيافية العناصر الترابية النادرة

12	1.1. مقدمة الفصل الثاني
12	2.1. العناصر الترابية النادرة
13	3.1. مطيافية ايونات العناصر الترابية النادرة
13	1.3.1. التوزيع الالكتروني للعناصر الترابية النادرة و لايوناتهما Ln^{+3}
14	2.3.1. الرموز الطيفية
16	3.3.1. مستويات الطاقة
18	4.3.1. قواعد الاصطفاء
19	4.1. تفاعل ايونات العناصر الترابية النادرة مع الضوء
19	1.4.1. الآليات الإشعاعية
19	1.1.4.1. الامتصاص

20	2.1.4.II	الانبعاث التلقائي
21	3.1.4.II	الانبعاث المحرض
23	2.4.II	الآليات الغير الإشعاعية
24	5.II	نقل الطاقة
24	1.5.II	نقل الطاقة الإشعاعية
25	2.5.II	نقل الطاقة الغير إشعاعية
25	6.II	المردودية الكمية
26	7.II	الخلاصة

الفصل الثالث: الزجاج المطعم بالايونات العناصر الترابية النادرة

26	1.III	مقدمة الفصل الـ
26	2.III	المواد المضيفة لـ الترابية النادرة
27	3.III	ذوبانية العناصر الترابية النادرة
27	4.III	التأثيرات التي تؤثر خصائص الاستضاءة
27	1.4.III	"Concentration Quenching" الاطفائي الذاتي
28	2.4.III	التفاعل الفونونات
28	3.4.III	تفاعل ايون- ايون
28	4.4.III	تأثير HO^-
29	5.III	التضخيم الضوئي و الليزر
29	1.5.III	التضخيم الضوئي
29	2.5.III	الليزر
30	3.5.III	الرياح
32	4.5.III	آليات الضخ

32 1.4.5.III نظام المستويات الثلاثة
32 2.4.5.III نظام المستويات الأربعة
33 6.III الخلاصة
الفصل الرابع: تحديد الوسائط الطيفية للزجاج $78.5NaPO_3-10SrF_2-10ZnF_2-1HoF_3-0.5YbF_3$	
34 1.IV مقدمة الفصل الرابع
35 2.IV التطعيم الثنائي Yb^{3+}/Ho^{3+}
37 3.IV طيف الامتصاص
38 4.IV تذكير بنظرية حود - اوفلت
38 1.4.IV حساب مدة الحياة الإشعاعات باستعمال نظرية حود- اوفلت
38 2.4.IV قوى الانتقال وقوى الاهتزاز
42 5.IV مختلف مراحل الحساب
44 6.IV النتائج و المناقشة
50 7.IV الخلاصة
51 المراجع
54
55 الملحق

الأشكال

- 04 الشكل I. 1: (a) مادة بلورية (b) مادة لا بلورية
- 05 الشكل I. 2: يمثل ظاهرة الانتقال الزجاجية
- 06 الشكل I. 3: يمثل درجة حرارة الانتقال الزجاجي
- 07 الشكل I. 4: البنية الفراغية لزجاج السليس البسيط
- 12 الشكل II. 1: موضع اللانثانيدات في الجدول الدوري
- 16 الشكل II. 2: تمثيل تخطيطي لرفع التوالد بسبب التفاعلات للازدواج سبين - مدار
- 17 الشكل II. 3: يمثل مستويات الطاقة لايون Ho^{+3}
- 18 الشكل II. 4: مبدأ الامتصاص
- 19 الشكل II. 5: مبدأ الانبعاث
- 20 الشكل II. 6: مبدأ الانبعاث المحرض
- 23 الشكل II. 7: الآليات الإشعاعية والغير إشعاعية للأيونات الترابية
- 23 الشكل II. 8: مبدأ العام لتحويل الطاقة
- 24 الشكل II. 9: نقل الطاقة الإشعاعية
- 27 الشكل III. 1: دمج زجاج السيليكا المطعم بأيون اليوتريوم
- 29 الشكل III. 2: رسم تخطيطي لمبدأ التضخيم الضوئي
- 30 الشكل III. 3: رسم تخطيطي لجهاز الليزر
- 32 الشكل III. 4: نظام ذو ثلاث مستويات لطاقة
- 33 الشكل III. 5: نظام ذو أربعة مستويات لطاقة نظام ذو ثلاث مستويات لطاقة
- 36 الشكل IV. 1: طيف الامتصاص لزجاج مطعم بـ Ho^{+3}
- 36 الشكل IV. 2: مخطط نقل الطاقة بين أيونات Yb^{+3} و Ho^{+3}

- 44 الشكل IV. 3 : عينة من الزجاج الفلوريو فسفاقي ثنائي التطعيم Yb^{3+}/Ho^{3+}
- 45 الشكل IV. 4 : طيف الامتصاص لأيونات Ho^{3+} في الزجاج في المجال 800-300 nm
- 45 الشكل IV. 5 : طيف الامتصاص للانتقال الأساسي لأيونات Ho^{3+} في المجال 1800 -2200 nm
- 46 الشكل IV. 6 : طيف الامتصاص للانتقال بين أيونات Ho^{3+} و Yb^{3+} في المجال 1350 -900 nm

قائمة الجداول

الصفحة

رقم وعنوان الجدول

- 13 الجدول II 1: يمثل التوزيع الإلكتروني للعناصر الترابية النادرة
- 15 الجدول II 2: يمثل الرمز الطيفي للمستوي الأساسي للعناصر الترابية النادرة
- 26 الجدول III 3: طاقة الفونون العظمى لبعض أنواع الزجاج
- 44 الجدول IV 1: يوضح الكتلة المولية والمعامل المولي لهذا المركب NPSZHY 1-0.5
- 46 الجدول IV 2: الانتقالات و معاملات الامتصاص و المقاطع الفعالة للامتصاص في الزجاج NPSZHY 1-0.5
- 47 الجدول IV 3: يمثل قوى الاهتزاز
- 48 الجدول IV 4: وسائط جود- اوقلت أنواع الزجاج $\Omega_{2,4,6}$ NPSZHY 1-0.5
- 48 الجدول IV 5: A و \ddagger و s للانتقال 5I_8 5I_7 Ho^{3+} في المركب - NPSZHY 1
- 0.5
- 49 الجدول IV 6: قيم المقطع الفعال التكاملي للانبعاث عند الانتقال 5I_8 5I_7 في المركب - NPSZHY 1
- 0.5

الترميز

الرمز	الصفحات	
T_g	44، 10، 6، 5	درجة حرارة الانتقال الزجاجي
T_m	6، 5	درجة حرارة التي يكون فيه الزجاج في الطور الصلب
n	9	قرينة انكسار الزجاج
U	9	سرعة الانتشار في الزجاج
C_p	10	السعة الحرارية لزجاج
L	17، 14، 13	العزم الزاوي المداري الكلي
S	17، 15، 14، 13	العزم اللفي الكلي للالكترونون
l	17، 13	العدد الكمي المداري الثانوي
\vec{j}	14	العزم الحركي الكلي
H	15، 16	هاملتون التفاعل
ψ	15	دالة الموجة المرتبطة بالذرة
E	15، 18	مستوي الطاقة
Z_e	16	شحنة النواة
H_{conf}	16	هاملتون التشكيل
H_{el}	16	هاملتون التفاعلات الكولومبية
H_{so}	16	هاملتون التفاعل بين المدار و العزم الزاوي المداري
λ_i	16	معاملات الازدواج
$N_1(t)$	18، 21	نسبة الإسكان في المستوى الأساسي
$N_2(t)$	25، 24، 23، 21، 19، 18	نسبة الإسكان في المستوى المثار

21،19	احتمالية الإثارة في وحدة الزمن	W_{21}
21،18	معامل اينشتاين	B_{12}
37 ،21 ،19 ،18	كثافة الطاقة	$\rho(\nu)$
48 ،41 ،25،24 ، 23 20، ،19	مدة حياة الإشعاع في الحالة المثارة	τ_{rad}
48 ،41 ،20	نسبة التفرع	β
21	قيمة التوالد	g_i
22	عدد الفوتونات	p
22	احتمال الانتقال	W_0
22	فرق الطاقة	ΔE
22	عدد بوز Bose	$n(\nu)$
25	المردودية الكمية	η
28	مدة حياة الاستضاءة عند انعدام التركيز	τ_0
28	تركيز الاطفائي	Q
31	معامل الخسارة	α
31	معامل الريح	$\gamma(\nu)$
31	معامل الحجز	Γ
31	الريح	G
37، 30	معامل الامتصاص	α
37	الكثافة الضوئية	DO
37	المقطع الفعال للامتصاص	$\sigma_a(\nu)$
42،40، 39 ،38	قوة الانتقال	S_{md}
47، 40 ،39	قوة الاهتزاز	f_{md}

47,42,41 جودة التعديل	RMS
48,47 وسائط جود او فلت	$\Omega_{2,4,6}$
48,41,20 احتمالية الانتقال الإشعاعي	A_{ed}
49, 48,41 المقطع التكاملي للانبعاث .	Σ

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تعود تجارب استخدام الضوء في الاتصالات إلى عام 1880م عندما أجرى مخترع الهاتف ألكسندر جراهام بل تجربة نقل الصوت من خلال الضوء، وانتظرت هذه التجارب ثمانين عاما أخرى قبل أن تتخطى مرحلة مهمة وهي ابتكار الليزر عام 1960م إلا أن تجارب استخدام إشعاع الليزر في الاتصالات في الهواء لم تكن ممكنة التطبيق عمليا لكن ابتكار جهاز الليزر حفز الباحثين لاستخدامه في الاتصالات من خلال استخدام الزجاج كوسط ناقل إلا أن التجارب التي أجريت كانت تواجه مشكلة كون نقاوة الزجاج المتوفر في ذلك الوقت لم تكن كافية لتوفير اتصالات عملية لمسافات طويلة . منذ ذلك الحين و الزجاج يعتبر أساس العديد من الصناعات في مختلف المجالات وقد ظهرت بشكل واسع في الحياة المعاصرة فهو يستخدم في مختلف التركيبات الضوئية والطبية والعلمية والصناعية.

الزجاج هو ذلك الجسم الصلب البلوري الذي يختص بعدد من السمات المميزة التي تأتي من خصوصية بنيته ويندر أن تجتمع في غيره من المواد، وما تزال هناك أبحاث نشط لتعميق فهم بنية الزجاج وسلوكه الترموديناميكي وخواصه البصرية .

إن استخدام الزجاج في التركيبات الضوئية هو موضوع الأبحاث في الحقبة الماضية ، هذه التركيبات هي عبارة عن زجاج مطعم بكميات صغيرة من ايونات الترابية النادرة ، تتميز هذه الايونات بعدد من الخصائص البصرية المهمة التي تؤهلها لأن تدخل في العديد من الاستخدامات كعوامل محفزة نظرا لانتقالها الضوئية العديدة ضمن المجال المرئي و الفوق الأحمر . زيادة عن ذلك، فإنها تمتلك مستويات طاقة غير مستقرة التي تسهل انعكاس السكان

يتم استعمال التركيبات الضوئية كمركبات تكاملية فعالة في ميدان الاتصالات مثل المضخات الضوئية و الليزر

مقدمة عامة

المهدف من هذه المذكورة هو دراسة الخصائص الطيفية لزجاج الفلوروفوسفاتي المطعم بالعنصرين Ho^{+3} / Yb^{+3} من ايونات الأتربة النادرة و استخراج الوسائط الطيفية الزجاج ($78.5NaPO_3-10SrF_2-10ZnF_2-1HoF_3-0.5YbF_3$) باستخدام نظرية **Ofelt – Judd** واستخدامه للتطبيقات النشطة مثل الليزر والتضخيم الضوئي .

تتمحور هذه المذكورة في أربعة فصول كالتالي :

- ❖ **الفصل الأول :** حاولنا في هذا الفصل إعطاء بعض المفاهيم الأساسية حول الزجاج وبنيته و خواصه البصرية التي جعلته من أهم المواد فائدة في مجال البصريات .
- ❖ **الفصل الثاني :** ويهدف هذا الفصل إلى معرفة الخصائص الطيفية لايونات العناصر الترابية النادرة ومستويات الطاقة لهذه الايونات و الظواهر الناتجة عن تفاعلها مع الإشعاع الكهرومغناطيسي .
- ❖ **الفصل الثالث :** يتضمن دراسة الخصائص الطيفية ل زجاج المطعم بالايونات الترابية النادرة ، و مناقشة ذوبانية الأيونات الترابية النادرة في المواد المضيفة الزجاجية ، والعوامل التي تؤثر على خصائص الاستضاءة, و بعض المفاهيم حول الليزر والتضخيم الضوئي.
- ❖ **الفصل الرابع :** نقدم بعض الطرق المختلفة للحصول على الوسائط الطيفية، نقدم برنامج كمبيوتر يستخدم لحساب هذه الوسائط تم تطوير هذا البرنامج بالاعتماد على نظرية **Ofelt – Judd** المسمى برنامج "JO" , وأخيرا النتائج مع المناقشة.

الفصل الأول

الزجاج

1.1. مقدمة

الزجاج هو حالة مختلفة للمادة هي ليست سائل أو صلب ، يختص بعدد من السمات المميزة التي تأتي من خصوصية بنيته ويندر أن تجتمع في غيره من المواد و نظرا لطبيعة بنيته الفريدة التي أخذت اهتمام الكثير من العلماء يعتبر الزجاج من أكثر المواد فائدة في العالم ، لاستخدامها في التضخيم الضوئي في الألياف البصرية للاتصالات ، ولا تزال هناك أبحاث تنشط لتعميق فهم بنية الزجاج وسلوكه وخواصه.

سنحاول في هذا الفصل أن نذكر بعض أساسيات الزجاج، و مناقشة بإيجاز النماذج البنيوية المقترحة وأنواعه و خصائصه وسلوكه .

2.1. تاريخ الزجاج

يعود تاريخ صناعة الزجاج إلى عام 2000 قبل الميلاد، ومنذ ذلك الحين، دخل الزجاج في أغراض عديدة من حياة الإنسان اليومية، ولقد كانت أقدم المواد الزجاجية عبارة عن خرزات حيث لم يتم التوصل إلى الآنية المحفوظة حتى عام 1500 قبل الميلاد، ويعتبر الصناع الآسيويون هم أول من أرسى صناعة الزجاج، ومنهم انتقلت الصناعة إلى مصر حيث ترجع أول آنية زجاجية إلى حكم تحتمس الثالث (1504-1450 قبل الميلاد)، وقد ظلت صناعة الزجاج منتعشة في مصر حتى حوالي عام 1200 قبل الميلاد ثم توقفت فعليا لعدة قرون من الزمان، وفي القرن التاسع قبل الميلاد، ظهرت كل من سوريا والعراق كمراكز لصناعة الزجاج، وقد عثر عالم الآثار الفرنسي كلود شيفر في رأس شمرا (أوغاريت) في سورية على خرزات وأسطوانات زجاجية وخاتم من زجاج أزرق ترجع إلى الألف الثاني ق.م. ويؤكد بعض المؤرخين أن صناعة الزجاج بدأت في بلاد الشام وانتقلت إلى مصر على يد بعض الصناع الذين اصطحبهم تحتمس الثالث بعد غزو سورية، وكان لصناعة الزجاج مكانة خاصة في العالم الإسلامي وخاصة في بلاد الشام ومصر وآسيا الوسطى والمغرب العربي. واشتهرت دمشق بصناعة الأواني والسُّرُج الزجاجية والمذهبة والمنقوشة بكتابات وآيات قرآنية ما تزال متاحف العالم تحتفظ بكثير منها.

ومن العالم الإسلامي انتقلت صناعة الزجاج إلى أوروبا عندما أنشأ فنانون مصريون مصنعين للزجاج في اليونان، ولكن المصنعين حطما في عام 544 هـ / 1147 م، عندما اجتاحت النورماديون مدينتهم ففر الفنانون إلى الغرب، مما ساعد على النهضة الغربية في مجال صناعة الزجاج في العصور الوسطى.

3.1. حالات المادة

توجد المادة في أربعة حالات وهي : الحالة الغازية و الحالة السائلة و حالة البلازما و الحالة الصلبة إذ يختلف التركيب البنائي

للمادة من حالة إلى أخرى حسب قوى الربط المسيطرة على المادة . يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى قسمين رئيسيين يعتمد كل

منهما على الترتيب الهندسي الداخلي لذراتها وهما :

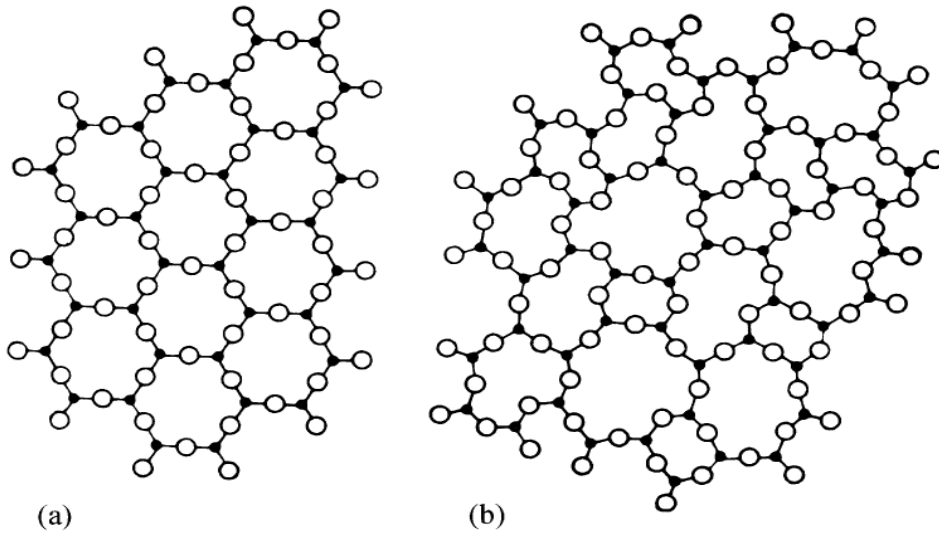
• **المواد الصلبة البلورية** : وفيها ينتظم ترتيب الذرات في الفراغ بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا (وحيدة البلورة أو

متعددة البلورة).

• **المواد الصلبة اللابلورية** : وتضم المواد الصلبة التي تتخذ ذراتها أو جزيئاتها توزيعا عشوائيا حيثما يتسنى لها ذلك

عندما تتحول من الحالة المائعة (الغازية أو السائلة) إلى الحالة الصلبة وتوصف هذه المواد الصلبة اللابلورية أيضا بأنها لا

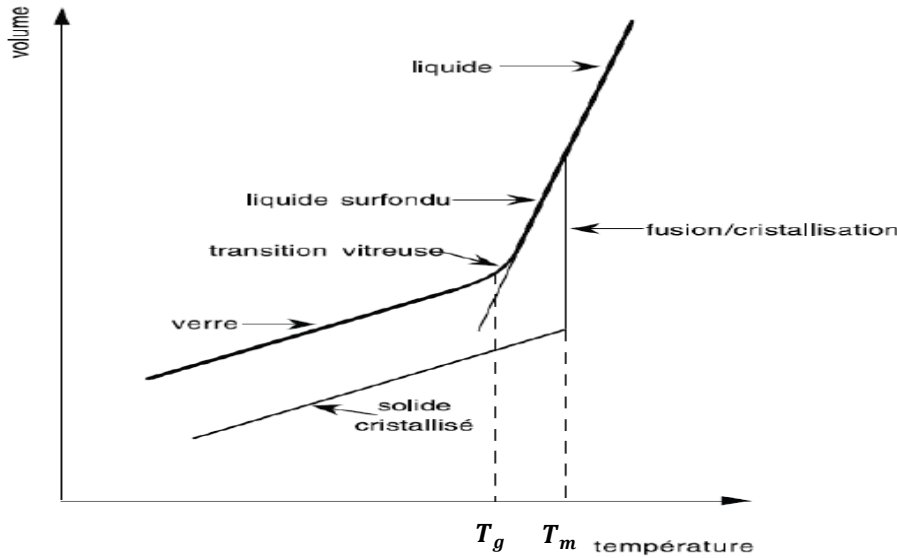
شكلية بمعنى أنها تتخذ شكلا مميزا كما توصف بأنها زجاجية [1].



الشكل 1.1: تمثيل مبسط للبعدين : (a) مادة بلورية (b) مادة لا بلورية [6] .

1.4. الحالة الزجاجية

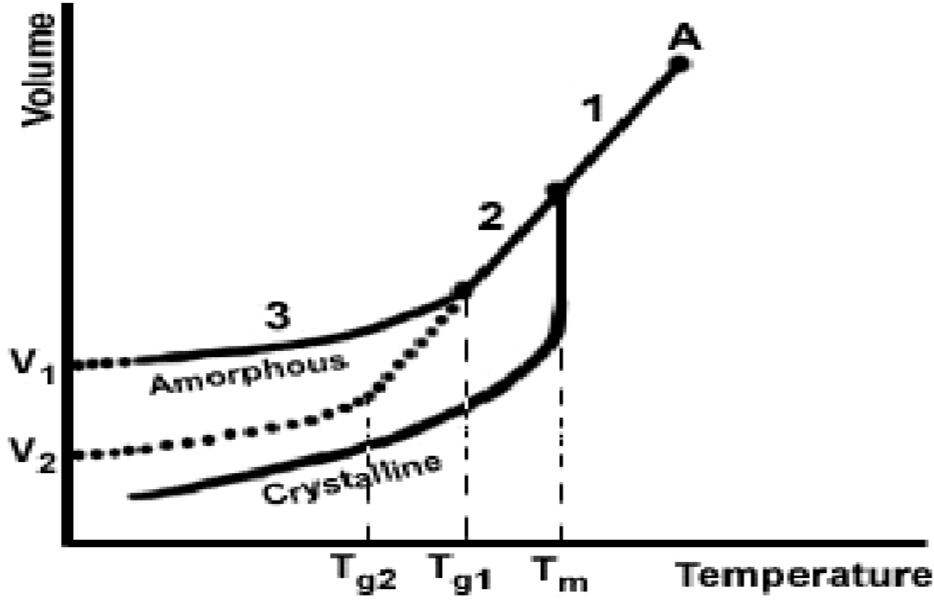
عند تبريد سائل سوف تتزايد بشكل طبيعي لزوجته تحت درجة انصهاره، وتتشكل بلورات من السائل، لكن في بعض الأحيان قد يبرد بشكل فائق ويبقى سائل تحت درجة انصهاره لأنه لا توجد مواقع تشكل نوى للمبادرة بعملية التبلور ، ترتفع اللزوجة بشكل سريع وباستمرار لتشكيل مائع سميك، وفي النهاية نحصل على طور صلب عديم الشكل. في هذه الحالة يكون للجزيئات توزيع غير منتظم. تسمى هذه الحالة غالباً بصلب غير متبلور أو الحالة الزجاجية. درجة الحرارة عند هذا الانتقال تسمى بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g .



الشكل 2. : ظاهرة الانتقال الزجاجية [8].

1.4.1. درجة حرارة الانتقال الزجاجي

عند البدء بتبريد منصهر زجاجي عشوائي التركيب يحدث فيه تقلص أي تناقص في الحجم مع انخفاض درجة الحرارة فإذا كانت النقطة A في الشكل تمثل الزجاج بالطور السائل و بدرجة حرارة اعلي من درجة حرارة الانصهار فتبدأ الذرات عند اقل من درجة الحرارة في A بفقد طاقتها وتتصلب حيث يتكون خليط من الصلب السائل، أما في درجة حرارة اقل من T_m يكون الزجاج بالطور الصلب ولكنه يحمل صفات السائل و تشمل المنطقة (2)



الشكل 3. : يمثل درجة حرارة الانتقال الزجاجي.

ولكن في نهاية المنطقة يحصل ثبات في الحجم مع استمرار انخفاض درجة الحرارة ، درجة حرارة التحول من الحجم المتغير إلى الثابت تسمى درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g حيث في نهاية المرحلة الثانية يتخذ الزجاج الحجم النهائي و المنحني المنقطع يعني انه في حالة إطالة فترة التبريد أي أن الفترة الزمنية التي يصل بها الزجاج إلى التصلب أطول فيكون معدل فقدانه بطيء ولذلك T_{g2} تكون اقل من T_{g1} والحجم النهائي يكون اقل و بالتالي كثافة الزجاج تكون أعلى [4].

2.4.1. تعريف الزجاج

يطلق مصطلح الزجاج عمليا على أي مادة صلبة تمتلك بنية لا بلورية وتظهر تحولا زجاجيا عند تسخينها باتجاه تكوين السائل. يكون التعريف العمومي للزجاج على النحو الآتي: «الزجاج هو جسم صلب لابلوري يتمتع بظاهرة الانتقال إلى الحالة الزجاجية [5].»

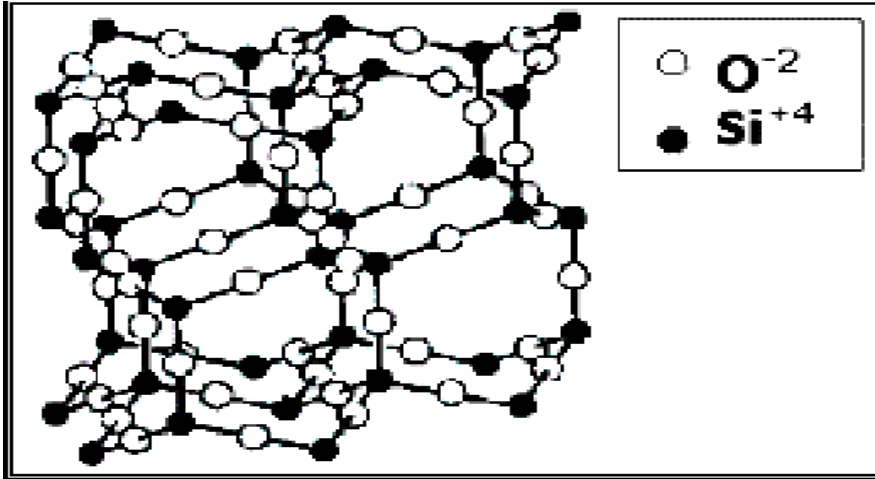
5.1. بنية الزجاج

كما هو الحال في المواد الصلبة غير المتبلورة الأخرى فإن التركيب الذري للزجاج لا يحتوي أي تناظر انسحابي، ولكن نظراً لخصائص الارتباط الكيميائي فإن الزجاج يمتلك درجة عالية من الانتظام قصير المدى.

لقد وضعت عدة فرضيات من اجل دراسة بنية الزجاج ومن بينها النظرية البلورية و مبدأها أن الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغيرة و المرتبة تدعى بالبلورات إما الثانية التي وضعت من طرف zachariazen سنة 1932 تحث على عدم وجود مجالات ذرية مرتبة تعتمد بنية الزجاج على طبيعة و نسبة الأكاسيد المكونة له [1]، ومنه فإنها ينقسم إلى قسمين :

1.5.1. البنية البسيطة

يتكون الزجاج البسيط من أكسيد واحدة فقط , ويكون غالبا من الأكسيد ذوات الصيغ الكيميائية A_2O_3, AO_3, A_2O_5 حيث تتخذ الجزيئات في تكوينها له شكل متعددات وجوه، ويتعلق شكل الواحد منها بالتركيب الكيميائي للجزيئات المكونة له .



الشكل 4 : البنية الفراغية لزجاج السليس البسيط .

2.5.1. البنية المركبة

وهو أن يتركب الزجاج من أكسيدين فأكثر من الأكاسيد منها:

- **الأكسيد المشكلة للبنية الزجاج:** هي التي تشكل البنية القاعدية لشبكة الزجاج .
- **الأكسيد المغيرة للبنية الزجاج (الصاهرة تقانيا):** هي الأكاسيد التي نضيفها لتركيب الزجاج الأولية فتحدث تغيرا في بنية شبكته الزجاجية .
- **الأكسيد الوسطية:** هي أكاسيد مزدوجة الوظيفة إما أكاسيد مشكلة أو أكاسيد مغيرة .

1.6. أنواع الزجاج

يمكن تقسيم أنواع الزجاج إلى ثلاثة عائلة كبيرة وهي الزجاج الأكسيدي و زجاج الهالوجينات، زجاج العناصر الكالكوجينية

[8].

1.6.1. الزجاج الأكسيدي

و له عدة أنواع زجاج أكسيد الجرمانيوم، زجاج أكسيد السيليسيوم، زجاج أكسيد البور، زجاج أكسيد الفوسفور، يتميز هذا النوع بخصائص ترموميكانيكية ممتازة و يستعمل لصناعة الألياف الزجاجية البصرية وبعض أنواع زجاج اللحام مع المعادن و يستعمل في تطبيقات زجاج الليزر ، اقتصر الزجاج القديم على سيليكات الصوديوم والكالسيوم التي ماتزال تدخل في تركيب معظم أنواع الزجاج المسطح والمجوف، لكن الإنتاج العالمي للزجاج يشتمل اليوم على مئات التراكيب الكيماوية المختلفة التي لا يتضمن بعضها أي نسبة من أكسيد السيليسيوم .

1.6.2. زجاج الهالوجينات

تشكل بعض مركبات الفلوريدات أنواعاً من الزجاج اللاعضوي، فخلائط فلورايدات الزركونيوم والباريوم واللاتانيوم والألمنيوم والصوديوم تعطي أنواعاً من زجاج الفلوريدات ذات الأهمية التجارية الخاصة نظراً لنفوذيتها للأشعة تحت الحمراء ولاستخدامها في التضخيم الضوئي في الألياف البصرية للاتصالات .

1.6.3. زجاج العناصر الكالكوجينية

تعد بعض العناصر الكالكوجينية مثل الكبريت والسيلينيوم والتيلور و خلائطها أساس زجاج الكالكوجينات الذي يتميز بشفافيته للأشعة تحت الحمراء ويستخدم نوافذ لهذه الأشعة.

7.1. خصائص الزجاج

يتملك الزجاج خصائص محددة منها :

1.7.1. خصائص بصرية

يتحكم تفاعل الضوء مع الزجاج في معظم خواصه البصرية في قرينة الانكسار n تعبر عن سرعة الانتشار الضوء في الزجاج

$$n = \frac{c}{v}$$

(حيث c تعبر عن سرعة الانتشار في الفراغ و v سرعة الانتشار في الزجاج) ، وتعتبر الشفافية أو النفاذية عين

امتصاص الضوء في الزجاج وانعكاس بعضه على سطحه [7] .

2.7.1. خصائص كهربائية

يعد الزجاج رديء التوصيل للكهرباء في درجات الحرارة العادية و يعد في هذه الناحية من المواد العازلة و تختلف مقاومة

الزجاج للكهرباء باختلاف تراكيبه .

3.7.1. خصائص حرارية

• التوصيل الحراري

للزجاج توصيل حراري ضعيف حيث نجد معدل سريان الحرارة في الزجاج اقل من بقية المعادن مقارنة أي مهما تغير تركيب

الزجاج فان التوصيل الحراري لن يتغير كثيرا .

• اللزوجة

تعد اللزوجة من أهم الخواص التي تتحكم بسلوك الزجاج أثناء مراحل الانصهار و التشكيل و المعالجة الحرارية تتعلق لزوجة

الزجاج خصوصا بالتركيب الكيماوي و درجة الحرارة [6] .

1. 4.7. خصائص ميكانيكية

في درجة حرارة عادية تختلف عن حرارة الانتقال إلى الحالة الزجاجية T_g ويسلك الزجاج سلوك جسم صلب مرن مثالي تقريبا ، وتحت تأثير إجهاد متزايد يتناسب تشوه الزجاج خطيا مع الإجهاد حتى الانهيار الذي يحصل من دون إنذار إما عند درجة الحرارة القريبة من T_g فان الزجاج يظهر خاصية المرونة .

1. 8. السلوك الترموديناميكي للزجاج

في كل دورة تسخين يعبر الزجاج درجة حرارة الانتقال إلى الحالة الزجاجية التي تميزه من الانتقال من السلوك الصلب إلى السلوك المرن ويوافق هذا الانتقال تغير في الخواص مثل السعة الحرارية عامل التمدد الطولي عند دراسة منحني تغير السعة الحرارية C_p بدلالة درجة الحرارة حتى الصفر نستنتج أن الانتروبية في الزجاج غير معدومة ، كما في البلورات لذا تعطيه صفة عدم الاستقرار الترموديناميكي.

1. 9. الخلاصة

حاولنا إعطاء بعض المفاهيم الأساسية حول الزجاج ، الزجاج هو جسم صلب لابلوري يتمتع بظاهرة الانتقال إلى الحالة الزجاجية، أنه من الممكن الحصول على زجاج من العديد من المكونات، وهذا انطلاقا من فهم بنيته ، لقد وضعت عدة فرضيات من اجل دراسة بنية الزجاج فمنها من يعتمد على طبيعة و نسبة مكوناته الأساسية المركبة له ، كما اشرنا في نهاية هذا الفصل إلى بعض خصائصه ، البصرية و الكهربائية و الحرارية و الميكانيكية .

"المفاهيم الأساسية لمطيفية العناصر الترايبية النادرة"، هذا هو موضوع فصلنا الثاني .

الفصل الثاني

دراسة طيفية لأيونات العناصر

الترابية النادرة

1.11. مقدمة

تتميز العناصر الترابية النادرة بعدد من الخصائص البصرية المهمة التي تؤهلها لأن تدخل في العديد من الاستخدامات كعوامل محفزة وتستخدم الأيونات الترابية النادرة كوسيلة نشطة في العديد من المواد المضيفة الصلبة نظرا للانتقالات الضوئية العديدة ضمن المجال المرئي و تحت الأحمر ، هذه الخصائص البصرية لهذه العناصر تعتمد بشكل كبير على الحقل المحلي الذي يميز كل بنية وتكوين وسط مضيف.

سنحاول في هذا الفصل أن نذكر أصل مستويات الطاقة للأيونات الترابية النادرة في وسط صلب، و نقدم مختلف آليات التفاعل بين الإشعاع الكهرومغناطيسي و الأيونات الترابية النادرة مع تحديد مختلف الوسائط الطيفية لهذه الأيونات.

2.11. العناصر الترابية النادرة

عرفت العناصر اللانثانية بمجموعة من الأسماء منذ اكتشافها قبل قرنين تقريباً وهذه الأسماء هي:

- ← العناصر الأرضية النادرة : سميت بذلك لندرة وجودها حرة ويصعب فصلها بسبب تقارب حجمها الذري .
- ← عناصر انتقالية من النوع f : تعود التسمية هنا من ناحية لمشابهة هذه العناصر للعناصر الانتقالية في بعض الخواص الطبيعية والكيميائية وهناك من يطلق على هذه العناصر اسماً آخر هو العناصر الانتقالية الداخلية.
- ← اللانثانيدات : هو مشتق من اسم العنصر الأول من العناصر اللانثانيدية وهو عنصر اللانثانيوم ورمزه **La** ،سلسلة اللانثانيدات تتكون من 15 عنصر ترابي نادر تبدأ من عنصر اللانثانيوم ($Z=57$) في الجدول الدوري إلى عنصر اللوتسيوم ($Z=71$) .

و هي السلسلة التي يكون فيها المدار f ممتلئ كلياً أو جزئياً ، بينما تكون المدارات الخارجية d و f فارغة ، هذه عناصر متواجدة أكثر على شكل ايونات ثلاثية التكافؤ TR^{+3} ، لان الكثرونات التكافؤ فيها جميعها هي $(6S^2 5d^1)$ حيث تعتبر الحالة الثلاثية أكثر استقراراً ، ليس للمستوى الفرعي $4f$ تأثير كيميائي يذكر لأن الكثرونات متشابهة $(6S^2 5d^1)$ ، تأخذ هذه الايونات الشكل الالكتروني $[Xe]4f^n 5d^0 6s^2$ في حالتها الطبيعية حيث n يأخذ القيم من 0 إلى 14 [9] .

¹ H			
³ Li	⁴ Be		
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf

←

⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

الشكل 1.11 : موضع اللانثانيدات في الجدول الدوري [6] .

3.11. مطيافية ايونات العناصر الترابية النادرة

3.11.1. التوزيع الإلكتروني للعناصر الترابية النادرة و لايوناتها Ln^{+3}

إن التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر الترابية النادرة، يلعب دوراً مهماً في إبراز بعض الصفات الكيميائية والفيزيائية لها،

إذ أن التوزيع الإلكتروني لمعظمها يكون ضمن مدار $4f$ ، عند هذه العناصر نلاحظ أن الإلكترونات لا تتجه لملئ المدار $5d$ بل

تتجه لملئ المدار $4f$ [8] .

الجدول 1.11 : يمثل التوزيع الإلكتروني للعناصر الترابية النادرة .

العدد الذري	العنصر	الرمز	الشكل الإلكتروني الذري	الشكل الإلكتروني الأيوني
57	Lanthane	La	$[Xe]5d^1 6S^2$	$[Xe]$
58	Cérium	Ce	$[Xe]4f^2 d^0 S^2$	$[Xe]4f^1$
59	Praséodyme	Pr	$[Xe]4f^3 d^0 S^2$	$[Xe]4f^2$
60	Néodyme	Nd	$[Xe]4f^4 d^0 S^2$	$[Xe]4f^3$
61	Prométhium	Pm	$[Xe]4f^5 d^0 S^2$	$[Xe]4f^4$
62	Samarium	Sm	$[Xe]4f^6 d^0 S^2$	$[Xe]4f^5$
63	Europium	Eu	$[Xe]4f^7 d^0 S^2$	$[Xe]4f^6$
64	Gadolinium	Gd	$[Xe]4f^8 d^0 S^2$	$[Xe]4f^7$
65	Terbium	Tb	$[Xe]4f^9 d^0 S^2$	$[Xe]4f^8$

[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ¹⁰ d ⁰ S ²	Dy	Dysprosium	66
[Xe]4f ¹⁰	[Xe]4f ¹¹ d ⁰ S ²	Ho	Holmium	67
[Xe]4f ¹¹	[Xe]4f ¹² d ⁰ S ²	Er	Erbium	68
[Xe]4f ¹²	[Xe]4f ¹³ d ⁰ S ²	Tm	Thulium	69
[Xe]4f ¹³	[Xe]4f ¹⁴ d ⁰ S ²	Yb	Ytterbium	70
[Xe]4f ¹⁴	[Xe]4f ¹⁴ d ¹ S ²	Lu	Lutécium	71

2.3.11. الرموز الطيفية

إن الحالات الذرية توصف باستعمال الترميز الطيفي وذلك بتحديد $2S+1$ ، العزم الزاوي المداري الكلي L ، بالإضافة إلى العزم الكلي للإلكترون S ، يعرف الازدواج $L-S$ بالازدواج « Russell–Saunders » ، في هذا الازدواج يتم جمع العزم الزاوي المداري و العزم أُللفي للإلكترون بشكل منفصل لتشكيل العزم الزاوي الكلي.

← العزم الزاوي المداري الكلي L [12] :

$$L = \sum_i l_i$$

← العزم الزاوي أُللفي الكلي S :

$$S = \sum_i s_i$$

العدد الكمي المداري الثانوي $l=0,1,2,3,\dots,n-1$ ويمثل مستويات الطاقة الفرعية و المتفرعة من

المستويات الأساسية وتصبح مستويات الطاقة الأساسية هنا منشطرة وتوصف المستويات في هذه الحالة بأنها لا منطبقة وفي الذرية

و الأطياف توصف الأرقام الكمية السابقة كما هو الحال بالنسبة للدوال التي تصف إلكترون واحد [11].

يمكن تحديد قيم L بالحروف بدلا من استخدام الأعداد كالاتي:

$$L=0,1,2,3,\dots,n-1$$

$L=s,p,d,f,g,h,\dots$

$$\vec{j}=\vec{L}+\vec{S} \quad \text{ومننه:}$$

\vec{j} : العزم الحركي الكلي .

$$|L-S| \leq J \leq |L+S| \quad \text{يمكن كتابة:}$$

الرمز الطيفي للمستوى الأساسي يحدد حسب قواعد هوند وكذلك حسب مبدأ استبعاد لباولي والتي تنص علي مايلي :

• قواعد هوند [8]

- اكبر قيمة لـ S .

- اكبر قيمة لـ L .

$J = J_{\min} = |L+S|$ - من اجل الطبقة مملوءة اقل من النصف.

$J = J_{\max} = |L+S|$ - من اجل الطبقة مملوءة أكثر من النصف.

مبدأ الاستبعاد لباولي

والذي ينص علي : لا يمكن لالكترونين أو أكثر في نفس الذرة امتلاك نفس قيم الأعداد الكمية الأربعة بينما يمكن أن يشتركا في رقم واحد أو اثنين أو ثلاثة فقط .

الرموز الطيفية لايونات العناصر الترابية النادرة

مثال استخراج الرموز الطيفية للعنصر اليوتريوم Yb^{+3} .

• من اجل اليوتريوم Yb^{+3} [6]

شكله الالكتروني: $[Xe]4f^{14}d^0s^2$ ، شكله أليوني $[Xe]4f^{13}$.

قيم L و S لهذا الايون هي: $L=3$ و $S=1/2$ ، باستخدام الازدواج $L-S$ نجد:

$^2F_{7/2}$ و $^2F_{5/2}$ ، و انطلاقا من قواعد هوند نجد أن الرمز الطيفي للمستوي الأساسي لايون اليوتريوم Yb^{+3} ، $^2F_{7/2}$ و

الجدول التالي يوضح الرموز الطيفية للمستوي الأساسي لايونات العناصر الترابية النادرة [8] .

الجدول II .2: يمثل الرمز الطيفي للمستوي الأساسي للعناصر الترابية النادرة .

العنصر	الرمز الطيفي للمستوى الأساسي
La	1S_0
Ce	$^1F_{5/2}$
Pr	3H_4
Nd	$^4F_{9/2}$
Pm	5I_4
Sm	$^6H_{5/2}$
Eu	7F_0
Gd	$^8S_{7/2}$
Tb	7F_6
Dy	$^1H_{15/2}$
Ho	5I_8
Er	$^4I_{15/2}$
Tm	3H_6
Yb	$^2F_{7/2}$
Lu	1S_0

II.3.3. مستويات الطاقة [8] [6] [12]

كل ايون ترابي نادرا له شكل من الطاقة يتميز به ومن اجل تحديد وضع مستويات الطاقة له من الضروري إيجاد حل معادلة

شروونجر:

(1.II)

$$H\psi = E\psi$$

حيث H : هاملتون التفاعل; ψ : دالة الموجة المرتبطة بالذرة; E : الطاقة مستوي .

من اجل ايون حر موجود مع N إلكترون ونواة شحنتها $Z e$ ويفرض كتلتها لا نهائية نستطيع كتابة الهاملتون .

علي الشكل التالي :

$$(2. II) \quad H = H_{conf} + H_{el} + H_{so}$$

H_{conf} : هاملتون التشكيل حسب "تقريب الحقل المركزي"، يمثل مجموع الطاقة الحركية الممكنة للإلكترونات حول النواة يسمح

بالحصول علي وضع تشكيلات الإلكترونية الطاقة.

$$(3. II) \quad H_{conf} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right)$$

H_{el} : يمثل تفاعل كولومب بين الإلكترونات في الطبقة هذا التفاعل يرفع التوالد على المستويات الإلكترونية لطبقة $4f$ و

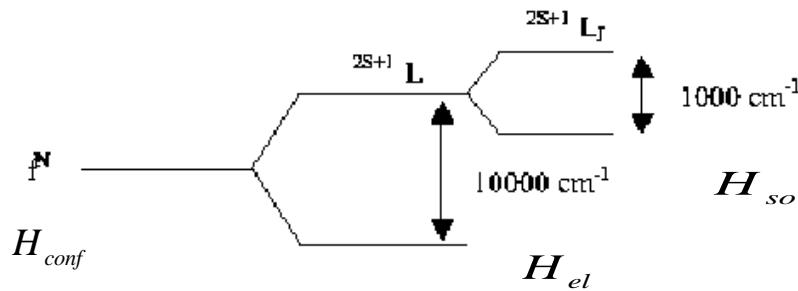
يعتمد على المسافة بين الإلكترون i و j :

$$(4. II) \quad H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

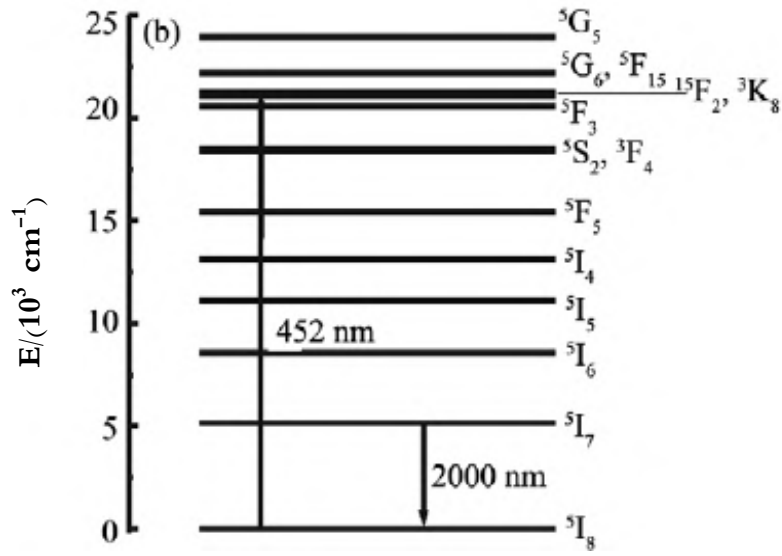
H_{so} : يصف التفاعل بين المدار والعزم الزاوي المداري لكل الإلكترون ويكتب كمايلي :

$$(5. II) \quad H_{s-o} = \lambda_i \sum_i s_i l_i$$

حيث λ_i : معاملات الازدواج سبين - المدار.



الشكل II. 2: تمثيل تخطيطي لرفع التوالد بسبب التفاعلات الكهربائية للازدواج سبين- مدار .



الشكل 3. : يمثل مستويات الطاقة لايون Ho^{+3} .

4.3.11. قواعد الاصطفاء [6]

تفاعل الإلكترونات الترابية النادرة مع الحقل البلوري يؤدي أساسا إلى نوعين من الانتقالات :

- التفاعلات ثنائي القطب الكهربائي .
- التفاعلات ثنائي القطب المغناطيسي .

لحدوث انتقال من مستوى إلى مستوى وذلك في تقريب ثنائي القطب الكهربائي يجب توفر الشروط التالية :

$$\Delta l = \pm 1 ; \quad |\Delta L| \leq 2l ; \quad \Delta S = 0 ; \quad |\Delta J| \leq 2l$$

لحدوث انتقال من مستوى إلى مستوى حسب تقريب ثنائي القطب المغناطيسي يجب توفر الشروط التالية :

$$\Delta l = 0 ; \quad \Delta L = 0, \pm 1 ; \quad \Delta S = 0 ; \quad |\Delta J| = 0, \pm 1$$

4. II. تفاعل ايونات العناصر الترابية النادرة مع الضوء

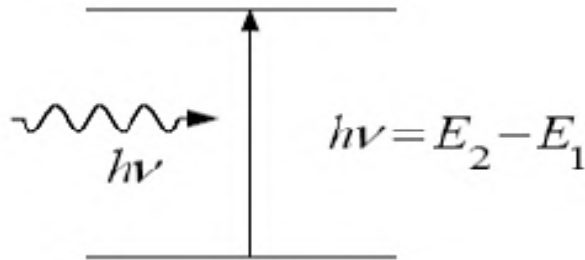
1.4. II. الآليات الإشعاعية [13]

أثناء الانتشار في المواد، الفوتونات الواردة تمتص من طرف الأيونات الترابية النادرة تفاعل الفوتونات مع الايونات وجد إن هناك ثلاث تفاعلات وهي :

1.1.4. II. الامتصاص [8]

وفيها تقوم ذرات العناصر الترابية النادرة بامتصاص فوتونات الإشعاع المسلط عليها وتعمل طاقة الإشعاع الممتص على رفع الإلكترونات من مدارات منخفضة الطاقة إلى مدارات عالية الطاقة وتصبح الذرات في حالة الإثارة ولا يتم امتصاص الفوتونات من قبل المادة إلا إذا كانت طاقتها تزيد عن فرق الطاقة بين مدارات الإلكترونات لذرات تلك المادة .

$$(6.II) \quad E_2 - E_1 = h\nu$$



الشكل II 4. : مبدأ الامتصاص .

ليكن $N_1(t)$ و $N_2(t)$ نسبة الإسكان في المستويين الطاقويين للحالة الأساسية والمثارة على التوالي.

تغير نسبة الإسكان في المستوي بدلالة الزمن يسمح لنا بتحديد احتمال الإثارة خلال وحدة الزمن .

$$(7.II) \quad \frac{dN_1(t)}{dt} = -W_{12} \cdot N_1(t) \cdot N_1 = -B_{21} \rho(\nu) N_1(t)$$

W_{21} : احتمالية الإثارة في وحدة الزمن .

B_{12} : معامل اينشتاين وحدته $(\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1})$.

$\rho(\nu)$: كثافة الطاقة في وحدة المساحة لشعاع الوارد وحدته $(\text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3})$.

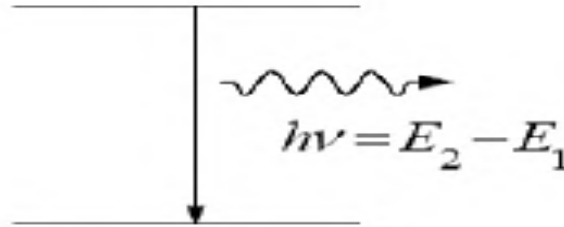
2.1.4.ii. الانبعاث التلقائي [13]

وفيه تقوم ذرات العناصر الترابية النادرة المثارة بإشعاع موجات كهرومغناطيسية نتيجة نزول الإلكترونات من المدارات عالية

الطاقة إلى المدارات منخفضة الطاقة إن الإشعاع التلقائي الصادر عن المادة المثارة يسمى إشعاعا غير مترابط وذلك لأن

الإلكترونات تنزل من تلقاء نفسها وبطريقة عشوائية بين مدارات الذرة المختلفة ولذلك فإن هذا الإشعاع يحتوي على عدد كبير

جدا من الترددات، تسمى مدة الحياة التي تبقى فيه الأيونات في الحالة المثارة بمتوسط عمر لحالة الإثارة [8] .



الشكل 5. ii : مبدأ الانبعاث.

$$(8.II) \quad \frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 = -\frac{1}{\tau_{rad}} N_2$$

تعرف هذه العملية احتمال الانبعاث التلقائي في وحدة الزمن (A_{12} معامل اينشتاين) .

τ_{rad} : مدة حياة الإشعاع في الحالة المثارة .

$$(9.II) \quad \tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}}$$

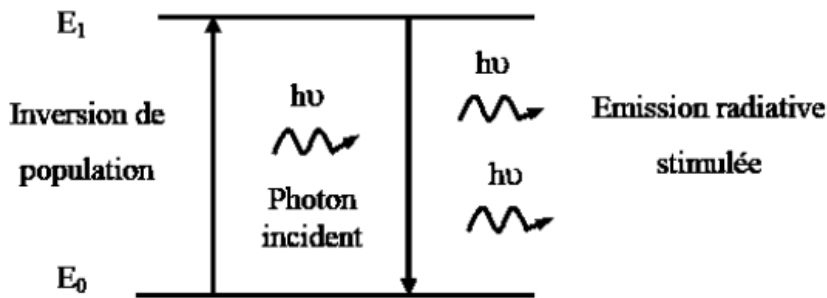
نعرف نسبة الفجع للانتقال بالعلاقة التالية :

$$(10.II) \quad \beta = \frac{A_{mj}}{\sum_j A_{mj}} = A_{mj} \tau_{rad}$$

كما يمكن حساب هذه النسب ومدد حياة الإشعاع وذلك باستخدام نظرية جود اوفلت Judd-Ofelt [6].

3.1.4. II الانبعاث المحرض [13]

وفيها تقوم ذرات العناصر الترابية النادرة المثارة بإشعاع موجات كهرومغناطيسية نتيجة نزول الإلكترونات من المدارات عالية الطاقة إلى المدارات منخفضة الطاقة ولكن ليس بطريقة تلقائية وعشوائية كما في الانبعاث التلقائي بل نتيجة لحثها بإشعاع له تردد محدد إن الإشعاع المستحث الصادر عن المادة المثارة يسمى إشعاع مترابط وذلك لأن الموجات الكهرومغناطيسية الناتجة عن نزول الإلكترونات لها تردد وطور يساويان تماما تردد وطور الأمواج التي قامت بحث الإلكترونات على الإشعاع ولذلك فإن هذا الإشعاع له تردد واحد من الناحية النظرية.



الشكل II 6 : مبدأ الانبعاث المحرض.

من اجل الانبعاث المحرض يجب أن تكون نسبة الإسكان في مستوي الحالة المثارة N_2 اكبر منه في مستوي الحالة الأساسية يعني ذلك أن هناك تعداد معكوس للإسكان ويمكن تحقيق ذلك باستعمال قوة محفزة خارجية تدعى الضخ.

$$(11.II) \quad \frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho(\nu)N_2$$

من اجل نظام به مستويين وبافتراض الإشعاعات هي فقط التي تساهم يمكن كتابة :

$$(12.II) \quad \frac{dN_2}{dt} = W_{12}N_1 - (W_{21} + A_{21})N_2 = -\frac{dN_1}{dt}$$

في حالة التوازن الحراري، نسبة الإسكان بين مستويين ترتبط بمعامل بولتزمان نكتب :

$$(13.II) \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

حيث $g_i = 2J_i + 1$ هي قيمة التوالد في مستويات الطاقة E ، درجة الحرارة T و K ثابت بولتزمان .

عندما تكون $\frac{dN_i}{dt} = 0$ نجد:

$$(14.II) \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{W_{12}}{W_{21} + A_{21}} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

من هذه العلاقة ، يمكن التعبير عن كثافة الطاقة للحزمة في وحدة مساحة كتالي .

$$(15.II) \quad \rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{B_{12}}{B_{21}} \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)}$$

ووفقا لقانون بلانك لدينا :

$$(16.II) \quad \rho(\nu) = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}$$

II.2.4. الآليات غير الإشعاعية [6]

التفاعل بين ذرة في الحالة المثارة و أنماط الاهتزاز من المواد المضيق، يمكن أن يسبب استرخاء غير إشعاعي للذرة، في الكثير من الحالات التي تحمنا طاقة الانتقالات الالكترونية بين الحالة المثارة و الحالة الأساسية أعلى بكثير من طاقة الفونونات وبالتالي فان الاسترخاء الغير إشعاعي بواسطة الفونونات هو إذن عملية متعددة الفونونات، احتمال حدوث الاسترخاء المتعدد الفونون يتعلق بالفرق الطاقى بين مستويات الانتقال.

$$(17.II) \quad W_{MP} = W_0 [n(\nu) + 1]^p$$

حيث p هو عدد الفونونات اللازمة لمء فرق الطاقة W_0 هو احتمال الانتقال بحيث :

$$(18.II) \quad W_0 = B e^{-a\Delta E}$$

ΔE هو الفرق الطاقة بين مستويات المرحلة الانتقالية .

$B (s^{-1})$ و $a (cm)$ هي الثوابت موجبة مميزة للمادة لا تتعلق بأيونات الترابية النادرة ولا بمستويات الطاقة المعتبرة، و $n(\nu)$ هو عدد بوز Bose .

$$(19.II) \quad n(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

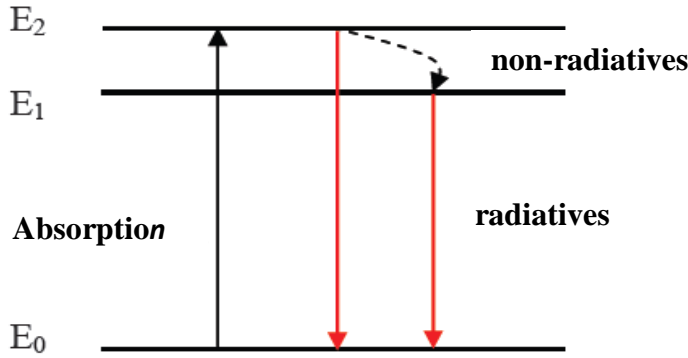
تجدر الإشارة إلى أن احتمالية الانتقال غير الإشعاعي تتناقص مع زيادة فرق الطاقة، عندما يكون هذا الفرق بحيث يكون عدد الفونونات P اللازم للانتقال اقل من 4، فإن احتمالية الانتقال الغير إشعاعي تدخل في تنافس مع العمليات الإشعاعية، إذا أن احتمالية الانتقال الغير إشعاعي تزداد مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي يؤدي إلى انخفاض في مدة الحياة [6]، احتمالية الانتقال

تتناقص بسرعة عندما يتزايد عدد الفونونات اللازم $p = \Delta E/h\nu$ ، وهي بالتالي تختلف من مادة إلى أخرى ذلك أن أنماط الاهتزاز هي الأخرى تختلف من مادة إلى أخرى، بشكل عام تأثير هذه التفاعلات تؤدي إلى تغير الإسكان في المستويات، إذ يمكن كتابة تغير الإسكان للمستويات المثارة بسبب الانتقالات الغير مشعة بالمعادلة التالية [18]:

$$(20.II) \quad \frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_{nr}}$$

حيث: τ_{nr} ثابت زمني مميز يعبر عن مدة الحياة الغير مشعة وتعطى عبارة كالتالي:

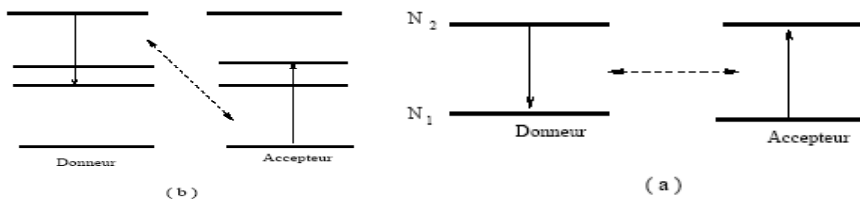
$$(21.II) \quad \tau_{nr} = \frac{1}{W_{nr}}$$



الشكل II 7 : الآليات الإشعاعية والغير إشعاعية للايونات الترابية [14] .

5.II. نقل الطاقة [9]

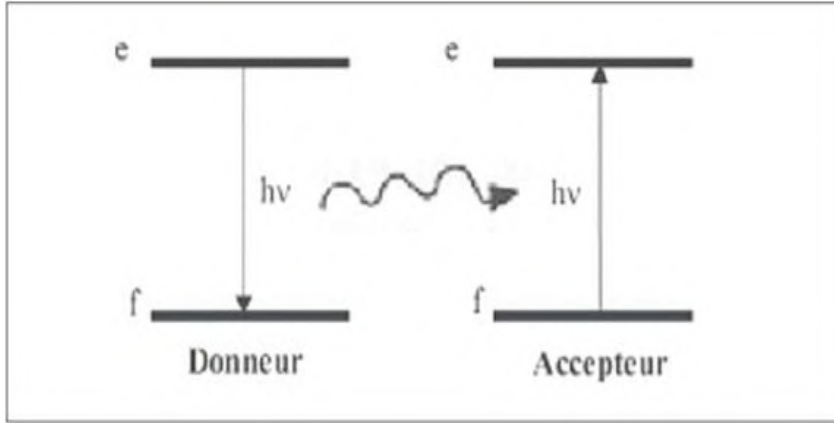
عندما يكون تركيز أيونات الترابية النادرة عالية والمسافة بين هذه الأيونات صغيرة التفاعلات بينهما مما أدى إلى ظواهر نقل الطاقة.



الشكل II 8 : المبدأ العام لنقل الطاقة [6] .

• نقل الطاقة الإشعاعية

والتي سيتم امتصاصها من جانب $h\nu$ الأيون (المانح) في حالة المثارة ينبعث منه فوتون ذو الطاقة الأيون (مستقبل)، فإنه يذهب إلى حالة مثارة هذا يتطلب تداخل كبير بين الطيف انبعاث المانح والطيف الامتصاص المستقبل الشكل (7. II).



الشكل II 9: نقل الطاقة الإشعاعية [7] .

• نقل الطاقة الغير إشعاعية

في هذه الحالة الايون يمتص الفوتون ثم ينقل الطاقة لأيون الثاني المجاور هناك نقل وإعادة امتصاص الفوتونات مما يؤدي لتفاعل ، بين اثنين من الأيونات قريبة جدا ، تحدث هذه العمليات بغض النظر عن وضع الأيونين الاثنان بالنسبة للايونات الأخرى.

II.6. المرودية الكمية [6]

عند الأخذ بعين الاعتبار عمليات الإشعاعية وغير الإشعاعية، والتغيرات في مستوى المثار الثاني لنظام به مستويين يمكن كتابة:

$$(II.22) \quad \frac{dN_2}{dt} = -\frac{1}{\tau_{mes}} N_2 = -\left(\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}} \right) N_2$$

$$(23.II) \quad N_2(t) = N_2(0) \exp(-t / \tau_{mes})$$

$N_2(t)$ تتغير تغير أسي عبر الزمن .

يتم تعريف المردودية الكمية النسبة بين عدد الفوتونات المنبعثة على عدد الذرات المثارة في البداية إلى المستوى الثاني

$$(24.II) \quad \eta = \frac{\tau_{mes}}{\tau_{rad}}$$

لتحسين خصائص مادة نشطة، لنفس التركيبة و نفس الأبعاد المجهرية من المهم تحقيق أقصى قدر من مدة حياة المستوى

المثار، وذلك لتقترب المردودية الكمية من 1.

7.II. الخلاصة

تطرقنا في هذا الفصل لأساسيات التحليل الطيفي لايونات العناصر الترابية النادرة في وسط صلب ، ورأينا أنها عندما

تتفاعل مع الشعاع الكهرومغناطيسي ينتج عن هذا التفاعل ثلاث ظواهر أساسية وهي : الامتصاص و الانبعاث التلقائي و

الانبعاث المحرض بالفوتونات ، كما يمكن أيضا أن تظهر آليات أخرى للانتقالات الغير إشعاعية نتيجة التفاعلات بين الايونات

الترابية النادرة و الفوتونات، هذه الظروف يمكنها أن تقلل من مدة الحياة في المستوى المثار ، المردودية الكمية هي النسبة بين مدة

الحياة المقاسة تجريبيا ومدة حياة الإشعاع ، وللحصول على خصائص جيدة للمادة المضيفة فمن الضروري تحقيق اقصر مدة حياة

في المستوى المثار .

"خصائص المواد المضيفة لايونات العناصر الترابية النادرة " هو موضوع الفصل التالي .

الفصل الثالث

الزجاج المطهر بأيونات الفلورايد

الترايبية النافذة

النادرة

1.111. مقدمة

إن استخدام الزجاج في التنشيط الضوئي هو موضوع الأبحاث في العقد الماضي , زجاج يصبح نشط بكميات صغيرة من أيونات العناصر الترابية النادرة , هذه الأيونات الترابية النادرة لديها العديد من الانتقالات الضوئية في مجموعة واسعة الأطوال الموجية الأشعة فوق البنفسجية إلى الأشعة تحت الحمراء يمكن للمواد المضيفة التي يتم وضعها مع الأيونات النشطة تغيير في خصائص هذه الأيونات.

يهدف هذا الفصل إلى دراسة الزجاج المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة .

2.111. المواد المضيفة للعناصر الترابية النادرة [6]

يمكن تصنيف المواد المضيفة إلى مجموعتين رئيسيتين الزجاج والمواد الصلبة البلورية, يجب أن يكون للمضيف خصائص البصرية والميكانيكية والحرارية جيدة لمقاومة ظروف التشغيل شديدة , للمواد المضيفة التي يتم وضعها الأيونات النشطة أن تحدث تغيير كبير في الأيونات.

أولا مقارنة الفرق بين مستويات الطاقة في أيون الترابي النادر, واخذ بعين الاعتبار تردد الأقصى هتزاز المواد المضيفة التماس أقصى التفاعلات المادة المضيفة والأيونات النشطة هناك عدد محدود من المواد المقيدة يجب أن بعين الاعتبار أيون النشط و الطيفية, ميزة الزجاج نسبة إلى بلورات, هو القدرة على تخزين كميات أكبر من الطاقة [15] .

الجدول 1.111: بوضوح طاقة الفونون العظمى لبعض أنواع الزجاج .

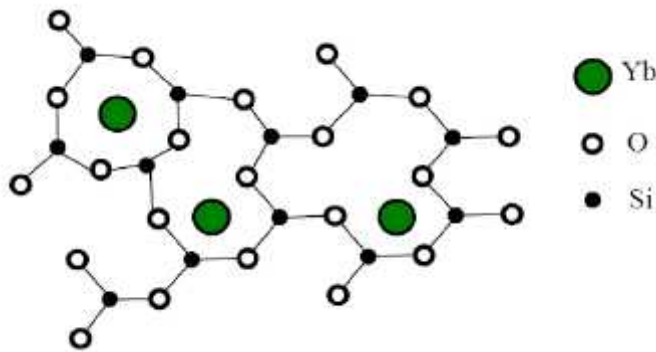
نوع الزجاج	الطاقة الفونون العظمى (cm^{-1})
Borate	1400
Silice+phosphore	1200-1300
Silice	1100
Silice+germanium	900
Tellurite (75%mol TeO_2)	750
Fluorure (ZBLAN)	590
	400-450

النادرة

Chalcogénure (sulfures)	220-230
Chalcogénure (séléniur As_2Se_3)	

3.III. ذوبانية العناصر الترابية النادرة

يجب استخدام التضخيم العالي في فترة قصيرة في مضخم الضوئي المتكامل حيث يجب أن يتحقق على نسبة تطعيم عالية من الأيونات النشطة هذا يعني أن الأيونات لا يمكن دمجها في المادة المضيفة بطريقة عشوائية ولكن يجب أن تكون قابلة للذوبان في المرحلة الصلبة، وينبغي ألا مجموعات [16] بنية الزجاج هي مسؤولة تأسيس النموذج، أن لها تأثير الخصائص الطيفية للأيونات الترابية النادرة مثل المقاطع الفعالة مع درجة الحرارة يتعرض الزجاج للاهتزاز مما يولد مستويات الاهتزاز [6].



الشكل: III 1. زجاج السيليكا المطعم باليوتربيوم [17].

III.4.1. رات خصائص الاستضاءة [15]

المادة الزجاجية أيونات الترابية النادرة لها تأثيرات الخصائص الطيفية المقاطع الأ شكل خطوط الانبعاث و الامتصاص، هذه التأثيرات ناتجة عن تفاعلات أيون-أيون و التفاعلات أيون - مادة ، مدة الحياة الاستضاءة للأيونات الترابية النادرة تكون 10^{-3} و 10^{-6} ms أما تجريبياً تكون الأ أقل من ذلك بكثير هذه التأثيرات تغيير في الاستضاءة نذكرها في ما :

النادرة

III.4.1. تركيز الإطفاء الذاتي "Concentration Quenching" [6]

هو التأثير الذي يقلل من فعالية الاستضاءة، تحدث هذه التأثيرات ارتفاع تركيز الأيونات ، فيؤدي إلى نقصان مدة حياة الحالة الإثارة نفاعل ايون- ايون هذا النوع من التفاعل يعتمد بشكل كبير على نوع المادة المضيفة، ويعبر مدة الحياة الاستضاءة بدلالة التركيز باستخدام المعادلة التالية:

$$(1. III) \quad \tau_{obs} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{Q}{Q_0}\right)^p}$$

τ_0 مدة حياة الاستضاءة عند انعدام ، ... ، Q ، Q_0 الاطلاقي، p هو أس نوعي .

III.4.2. التفاعل ، الفونونات [6].

الطاقة يكون إلى الأيونات المحاورة، هناك جزء فونونات، الأمر الذي يؤدي إلى فقدان الطاقة، وكما رأينا سابقا في الفصل الثاني فإن الاسترخاء الغير إشعاعي بواسطة الفونونات هو متعددة الفونونات (multiphonons) وهذا النوع من العمليات يظهر عندما يكون عدد محدود من الفونونات لازمة من اجل عبور الفرق الطاقي بين المستوي الأساسي وحالة الإثارة للايون الترابي النادر، من اجل طاقات فونون محصورة بين 0.1-0.25 من طاقة الانتقال فإن مدة حياة الاستضاءة تتعلق بدرجة الحرارة، ومن اجل طاقات الفونونات الأقل فإن الاسترخاء متعدد الفونونات يكون مهمل [18].

III.4.3. تفاعل ايون-ايون [6]

زيادة ا يونات الترابية النادرة سواء من اجل نفس النوع من الايونات أو من اجل نوعين أو أكثر فإن تفاعلات ايون ايون تنتج مما يؤدي إلى في انخفاض مدة الحياة للمستويات مقارنة مع مدة الحياة هذه المستويات في حالة الايون المعزول [19].

النادرة

III.4.4. تأثير OH^-

هناك عملية أخرى تؤدي إلى إنقاص الإسكان في الحالة المثارة وبالتالي تسبب انطفاء للاستضاءة ناتجة عن تواجد مجموعات OH^- داخل المادة تواجد هذه المجموعات معروف بتأثيره على الانبعاث ما تحت الأحمر إذن أن أنماطها الاهتزازية تقع في عصابة طاقة عريضة عند حوالي 3300 cm^{-1} , البوتريوم الذي له انبعاثات في حدود مجال $m \sim 1.03$)
 توافق ثلاث مجموعات من OH^- لامتصاص هذا الانبعاث ونفسها بالنسبة للنيوديم الذي له انبعاثات (10000 cm^{-1})
 $m \sim 1.06$) (9430 cm^{-1}) في حالة انبعاث الأرييوم عند 1.55 فإن مجموعتي من OH^- كافيتان لامتصاص هذا الانبعاث
 OH^- لكن بصورة أقل من الأرييوم.

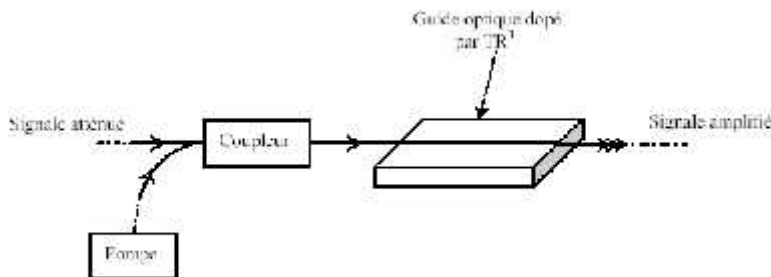
III.5. التضيخ الضوئي والليزر

III.5.1. التضيخ الضوئي

إشارة باستخدام مبدأ الانبعاث المحرض المكونات الأساسية لهذا الجهاز هي [6] :

- الموجة البصري
- العناصر الترابية النادرة .
- الضخ الذي يحقن في الموجه البصري بواسطة مجوليف بصري
- أجل إثارة أيونات العناصر الترابية النادرة

[6] .



الشكل III .2: رسم تخطيطي لمبدأ التضيخ الضوئي .

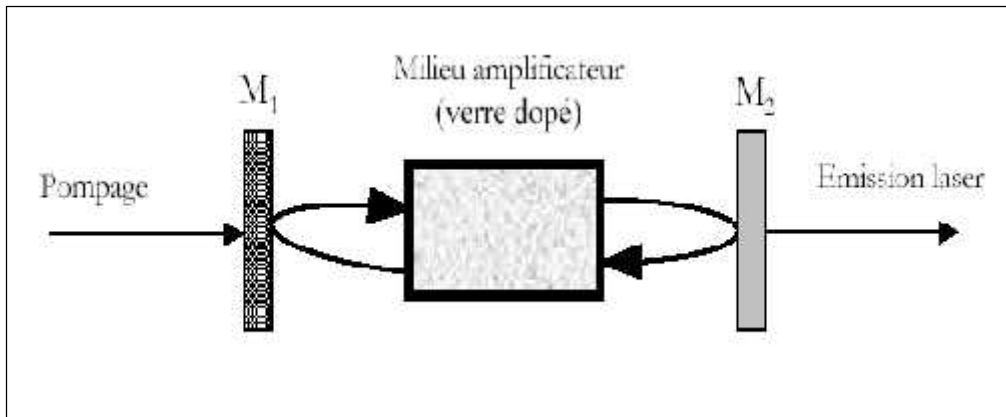
التضخيم الضوئي يحدد الإشارة يزيد من عدد فوتونات هذه الإشارة التي جاءت من المدخل [19].

III.2.5. الليزر

وتعني تضخيم الضوء بواسطة الانبعاث المحرض (LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation))

وقدم أول جهاز من هذا النوع في عام 1960 من طرف العالم H. Maiman يتكون ليزر الحالة الصلبة أساسية [6]:

- وسط تضخيم .
- مصدر الضوء: يسمح الضخ الضوئي بالتضخيم في وسط نشط والذي يقع بين المستويين الأدنى و الأعلى تبدأ الالكترونات بالتراكم في هذا المستوى انعكاس سكاني.
- المران : وهو الوعاء الحاوي والنشط لعملية التضخيم ويتكون من مرآتين متوازيتين تصمم إحدى ه المرآتين لتكون أقل 100% تسمح لبعض الفوتونات من الخروج عبرها وهو شعاع الليزر الذي نحصل عليه.



الشكل III.3: رسم تخطيطي لجهاز الليزر.

النادرة

كفاءة الليزر انطلاقاً من معاملات الامتصاص في الطول الموجي للـ وطول انبعاث الليزر حسب العلاقة :

$$(2. III) \quad y_L = \frac{r_p}{r_i} = \frac{t_p}{t_i} \approx 1$$

t_i و t_p هي المقاطع الفعالة الموافقة, هذه النسبة تكون ثابتة من اجل مادة معطاة, ويمكن رفع هذه النسبة وذلك بالتطعيم الثنائي للمادة بواسطة نوع آخر من ايونات العناصر الترابية النادرة مما يسمح بنقل الطاقة إلى الايون الأول.

3.5.III. الربح

في ذرة ذات مستويين N_1 و N_2 وفي وجود موجات كهرومغناطيسية (نتشر وفقاً لاتجاه oz) والتوزيع الطيفي يتركز على الانتقال بين المستويين N_1 و N_2 نغير الشدة الضوئية I تعطى بالمعادلة التالية [6] :

$$(3. III) \quad \frac{dI_v}{dz} = (t_{21}N_2 - t_{12}N_1 - r)I$$

يتم استخدام التقريب الذي يعتبر أن كثافة العكاس عدد السكان $(t_{21}N_2 - t_{12}N_1)$ ثابت في وسط التضخيم في هذه الحالة لا يأخذ في الاعتبار معادلات الانتشار عند وضع كاملة المعادلة (3.III) [6] لحصل على المعادلة التالية:

$$(4.III) \quad I_\epsilon(z) = I_\epsilon(0) \exp\left[(x(\epsilon) - r)z\right]$$

: $x(\epsilon) = (t_{21}N_2 - t_{12}N_1)$ هو معامل الربح, إذا كانت: $t_{12} = t_{21} = t_0$ العبارة البسيط التالي :

$$(5.III) \quad x(\epsilon) = t_0 \Delta N$$

$$N = N_2 - N_1 :$$

يمكننا أن نعرف الربح على انه النسبة شدة الإضاءة الناتجة عند خروج شعاع الليزر إلى الإضاءة عند دخول الشعاع وتعطى:

$$(6.III) \quad G = \frac{I_\epsilon(l)}{I_\epsilon(0)}$$

النادرة

L : هو طول العينة التي يجتازها الضوء

أن الضوء الوارد لا يكون موزع بانتظام داخل الوسط المضخم وكذلك توزيع ايونات النشطة ليس منتظم

معامل الحجز Γ و يتم التعبير عن الربح بالمعادلة التالية:

$$(7.III) \quad G = \exp[(\Gamma \chi (v) - r) L]$$

وبالتالي من اجل رفع الربح لا بد من رفع معامل الربح وتقليل من الضياعات , وهناك ملاحظة أخرى وهي انه يمكن الحصول على نفس الربح عن طريق تركيز مرتفع أو عن طريق طول كبير للمضخم .

الربح بالديسبل (decibels) يعطى بالعلاقة التالية :

$$(8.III) \quad G_{dB} = 10 \log (G)$$

ومنه فإن الربح هو:

$$(9.III) \quad G_{dB} = 4.34 [(\Gamma \chi (\epsilon) - r) L]$$

6.III. آلية

إن لكل وسط أسلوباً للضخ يلائمه , و يمكن إن يتم اختيار أوساط التضخيم على أساس عدد المستويات التي تتحقق بينها الانتقالات المذكورة في الفصل الثاني , وهناك نوعان من مده ومات الضخ التي تستخدم في توليد الليزر هما:

1.6. III. نظام المستويات الثلاثة

في هذا النظام توجد ثلاثة مستويات للطاقة هي مستوى الطاقة الأساسي $n = 1$ و مستوى الطاقة الوسطي (مستوى

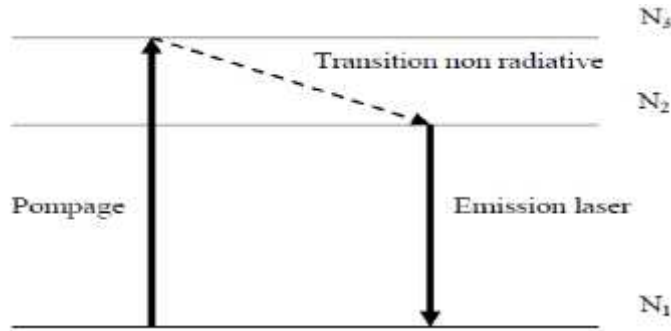
$n = 2$) و مستوى الطاقة الأعلى $n = 3$ و في هذا النظام تهيج الذرات بالضخ من المستوى الأساسي إلى المستوى

$n = 3$ فإذا تم اختيار الوسط , بحيث عند وصول الذرات إلى المستوى $n = 3$ فإنها تنزل بسرعة إلى المستوى $n = 2$ أي

يكون متوسط مدة الحياة للمستوى $n = 3$ قصير جداً , في حين متوسط مدة الحياة للمستوى شبه المستقر $n = 2$ حسب نوع

النادرة

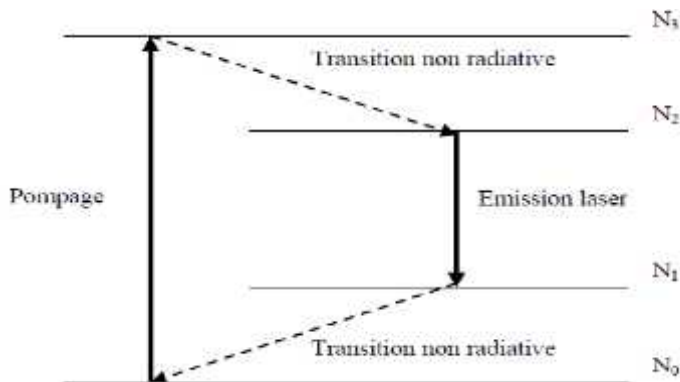
الوسط الفعال , عند توافر هذين الشرطين يمكن تحقيق التعداد العكسي بين $n = 1$ و $n = 2$ فيولد عندئذ الانتقال من المستوى $n = 2$ إلى المستوى $n = 1$ شعاع الليزر المطلوب.



الشكل III. 4. نظام ذو ثلاث مستويات لطاقة .

III. 2.6. نظام المستويات الأربعة

في هذا النظام تثار الذرات بالضح بطريقة ما من المستوى الأساسي إلى مستوى الطاقة الرابع , فإذا تم اختيار وسط بشكل يوفر نزول سريع من مستوى الطاقة الرابع إلى مستوى الطاقة الثالث و كذلك نزول سريع من مستوى الطاقة الثاني إلى المستوى الأساسي , عندها سيتحقق التعداد المعكوس بين مستوى الطاقة الثالث (المستوى شبه المستقر) و مستوى الطاقة الثاني حيث يولد الانتقال بينهما أشعة الليزر.



الشكل III. 5. نظام ذو أربعة مستويات لطاقة .

النادرة

إن التعداد المعكوس في نظام المستويات الأربعة يتحقق بسهولة بين المستويين الثالث و الثاني طالما كان المستوى الثاني تقريبا فارغا , لان اغلب الذرات تكون في المستوى الأساسي فان أي عدد من الذرات حتى لو كان بسيطا في المستوى الثالث سيحقق شرط التعداد المعكوس, أما في حالة نظام المستويات الثلاثة فأن المقارنة في عدد الذرات تكون بين مستوى مملوء بالذرات هو المستوى الأساسي و مستوى $n = 2$ مما يتطلب ضحا طاقيا شديدا لجعل عدد الذرات في المستوى الثاني اكبر من المستوى الأساسي [20] .

III .7. الخلاصة

في هذا الفصل حاولنا إعطاء بعض خصائص الزجاج المطعم بالايونات الترابية النادرة ومدى تأثير هذه الايونات على خصائص الزجاج الضوئية , حيث يعتبر الزجاج المطعم بهذه العناصر من أهم المواد المستعملة في التنشيط الضوئي واستخدامه كمضخات تمتاز بقدرتها على التعامل مع معدل معلومات مختلف و استخدامه في الليزر, البحث عن أفضل المواد المضيفة مزال جاري وذلك لتحسين خصائص هذه المركبات النشطة من اجل تحديد بعض الوسائط الطيبة , و هو موضوع الفصل الرابع.

الفصل الرابع:

تحضير الوسائط الحافية

المركب

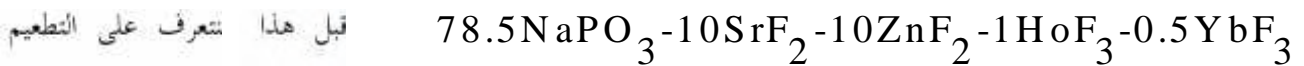


1.IV. المقدمة

تزال البحوث جارية لإيجاد أفضل المواد المضافة للعناصر الترابية النادرة وتحديد الوسائط الطيفية (المقاطع الفعالة للامتصاص و للانبعاث احتمالية الانتقال فترة الحياة ... الخ) لأن هذه الوسائط مهمة جدا في إنجاز المركبات الضوئية الفعالة الزجاج مرشح جيد لهذه التطبيقات بفضل خصائصه المميزة كقابليته للتشكيل في قطع كبيرة وتجانسه الضوئي وانخفاض كلفته، هناك أنواع مختلفة وكثيرة من الزجاج كانت محل دراسة وبحث خلال السنوات الأخيرة، من بينها نجد الزجاج الفلبيورو فوسفاتي المطعم بالعناصر الترابية النادرة، الذي يجمع بين خصائص الزجاج الفوسفاتي من جهة والزجاج الفلبيوري من جهة أخرى، فالزجاج الفوسفاتي يتميز بشفافية كبيرة في مجال طيفي واسع يمتد من ما فوق البنفسجي إلى ما تحت الأحمر إلا إن هذا للأسف يكون مصحوبا بطاقة فونونات عالية مما يؤثر على الخصائص الطيفية، في حين أن الزجاج الفلبيوري يتميز بطاقة فونونات منخفضة لكن استقراره الكيميائي ضعيف مما يستلزم طرقا معقدة من أجل تصنيعه، لذا كانت فكرة دمج هذين النوعين من أجل الحصول على زجاج فلبيورو فوسفاتي يتميز بطاقة فونونات منخفضة مقارنة مع الزجاج الفوسفاتي وطرق تحضير بسيطة مقارنة مع الزجاج الفلبيوري.

إن اختيار الأيونات الترابية النادرة كعناصر نشطة من أجل الإصدار الليزري راجع إلى كونها تتمتع بانتقالات عديدة في المجال المرئي وما تحت الأحمر من الطيف إضافة إلى عدم تأثرها بالمادة التي تدخل فيها، ومن بين هذه الأيونات نجد أن الهولميوم الإشعاعية في المجال ما تحت الأحمر خصوصا في حدود $2\mu\text{m}$ (الانتقال $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$) في المنطقة المسماة eye-safe أو السلامة البصرية والتي لها تطبيقاتها المهمة في مجالات الجراحة الطبية والاتصالات وأجهزة التحكم عن بعد (remote sensing) وكذا انتقالاته في المجال الأخضر من الطيف المستعملة في مجال طب العيون والتشخيصات الطبية والتصوير الهولوجرافي وتخزين المعلومات كما يمكن أن تستغل أيضا كمصدر ضخ من أجل أنظمة ليزرية أخرى [25].

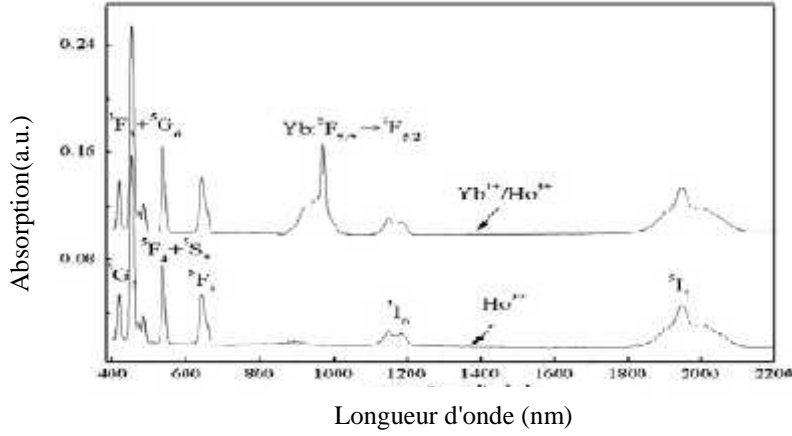
في هذا الفصل سوف نقوم بتحديد مختلف الوسائط الطيفية لزجاج فلبيورو فوسفاتي ثنائي التطعيم ذي الصيغة التركيبية



الثنائي وكذا بعض الطرق المختلفة للحصول على الوسائط الطيفية.

2.IV. التطعيم الثنائي Yb^{3+}/Ho^{3+}

إن اله بوم أيون ممتاز أجل الإصدار الليزري $2\mu m$ ، فهو يظهر الانتقال 5I_8 5I_7 المتميز بعصابة انبعاث عريضة ومقطع فعال للانبعاث كبير وكذا فترة حياة طويلة للمستوي المثار 5I_7 ، وعموما فإن إمكانية حصول انبعاث ليزري لنظام هولميوم عند $2\mu m$ أساسيتين، الأولى أن (اثارة) بصري Ho^{3+} بواسطة بصري سيليكاتي Yb^{3+} (طول $1.03 \mu m$) نبيّن أن هذه الطريقة غير فعّالة نظرا المقطع الفعّال للامتصاص الموافق لانتقال الهولميوم (انظر الشكل: 1.IV) : 5I_6 5I_8 (طول $1.11 \sim$ μm) وبالإضافة إلى هذا، وبالأخذ الاعتبار مصادر الضخ، فإن الليزر الثنائية (laser diodes LD) المتوفرة تجاريا $AlGaAs$ (800 nm) و $InGaAs$ (980 nm) يُمكن أن نستعمل نظرا لكون أن Ho^{3+} عصابات امتصاص هذه الأطوال الموجية، وكبدل لهذا، فإن مقارنة افتُرحت وهي التطعيم الثنائي Ho^{3+} أيونات التوليم Tm^{3+} أو أيونات اليوتربيوم Yb^{3+} (أو بهما : التطعيم) أجل الحصول امتصاص فعّالة وتحويل الطاقة الممتصة بواسطة أحد أو الأيونين إلى أيون الهولميوم، وبالمقارنة Tm^{3+} فإن Yb^{3+} يُظهر إيجابيات واضحة: امتصاص كبيرة الفعّال للامتصاص حول 980 nm بواسطة الديود الليزري التجاري المتوفر $InGaAs$ وعلاوة هذا، مخظط طاقتي مكوّن : مستوى مثار $(^2F_{5/2})$ يتواجد $10\ 000\ cm^{-1}$ أعلى المستوى الأساسي $(^2F_{7/2})$ أن الانتقالات غير الإشعاعية [21].



الشكل 1.IV : طيف الامتصاص زجاج: مطعم Ho^{3+} فقط (المنحنى السفلي)
رئائي التطعيم Yb^{3+}/Ho^{3+} (المنحنى العلوي)[21].

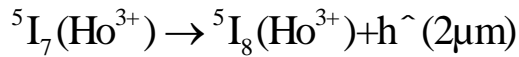
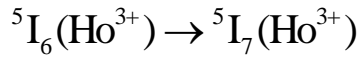
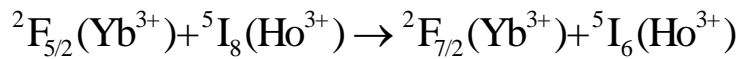
الآلية التي بها الطاقة Yb^{3+} إلى Ho^{3+} كالتالي (انظر الشكل: 2.IV): أولاً أيونات Yb^{3+} في

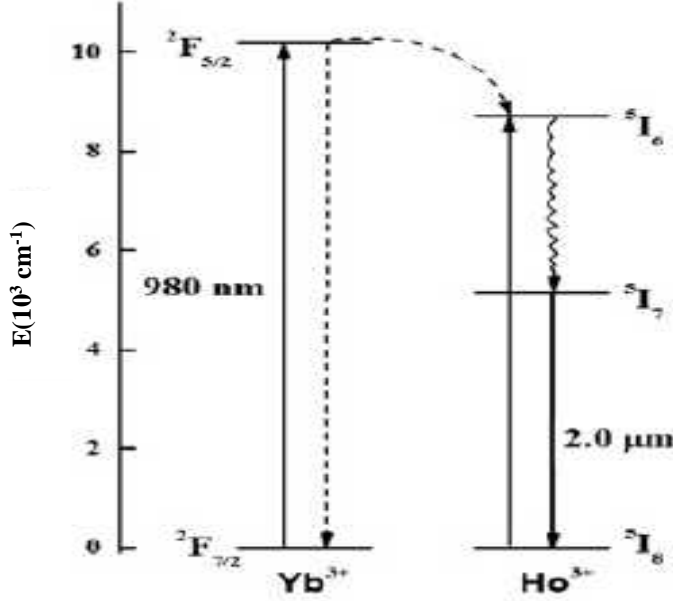
المستوى $^2F_{7/2}$ إثارتها إلى المستوى $^5F_{5/2}$ تتعرض لإشعاع 980 nm ديود ليزري مسلط المادة

التطعيم Yb^{3+}/Ho^{3+} الطاقة إلى أيونات Ho^{3+} التي الحالة الأساسية 5I_8 إلى الحالة

المثارة 5I_6 ويفعل انبعاثات غير إشعاعية فإن الأيونات في المستوى 5I_6 تنزل إلى المستوى 5I_7 وفي الأخير يحدث الانبعاث

المرافق للانتقال $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ العملية كالتالي:





الشكل 2.IV : مخطط الطاقة أيونات Yb^{3+} وأيونات Ho^{3+} [21].

3.IV طيف الامتصاص

الممكن حساب المقاطع الفعالة امتصاص أطوال مختلفة قياس الامتصاص و

تسجيل أطراف الامتصاص باستخدام مطياف مزدوج الحزمة (spectrophotomètre à faisceaux

doublets الضوء الأبيض خلال اللون الطول الموجي ثم

إلى الشدة : حزمة مرجعية موافقة لـ $I_0(\lambda)$ و خلال $I(\lambda)$ شدة ، والطيف يسجل

على سلم الكثافة الضوئية DO [6] :

$$(1.IV) \quad DO = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right)$$

شدة الضوء I تتعلق λ الامتصاص والسمك المحتاز من العينة dl :

$$(2.IV) \quad I = I_0 \exp(-r.l) \Leftrightarrow \frac{dI}{I} = -r \cdot dl$$

الامتصاص ، بـ cm^{-1} نعر عنه بدلالة () الكثافة الـ وفقاً للعلاقة التالية:

$$(3.IV) \quad r = \frac{\ln 10}{l} \cdot \dots (\{)$$

ونستنتج المقاطع الفعالة للامتصاص

$$(4.IV) \quad t_a(\{) = \frac{r(\{)}{N} = \frac{\dots(\{) \cdot \ln 10}{N \cdot l}$$

N هو تركيز الذرات المسؤولة عن الامتصاص.

4.IV. تذكر بنظرية جود-أوفلت – Judd – Ofelt

في عام 1962، قدم جود و أوفلت نظرية التي بالخصائص الإشعاعية بين مستويات الطاقة للأيونات الترابية

النادرة

وخاصة أنها تمكننا من تحديد الوسائط الفيزيائية مثل احتمال الانتقال الإشعاعي بين مستويين لطاقة أو مدة حياة الحالة

المثارة وتعتمد هذه النظرية على دراسة عصابات الامتصاص للأيون الترابي النادر امن اجل تحديد قوى الاهتزاز للانتقالات

من المستوي الأساسي هذه القوة تميز كما يدل اسمها على الانتقال بين مستويين

الامتصاص [6].

1.4.IV. حساب مدة حياة الإشعاعات باستعمال نظرية جود-أوفلت – Judd – Ofelt

جاءت هذه النظرية لحساب احتمال الانبعاثات الإشعاعية في ثنائي القطب الكهربائي $A_{JJ'}$ بين الحالتين $|J\rangle$ و $|J'\rangle$ كما أنه $4f^n$ في تحديد مدة حياة الإشعاع J'_{rad} و $|J'\rangle$ ونسبة التفرع J' [23].

أيضا حساب المقاطع الفعالة للانبعاث المحرض t_e و الامتصاص t_a .

2.4.IV. قوى الانتقال و قوى الاهتزاز

قوة الانتقال بين مركبين لستارك، تعرف بأنها عنصر مؤثر مصفوفة مربعة المسؤولة عن الانتقال في ثنائي القطب (DE) أو ثنائي القطب المغناطيسي (DM) [24]:

$$(5.IV) \quad S_{ed}(J, J') = |\langle J | DE | J' \rangle|^2$$

$$(6.IV) \quad S_{md}(J, J') = |\langle J | DM | J' \rangle|^2$$

قوة الانتقال مجموع قوى الانتقال مستويات ستارك:

$$(7.IV) \quad S_{ed,md}(J, J') = \sum S_{ed,md}(J, J')$$

وتعرف قوى الانتقال بـ:

$$(8.IV) \quad f(J, J') = \frac{8f^2 mc}{3h(2J+1)n^2 \tilde{\lambda}} [t_{ed} S_{ed}(J, J') + t_{md} S_{md}(J, J')]$$

$t_{md} = n^3$ و $t_{ed} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ هي تصحيحات للحقل الخلي لجميع الأيونات الأتربة النادرة.

m كتلة الإلكترون c سرعة الضوء في الفراغ n قرينة انكسار الوسط h متوسط الطول الموجي $\tilde{\lambda}$ للانتقال

قيم قوى الانتقال S_{md} وقوى الاهتزاز f_{md} في ثنائي القطب المغناطيسي لا تتعلق بالمادة المضيفة وإنما تعلق فقط بالايونات الترابية النادرة . يمكننا حساب هذه القيم باستخدام دراسات سابقة لنفس الايون الترابي النادر وقد تكون في مادة مضيفة مختلفة .

يمكن أن نعرف قوة الانتقال S_{md} التجريبية بالعلاقة التالية :

$$(9.IV) \quad S_{md} = \left(\frac{h^2}{4f mc} \right) |\langle J \| L + 2S \| J' \rangle|^2$$

$\langle J \| L + 2S \| J' \rangle$: عنصر المصفوفة $\bar{L} + 2\bar{S}$ و لا يتعلق إلا بالايون الترابي النادر و الانتقال من

$\langle J' | \leftarrow \langle J |$ وعليه فان :

$$\text{➤ } \underline{J=J'} : \quad (10.IV) \quad \begin{cases} |\langle J \| L + 2S \| J' \rangle| = g \hbar [J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}, \\ \text{où : } g = 1 + \left\{ \frac{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \right\}, \end{cases}$$

➤ J=J-1 :

$$(11.IV) \quad |\langle J \| L + 2S \| J-1 \rangle| = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)]}{4J} \right\}^{\frac{1}{2}},$$

➤ J=J+1 :

$$(12.IV) \quad |\langle J \| L + 2S \| J+1 \rangle| = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J-S)(S+L-J)]}{4(J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

وحسب نظرية جود- اوفلت يمكن أن نعرف قوى الانتقال بالعلاقة التالية :

$$(13.IV) \quad S_{ed}^{calc} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k |\langle J' \| U^{(k)} \| J \rangle|^2$$

Ω_k معاملات تتعلق بتأثير المادة المضيفة على احتمال الانتقالات الإشعاعية، وتعرف باسم وسائط جود- اوفلت

وأما تعبر المادة المضيفة البلورية، الموجات الإلكترونية، والفصل مستويات الطاقة، فهي تميز التركيبية مادة / عناصر الترابية النادرة، القيم $U^{(k)}$ هي قيم ثابتة ولا تتعلق بالمادة المضيفة هذه القيم تميز الانتقال $J \rightarrow J'$.

قوى الاهتزاز التحريبي f_{mes} وتحدد باستخدام طيف الامتصاص (معامل الامتصاص $r(\lambda)$ والطول الموجي λ).
من اجل كل الانتقالات من المستوى الأساسي يمكن كتابة المعادلة التالية :

$$(14.IV) \quad f_{mes} = \frac{m c^2}{f e^2 N} \int \frac{r(\lambda) d\lambda}{\lambda^2}$$

أيضا :

$$(15.IV) \quad f_{mes} = f_{ed}^{mes} + f_{md}^{mes}$$

:

$$(16.IV) \quad f_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{m c^2}{f e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{r(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - f_{md}^{mes}$$

و:

$$(17.IV) \quad S_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc(2J+1)}{8f^3 e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{r(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - S_{md}^{mes} \right]$$

تكون قوى الانتقال محصورة في المجال بين 10^{-8} و 10^{-6} في العناصر الترابية النادرة مع المادة المضيفة الصلبة [23].

معرفة وسائط جود اوفلت تسمح لنا بحساب احتمالية الانتقالات الإشعاعية من اجل الانتقال من الحالة الابتدائية J إلى الحالة النهائية J' والمعرفة بالعلاقة التالية:

$$(18.IV) \quad A_{rad}(J, J') = \frac{64f^4}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] S_{ed}$$

نسبة التفرع s من اجل كل انتقال $J \rightarrow J'$ تحسب بالعلاقة التالية :

$$(19.IV) \quad s = \frac{A_{rad}(J, J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')}$$

وأخيرا فمن الممكن حساب مدة حياة الإشعاع \dagger_{rad} في الحالة المثارة J' .

$$(20.IV) \quad \dagger_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')}$$

المقطع الفعال التكاملي للانبعاث, يستعمل هذا المقدار بشكل خاص من اجل تحديد إمكانية حدوث مفعول الليزر في الزجاج ويعطى بالعلاقة التالية [25] :

$$(21.IV) \quad \Sigma = \frac{\}^2}{8f cn^2} A_{rad}(J, J')$$

عندما تكون قيمة المقطع التكاملي للانبعاث قريبة أو اكبر من 10^{-20} هناك إمكانية حدوث مفعول الليزر .

جودة التعديل تقيم مدا صحة هذه الوسائط, وتميز بالقيمة RMS (the root-mean-square) المعطاة بالعلاقة التالية :

$$(22.IV) \quad RMS = \sqrt{\frac{\sum (f_{calc} - f_{mes})^2}{q - p}}$$

q هو عدد العصابات الطيفية المحللة , P عدد المجاهيل .

استخدمنا في هذا العمل برنامج "JO" والمنجز لغة الفورتران FORTRAN هذا البرنامج يستند على نظرية جود - اوفلت, ويسمح لنا بحساب قيم k و مختلف الوسائط الطيفية للمادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة, احتمالية الانتقال الإشعاعي نسب التفرع ومدة حياة الإشعاع و المقاطع الفعالة للانبعاث الخرض [26] .

5.IV. مختلف مراحل الحساب

$$; f_{ed} = \begin{pmatrix} f_{ed1} \\ \cdot \\ \cdot \\ f_{edi} \\ \cdot \\ \cdot \\ f_{edq} \end{pmatrix} ; \Omega = \begin{pmatrix} \Omega_2 \\ \Omega_4 \\ \Omega_6 \end{pmatrix} S_{ed} = \begin{pmatrix} S_{ed1} \\ \cdot \\ \cdot \\ S_{edi} \\ \cdot \\ \cdot \\ S_{edq} \end{pmatrix} : A = \begin{pmatrix} \langle \|U^{(2)}\|_1 \rangle^2 & \langle \|U^{(4)}\|_1 \rangle^2 & \langle \|U^{(6)}\|_1 \rangle^2 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \langle \|U^{(2)}\|_i \rangle^2 & \langle \|U^{(4)}\|_i \rangle^2 & \langle \|U^{(6)}\|_i \rangle^2 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \langle \|U^{(2)}\|_q \rangle^2 & \langle \|U^{(4)}\|_q \rangle^2 & \langle \|U^{(6)}\|_q \rangle^2 \end{pmatrix} :$$

حيث : 1, ..., i, ..., q

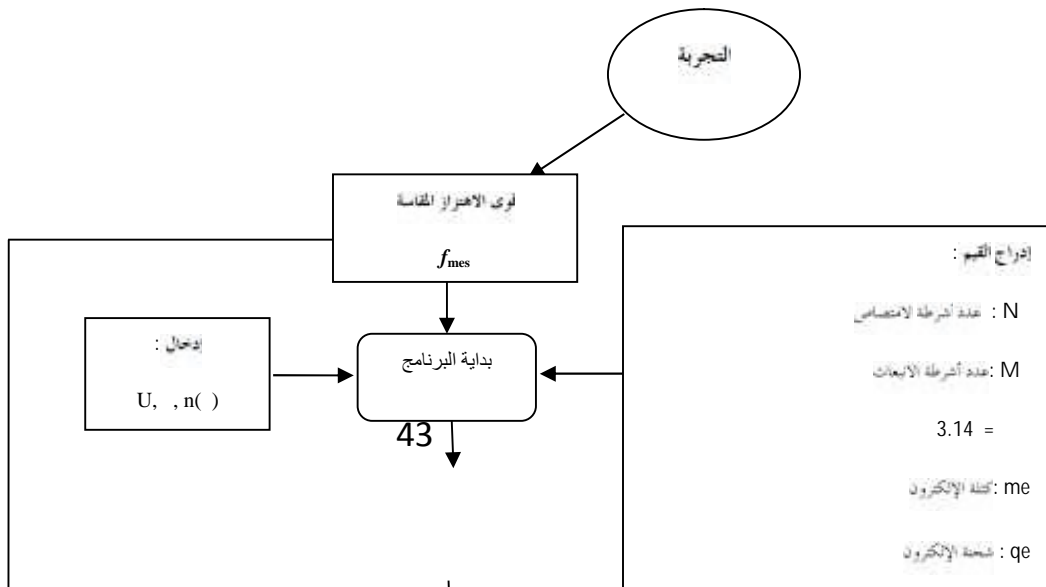
$$C = \begin{pmatrix} C_1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 & C_i & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_q \end{pmatrix} = ' \times \begin{pmatrix} \}^{-1}_1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 & \}^{-1}_i & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \}^{-1}_q \end{pmatrix} = ' \times C'$$

$$' = \frac{8f^2 mc(n^2 + 2)^2}{27hn(2J + 1)}$$

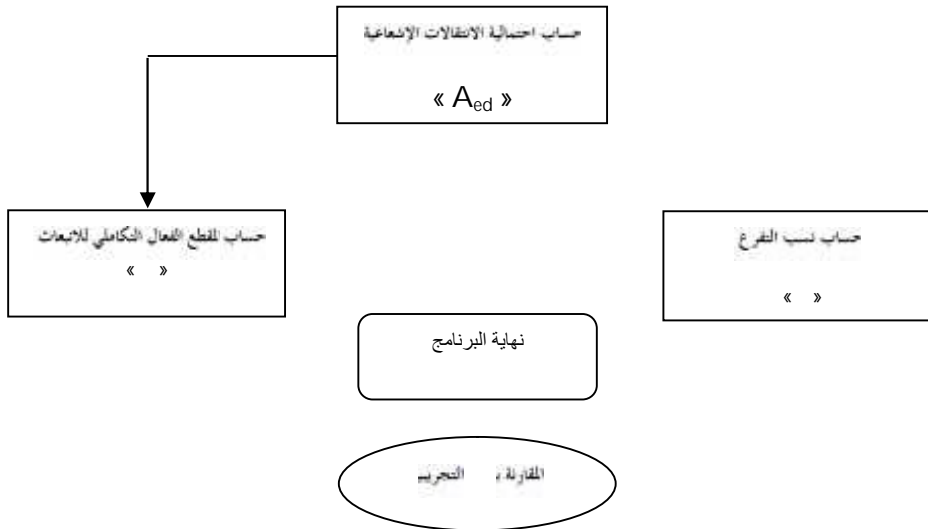
$$S_{ed} = A \times \Omega \quad \text{إذن:}$$

$$\Omega_S = (A^T A)^{-1} A^T S_{ed} \quad \text{قيم الوسائط } \Omega \text{ تعطى بالمعادلة التالية:}$$

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (f_{calc} - f_{mes})^2}{q - p}} \quad \text{وجود التعديل تساوي:}$$



حساب معلومة التحويل
« U^T »



6.IV. النتائج و المناقشة

• تركيبة الزجاج المدروس

زجاج فلوروفسفاتي ذو التركيبة التالية: $78.5NaPO_3 - 10SrF_2 - 10ZnF_2 - 1HoF_3 - 0.5YbF_3$ وسنرمز

يونات Ho^{+3}

له اختصار في الفقرات اللاحقة بالزجاج NPSZHY 1-0.5 هذا الزجاج

2,227x10²⁰ions/cm³ و أيونات Yb⁺³ 1.113 x10²⁰ ions/cm³ له قرينة انكسار
 n = 1.493 وكتلة حجمية = 2.820g /cm³ ... ودرجة حرارة الزجاجي Tg □ 247(C°) طول
 العينة المدروسة من هذا الزجاج L=0.549 cm .



الشكل.3.IV: يوضح عينة من الزجاج الفلوروفسفاتني NPSZHY 1-0.5 التطعيم Yb³⁺/Ho³⁺ .

الجدول . IV. 1: يوضح الكتلة المولية والمعامل المولي مركب NPSZHY 1-0.5 .

المعامل المولي (%100)	الكتلة المولية (g / cm ³)	الناتج
78,5	101,96	NaPO ₃
10	125,61	SrF ₂
10	103,405	ZnF ₂
1	221,924	HO ₃ F
0,5	230,034	YbF ₃

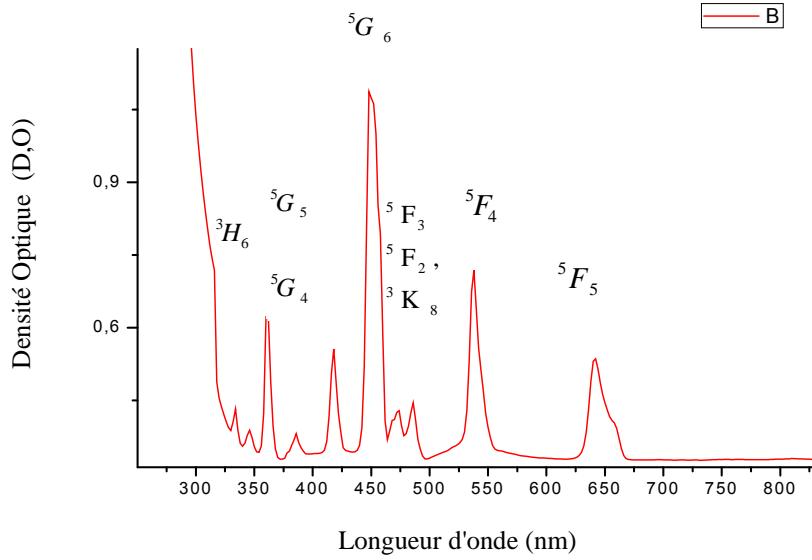
• طيف الامتصاص

طيف الامتصاص سجل عند درجة حرارة الغرفة بواسطة مطياف مزدوج الحزمة (Spectrophotomètre UV-

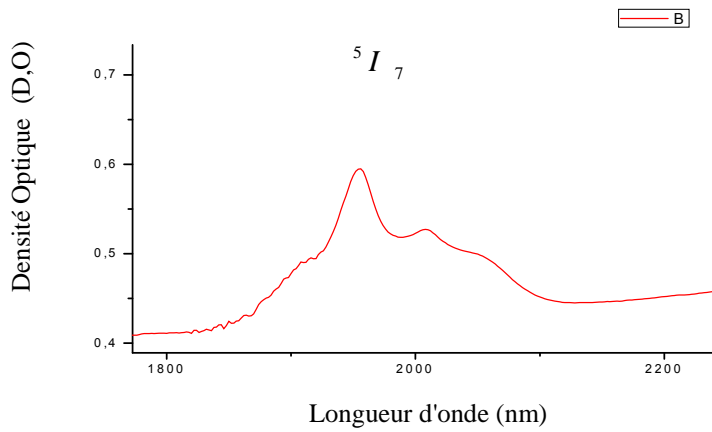
Vis Near IR CARY 5G brand) الذي يشتغل بين 3000-200 nm, المنحني المسجل يعطي تغير الكثافة

الضوئية (D,O) بدلالة الطول الموجي في مجال طيفي واسع انطلاقاً من UV (200nm) وصولاً إلى تحت الحمراء

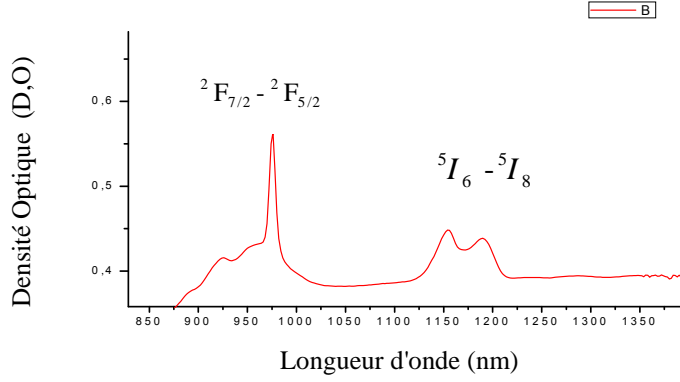
القريبة IR- broche (3000 nm), بدقة طيفية قدرها 2nm .



الشكل IV. 4: طيف الامتصاص يونات Ho^{+3} في الزجاج في المجال 800-300 nm .



الشكل IV. 5: طيف الامتصاص لايونات Ho^{+3} المجال 1800-2200 nm .



الشكل IV. 6: طيف الامتصاص لايونات Yb^{+3} وايونات Ho^{+3} في المجال 1350-900 nm .

من خلال الأشكال (4. IV), (5. IV), (6. IV) التي وضع طيف الامتصاص للايونات $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, 10

عصابات امتصاص , و انطلاقا من هذا الطيف يمكننا حساب معاملات الامتصاص وكذلك المقاطع الفعالة للامتصاص عند

مختلف أطوال الموجات , لكل انتقال و مدونة في الجدول التالي :

الجدول IV. 2 : الانتقالات ومعاملات الامتصاص المقاطع الفعالة للامتصاص في الزجاج-1 NPSZHY .

0.5

الانتقال $5I_8 \leftarrow$	الطول الموجي (cm)	معامل الامتصاص (cm^{-1})	المقاطع الفعالة للامتصاص ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)
$5I_7$	1956	2.4966	1.1210
$5I_6$	1154	1.8819	0.8450
$5F_5$	642	2.2486	1.0097
$5F_4$	538	3.0155	1.3541
$5F_3$	486	1.8676	0.8386
$5F_2, 3K_8$	474	1.7984	0.8075
$5G_6$	448	4.5597	2.0475
$5G_5$	418	2.3341	1.0480
$5G_4$	386	1.5998	0.7183
$3H_6$	360	2.6119	1.1728

• قوى الاهتزاز

من أجل الحصول على الخصائص الطيفية لأيونات Yb^{3+}/Ho^{3+} في الزجاج NPSZHY 1-0.5 , نظرية جود- اوفلت , إن عصابات الامتصاص المقاسة تكون مسيطرة عليها الانتقالات ثنائي القطب الكهربائي , في حين تكون مساهمة ثنائي القطب المغناطيسي ضعيفة لذا لا تؤخذ بعين الاعتبار [27] .

في البداية , نقوم بمكاملة كل عصابة من عصابات الامتصاص , ونحدد قوى الانتقال الموافقة لكل انتقال , قوى الانتقال ثنائي القطب الكهربائي المقاسة من أجل كل عصابة امتصاص معطاة في الجدول (3. IV) , RMS نوافق جيد بين القيم التجريبية و القيم المحسوبة لقوى الانتقال .

الجدول 3. IV: قوى الاهتزاز ($\times 10^{-6} cm^2$)

القيمة الحسابية	القيمة التجريبية	الانتقال $^5I_8 \leftarrow$
1,22603	2.39048	5I_7
0,917400	0.575414	5I_6
2,00826	1.89095	5F_5
2,40307	2.42596	5F_4
1,03544	0.449886	5F_3
0,643690	0.30583	$^5F_2, ^3K_8$
7,21335	6.94008	5G_6
1,36939	1.35654	5G_5
0,237000	0.415249	5G_4
1,31577	2.7119	3H_6
7.5593	جودة الضبط : RMS (10^{-7})	

• وسائط جود- اوفلت $\Omega_{2,4,6}$

خلال الجدول (4. IV) أن $\Omega_{2,4,6}$ تتغير تغير وبنية الزجاج المضيف وإنما تتغير أيضا أيونات Yb^{3+}/Ho^{3+} , يؤدي إلى عدم التوافق المقارنة مختلف الدراسات .

الجدول IV. 4: وسائط جود-اوف لبعض أنواع الزجاج $\Omega_{2,4,6} (\times 10^{-20} cm^2)$.

الزجاج	2	4	6	6/4	المرجع
NPSZHY 1-0.5	1.65	1.27	1.70	0.74	العمل الحالي
الفوسفاتي	3.33	3.01	0.61	4.93	[28]
ZABLA	1.90	2.09	1.56	1.34	[29]
فلوريد	1.86	1.90	1.32	1.43	[21]
جرمانيوم	3.30	1.14	0.17	6.70	[30]
وروفسفاتي	2.10	3.80	2.50	1.52	[29]

• الوسائط الطيفية Σ, S, \ddagger, A .

الجدول IV. 5: يعطي قيم A و $\ddagger S$ 5I_7 5I_8 في المركب NPSZHY 1-0.5 Ho^{3+}

ومقارنتها أنواع أخرى الزجاج

نوع الزجاج	$A_{rad} (s^{-1})$	(ms)	S (%)	المرجع
NPSZHY 1-0.5	54.03	18.5	100	العمل الحالي
الفوسفاتي	160.51	6.23	100	[30]
فليوروفسفاتي	73.54	13.60	100	[21]
السيليكاتي	71.64	13.96	100	[25] [31]

يعبر $\Sigma \times 10^{-20} m$ على مدى فاعلية حدوث الليزر في بعض أنواع الزجاج والجدول (6. IV)

هذه القيم.

الجدول 6.IV: قيم المقطع الفعال التكاملي للانبعاث عند الانتقال 5_8 في 5_7 في المركب NPSZHY 1-0.5 مقارنة مع مركبات أخرى.

نوع الزجاج	$\Sigma \times 10^{-20} m$	المرجع
NPSZHY 1-0.5	1.23	العمل الحالي
NPH1	1,39	[25] [31]
أليف بصري Al-Ge-Si	1.22	[31] [32]

الخصائص الطيفية لزجاج NPSZHY 1-0.5 تم تحديدها انطلاقاً من نموذج جود-أوف ، هذا النموذج مهم جداً من أجل تحديد مختلف الخصائص الفيزيائية التي تم قياسها سابقاً، وتتضمن قرينة الانكسار والكثافة وطيف الامتصاص ، الجدول (4. IV) تبين لنا أن وسائط جود أوفلت لها علاقة بتركيبية الزجاج أو المادة المضيفة لحد بعيد ويمكنها أن معلومات مهمة عن الأيون الذي تم إضافته لزجاج ، ك عدة دراسات حاولت ربط هذه الوسائط بالبنية المحلية لزجاج .

وبصفة عامة Ω_2 يعبر عن مدى تكافئية الربط بين الأيون الترابي مع الجوار الأقرب ، لقد لوحظ أن طبيعة الرابطة بين أيونات العناصر الترابية النادرة و ذرات المادة المضيفة تصبح تكافئية أكثر وأكثر كلما انتقلنا من الزجاج الفلوريوري (أيوني) إلى الزجاج الفوسفاتي (تكافئي) ، لايون Ho^{+3} في دراستنا هذه $\Omega_2 \approx 2 \times 10^{20}$ وه Ω_2 في الزجاج الفلوريوري (الأيوني) ، من جهة أخرى تتعلق كل من Ω_4 و Ω_6 بمدى صلابة المادة المضيفة مثل اللزوجة و ثابت العزل الكهربائي لهذه المواد، أيضاً لها علاقة بالانتقالات الاهتزازية لروابط بين أيونات الترابية النادرة وذرات الجوار ، اعتماداً على [33] Jacobs-weber شدة الانبعاث للأيونات الترابية النادرة يمكن أن Ω_4 و Ω_6 ، النسبة

(Ω_4/Ω_6) سمي معامل الجودة الطيفية, هذا المعامل مهم جدا مدى فعالية الانتقالات الليزرية في المادة المعطاة,

(Ω_4/Ω_6) معطاة في الجدول (4. IV) اعتماد على هذه القيم إن يكون هذا الزجاج وسطا ليزريه .

$\Sigma \leq 10^{-20}$ تعتبر مؤشر على حدوث مفعول الليزر لكن لا يمكن التحقق منه إلا .

7.IV

بمكنا طيف الامتصاص من الحساب المباشر لمعاملات الامتصاص, وضع نموذج جود-اوفلت لحساب احتمالات

الانتقال بين المستويات الطاقية للطبقة 4f لأيونات الترابية النادرة ثلاثية التآين المضافة للمواد الزجاجية, الوسائط 2

6 4 تميز الثنائية (المادة المضيفة-ايون التطعيم), هذه الوسائط تحسب انطلاقا من طيف الامتصاص بواسطة برنامج

نظرية جود-اوفلت, المسمى "JO", يمكن الاعتماد على هذا البرنامج في حساب الوسائط الطيفية

لزجاج المطعم, من خلال الوسائط الطيفية المنحصّل عليها للزجاج فليورو فوسفاتي ثنائي التطعيم Yb^{3+}/Ho^{3+} بمكنا القول

أن هذا الزجاج يمكن أن يستعمل كمادة ليزرية كما يمكن أن يقترح للاستخدام في التطبيقات الضوئية.

ملائمة عامة

العمل المنجز خلال هذه المذكرة مكنتنا في خطوة أولى من دراسة الزجاج بشكل عام وفهم مختلف المفاهيم حول هذا الموضوع، فلقد رأينا أن الزجاج، الذي يُظهر عدداً غير محدود من إمكانيات التركيب، يمتلك خصائص متنوعة جداً الأمر الذي يجعله يدخل في تطبيقات متنوعة في العديد من المجالات.

في خطوة ثانية من هذا العمل، عالجنا مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة لكونها عناصر تلعب دوراً مهماً في تطبيقات الليزر والمضخمات الضوئية، هذه الأيونات تمتلك العديد من الانتقالات الضوئية في مجال واسع من أطوال الموجات انطلاقاً من ما فوق البنفسجي وصولاً إلى ما تحت الأحمر.

الدراسة الطيفية للزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة سمحت لنا بمعرفة أن الزجاج مرشح جيد لاستضافة هذه الأيونات النشطة، وهناك عدد كبير ومتنوع الأنظمة الزجاجية المطعمة بالعناصر الترابية النادرة في مختلف التطبيقات الصناعية، خصوصاً في مجال الاتصالات الضوئية.

تعيين الوسائط الطيفية للزجاج، والذي يمر عبر ربط معطيات تجريبية كطيف الامتصاص والكتلة الحجمية وقرينة الانكسار بنظرية جود - أوفلت، أن هذه الوسائط لها علاقة بتركيبية الزجاج لحد بعيد ويمكنها أن تعطينا معلومات مهمة عن الأيون الذي تم إضافته للزجاج، بالنسبة لأيون Ho^{+3} في دراستنا هذه وجدنا أن $\Omega_2 = 2 \times 10^{20} cm^2$ وهي قيمة قريبة من Ω_2 في الزجاج الفلوري (الأيوني)، أما Ω_4 و Ω_6 تمدى صلابة المادة المضيفة، اعتماداً على نظرية

Jacobs-weber شدة الانبعاث للأيونات الترابية النادرة يمكن أن تميزها بماتين القيمتين Ω_4 و Ω_6 ، أما النسبة $(\Omega_4/\Omega_6 = 0.74 \times 10^{20})$ تسمى معامل الجودة الطيفية، هذا المعامل يعبر عن شدة الانبعاث لأيونات العناصر الترابية النادرة وهو مهم جداً للتنبؤ بمدى فعالية الانتقالات الليزرية في المادة المعطاة، بحساب المقطع الفعال التكاملي للانبعاث وكانت

قيمته تساوي $\Sigma = 1.23 \times 10^{-20} m$ ، وهو يحدوث مفعول الليزر لكن لا يمكن التحقق من هذا إ

وبالاعتماد على هذه القيم تبين أن هذا الزجاج يمتلك خصائص طيفية تسمح له بأن يكون مرشحاً جيداً لتطبيقات الليزر
والمضخمات الضوئية.

قائمة المراجع

قائمة المراجع

قائمة المراجع

- [1] الأستاذ غوقالي مبروك و بن حميدة سفيان " كتاب مدخل إلي فيزياء الحالة الصلبة" الجزء الأول، مطبعة مزوار الجزائر.
- [2] Glasses for photonics ,masayuki yamane and yoshiyuki asahara. ,Cambridge Universite' Press,2004.
- [3] Marie-Laure Anne , " Guides d'ondes en verres de chalcogenures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques" , L'université de Rennes 1,2007.
- [4] أ.د. شهاب احمد زيدان الجبوري "علم السيراميك و الزجاج "Ceramic Glass Science" قسم العلوم التطبيقية الجامعة التكنولوجية-3.y.edu.iq/appsciences/material/Lecture_material/thrid_class/seramic.pdf
- [5] غوقالي مبروك " نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي " مذكرة ماجستير جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2005 .
- [6] Bentouila Omar, "Etude de l'effet des terres rares Applications: laser et amplificateurs optique", Mémoire de magistère, Ouargla, Algérie, (2005).
- [7] Beggas Azzeddine, " Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares: Application Amplificateur Optique", Mémoire de magistère, Centre Universitaire d.El-oued ,Algérie, (2010).
- [8] Virginie Moizan, "Étude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures", thèse de doctorat, Université Rennes I, 2008.
- [9] Alombert-Goget , " Spectroscopies et modélisation de verres de silice dopés d'ions de terre rare - influence du co-dopage" ,thèse de doctorat, 2007.
- [10] Guedda el Habib, "Contribution à l'étude des structures atomiques et processusélémentaires dans les plasmas : Applications aux hydrogénoïdes et aux héliumoïdes", thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba,2006.
- [11] J. tennyson, Astronomical Spectroscopy, Imperial College Press London ,2005.
- [12] Yoann JESTIN ، "Verres fluorés à base de fluorindate et fluorogallate pour l'amplification optique : fibres à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare". these de doctorat. 2002.

- [13] محمد الكوسا كتاب "فيزياء الليزر وتطبيقاته" جامعة دمشق كلية العلوم 2005-2006 .
- [14] Hervé Haquin , " Verres et guides d'onde de fluorozirconates dopés Er³⁺ ou tm³⁺ applications a l'amplification optique" These de Doctorat, 2003.
- [15] Marc Le Flohic, Contribution à l'étude et à la réalisation des lasers à fibre dopée aux ions de terres rares, Thèse Doctorat, université de Rennes 1, (1991).
- [16] Tomas Wächtler, Conception of an integrated optical waveguide amplifier, Project report, Technische Universität Chemnitz, (2002).
- [17] Philippe Roy codirigée par Sébastien Février, " Etude de fibres actives combinant large coeur et fort niveau de dopage pour l'emission unimodale" L'universite de Limoges, 2009.
- [18] Viorel Balan, "Verres chalogénures pour l'optique intégrée ", Thèse de Doctorat, université Sciences et Techniques du Languedoc-Montpellier II, (2003).
- [19] Laetitia Petit, "Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé", Thèse de Doctorat, Université du Bordeaux I, (2002).
- [20] صالح مصطفى الاتروشي و رياض وديع يوسف، "الليزر أسس و استخدامات"، الطبعة الأولى 1426هـ-2008م، دار دجلة عمان.
- [21] Ying Tian, Liyan Zhang, Suya Feng, Rongrong Xu , Lili Hu , Junjie Zhang, " 2~m Emission of Ho⁺³-doped fluorophosphate glass sensitized by Yb⁺³ ",Optical Materials ,vol.32,pp 1508–1513,2010.
- [22] Tioua Belkheir, " Etude Spectroscopique des ions trivalents de terre rares dans les verres Sb₂O₃-M₂O", Mémoire de magistère, Centre Universitaire d'EL-oued 2010.
- [23] MAJDA hamzaoui,"Verres d'oxydes lourds a base de Sb₂O₃, exploration, caractérisation physico chimiques et application a l'amplification optique",Thèse Doctorat, Université Biskra, 2013.
- [24] Ion VASILIEF, "Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium: spectroscopie et amplification optique" Thèse Doctorat, L'université Claude Bernard - Lyon I, 2003.
- [25] O. bentouila, K. eddine aiadi, F. Rehoumab, M. poulain "Spectroscopic studies of rare earth-doped halogeno-phosphate glasses" Journal of optoelectronics and advanced materials ,2013.

[26] O. Bentouila, F. Rehouma and K.E. Aiadi, Determination of spectroscopic parameters of neodymium doped fluorophosphate glass, Proceedings of the 5th National Seminar on Laser and its Applications (SENALAP'09) – Poster B3, Pages219-225, Ouargla-Algeria, 16-17 December 2009.

[27] N. Sooraj Hussain, N. Ali, A.G. Dias, M.A. Lopes, J.D. Santos, S. Buddhudu, Thin Solid Films **515**, 318,2006.

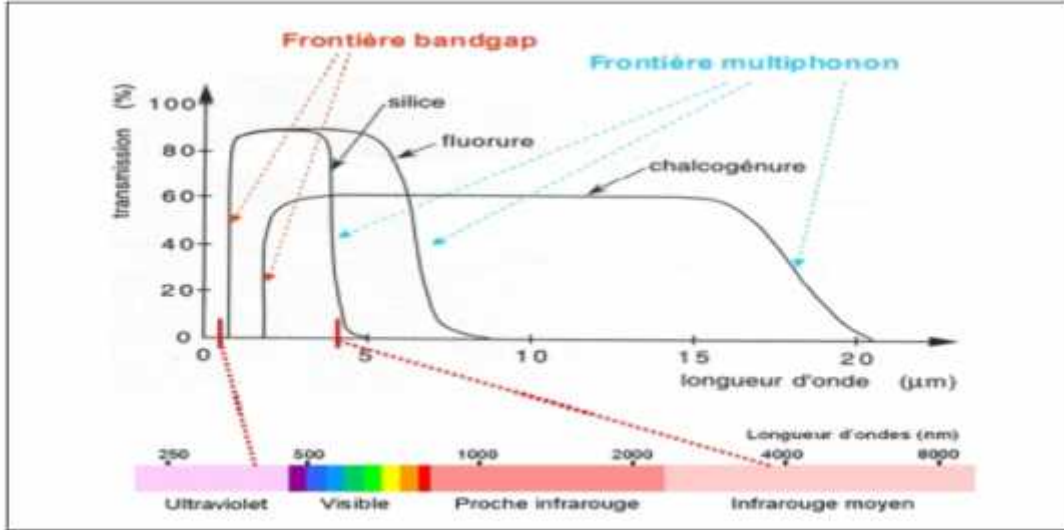
[28] Chengguo Ming , Feng Song , Jing Hou , Yin Yu , Gong Zhang , Hua Yu ,Tongqing Sun , Jianguo Tian," Single color upconversion emission in Ho⁺³/Yb⁺³ and Tm⁺³/Ho⁺³ doped P₂O₅-MgO₂-Sb₂O₃-MnO₂-AgO glasses",Optics Communications, vol.**284**,pp 3304–3307, 2011.

[29] T. Suhasini , B.C.Jamalaiah , T.Chengaiyah , J.SureshKumar , L.Rama Moorthy, "An investigation on visible luminescence of Ho⁺³ activated LBTAfglasses",Physica B vol .**407**,pp,523–527, 2012.

[30] Ming Li , Yanyan Guo , Gongxun Bai , Ying Tian , Lili Hu, Junjie Zhang, "~2 mm Luminescence and energy transfer characteristics in Tm⁺³/Ho⁺³ co-doped silicate glass",Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer,vol. **127**,pp, 70–77, 2013.

[31] Pramod R. Watekar, Seongmin Ju, Won-Taek Han," Optical properties of Ho-doped alumino–germano-silicaglass optical fiber",Journal of Non-Crystalline Solids ,vol.**354**, pp,1453–1459, 2008.

ماتق



الشكل يمثل مجال الشفافية لثلاث أنواع من عائلات الزجاج.

• طريقة حساب التركيز N

يمكن حساب تركيز الايونات الترابية النادرة بالعلاقة التالية:

$$N = \frac{[TR mol \%] \cdot d \cdot N_a}{M}$$

. d : الكثافة المقاسة لزجاج بـ $g \cdot cm^{-3}$

. M : الكتلة المولية لزجاج بـ $g \cdot mol^{-3}$

. N_a : عدد افوقادرو .

الملحق

SLJ	$S'L'J'$	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$	SLJ	$S'L'J'$	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$	
3I_6	$^3H_6(4)$	0.2335	0.1299	0.0019	3F_4	3S_2	0.0001	0.0167	0.0035	
	3G_4	0.0000	0.0388	0.0339		3F_5	0.2001	0.0919	0.0075	
	3G_6	0.0000	0.5257	0.0000		3I_4	0.0002	0.0237	0.2585	
	3G_8	1.5048	0.8315	0.1397		3I_5	0.0016	0.1327	0.4651	
	$^3K_8(2)$	0.0206	0.0307	0.1533		3I_6	0.0011	0.2576	0.1721	
	3F_2	0.0000	0.0000	0.2092		3I_7	0.0000	0.1960	0.0322	
	3F_3	0.0000	0.0000	0.3465		3I_8	0.0000	0.2421	0.7087	
	3F_4	0.0000	0.2421	0.7087		3S_2	3F_5	0.0000	0.0131	0.0058
	3F_6	0.0000	0.4241	0.5698			3I_4	0.0015	0.0325	0.0285
	3I_6	0.0086	0.0387	0.6916			3I_5	0.0000	0.0057	0.0932
	3I_7	0.0250	0.1348	1.5242			3I_6	0.0000	0.0248	0.1421
	3G_5	3F_1	0.0000	0.0070			0.0566	3I_7	0.0000	0.0000
3G_6		0.0568	0.2598	0.2500	3I_8		0.0000	0.0000	0.2091	
$^3K_8(2)$		0.0000	0.0081	0.0009	3F_3	3I_4	0.0001	0.0060	0.0040	
3F_2		0.0000	0.1494	0.0118		3I_5	0.0068	0.0279	0.1637	
3F_3		0.1868	0.1031	0.0331		3I_6	0.0112	0.1242	0.4960	
3F_4		0.2867	0.0236	0.1429		3I_7	0.0190	0.3318	0.4346	
3S_2		0.0000	0.1100	0.0006		3I_8	0.0000	0.4241	0.5698	
3F_5		0.3494	0.0385	0.1183		3I_4	3I_5	0.0313	0.1239	0.9120
3I_4		0.0000	0.0094	0.0421	3I_6		0.0023	0.0283	0.6638	
3I_5		0.0034	0.0662	0.0576	3I_7		0.0000	0.0033	0.1566	
3I_6		0.1329	0.1768	0.0791	3I_8		0.0000	0.0000	0.0078	
3I_7		0.5889	0.0273	0.1133	3I_5		3I_6	0.0437	0.1702	0.5750
3I_8	0.0000	0.5257	0.0000	3I_7			0.0028	0.0228	0.8872	
3F_3	3F_1	0.0969	0.0313	0.0957		3I_8	0.0000	0.0098	0.0939	
	3S_2	0.0070	0.0001	0.0000		3I_6	3I_7	0.0316	0.1330	0.9310
	3F_3	0.0397	0.0807	0.0846			3I_8	0.0086	0.0387	0.6916
	3I_4	0.0002	0.0982	0.3953			3I_7	3I_6	0.0250	0.1348
	3I_5	0.0000	0.2185	0.0179						
	3I_6	0.0000	0.0892	0.2167						
	3I_7	0.0000	0.2472	0.2275						
	3I_8	0.0000	0.0000	0.3465						

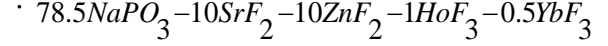
عناصر مربع مصفوفة الاختزال لايون Ho^{+3} في المركب NPSZHY 1-0.5

• بعض الثوابت الفيزيائية

$h = 6.626 \times 10^{-34} Js$	
$e = 4.8 \times 10^{-10} u.e.s$	الإلكترون
$K = 1.381 \times 10^{-23} JK^{-1}$	ثابت بولتزمان
$m_e = 9.1091 \times 10^{-31} Kg$	الإلكترون
$c = 2.998 \times 10^8 m s^{-1}$	سرعة الضوء في الفراغ

ملخص

هدف هذا العمل هو تعيين الوسائط الطيفية لزجاج فليورو فوسفاتي ثنائي التطعيم هولميوم/يتربيوم ذي التركيبة المولية :



من أجل هذا فإن دراسة طيفية مرتكزة على نظرية جود-أوفلت قد أُنجزت لتعيين هذه الوسائط، وأظهرت النتائج أن هذا الزجاج يمتلك خصائص طيفية تُضاهي خصائص أنظمة زجاجية أخرى مدروسة سابقا، وعلى ضوء هذه النتائج فإن هذا الزجاج يمكن أن يُستعمل في التطبيقات الضوئية الفعالة مثل الليزر والمضخمات الضوئية.

كلمات مفتاحية: زجاج ثنائي التطعيم، العناصر الترابية النادرة، فليورو فوسفات، هولميوم، اليتربيوم، نظرية جود-أوفلت، المقطع الفعال، معاملات جود-أوفلت

Abstract

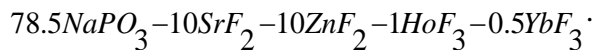
The aim of this work is the determination of spectroscopic parameters of a fluorophosphate glass co-doped holmium/ytterbium. The composition, in mol%, of this glass is: $78.5NaPO_3-10SrF_2-10ZnF_2-1HoF_3-0.5YbF_3$

For this subject, a spectroscopic study based on the theory of Judd-Ofelt was realized in order to determine these parameters. The results show that this glass a spectroscopic properties comparable to those of the other glass systems studied previously. On the base of these results, this glass can used in the optical active applications such as lasers and optical amplifier.

Key words: Codoped glass, Rare earth, Fluorophosphate, Holmium, Ytterbium, Theory of Judd-Ofelt, Cross section, The Judd-Ofelt parameters

Résumé:

Le but de ce travail est la détermination des paramètres spectroscopiques d'un verre fluorophosphate co-dopé Holmium/Ytterbium. La composition, en mole%, de ce verre est :



Pour cela, une étude spectroscopique basée sur la théorie de Judd-Ofelt a été réalisée afin de déterminer ces paramètres. Les résultats de cette étude montrent que ce verre possède des propriétés spectroscopiques comparables avec celles autres verres. A la base de ces résultats, ce verre peut être utilisé dans les applications optiques actives telles que les lasers et les amplificateurs optiques.

Mots clés: Verre co-dopé, Terre rare, Fluorophosphate, Holmium, Ytterbium, Théorie de Judd-Ofelt, Section efficace, Paramètres de Judd-Ofelt