الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

رقم الترتيب:...

رقم التسلسل:...

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاع وطاقة

من إعداد:

قواسم صفاء

عبد الستار عفاف

الموضوع

دراسة الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة وإستعماله كوسط فعّال لليزر

نوقشت يوم:23-09-2020

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رحومة فرحات	أستاذ التعليم العالي	رئيسا
بكار الضاوية	أستاذ مساعد -أ-	مناقشا
بقاص عز الدين	أستاذ محاضر-أ-	مؤطرا

الموسم الجامعي: 2020/2019

أنجز هذا العمل بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

إهداء

قرة عيني.. وطريقي إلى الجنة..

اللهم أعني على برهما وارزقني رضاهما، وأجزل لهما الخير والمغفرة يا كريم يا ودود

أمي وأبي

قال الشافعي:

ليس العلم ما حُفِظْ

وإنما العلم ما نَفَعْ

لنا ولكم

وعن قتادة:

لو كان أحد يكتفي من العلم بشيء،

لاكتفى موسى،

ولكنه قال:

{هَلْ أَتَّبِعُكَ عَلَى أَنْ تُعَلِّمَنِ مِمَّا عُلِّمْتَ رُشْدًا}

لكل طالب علم

الشكر والعرفان

قال رسول الله صلى الله عليه وسلّم: '' من لا يشكر الناس لا يشكر الله ''

رواه البخاري

فجزيل الشكر نهديك أستاذنا المشرف **"بقاص عز الدين".**

والشكر والتقدير للأساتذة المناقشين:

أ. د رحومة فرحات رئيسا

أ. بكار الضاوية مناقشا

ولكل الأساتذة

كما نتقدم بالشكر لأعضاء المخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

فهرس المحتويات

اهداء	I
الشكر والعرفان	II
فهرس المحتويات	III
قائمة الأشكال	V
قائمة الجداول	VI
قائمة الرموز	VII
المقدمة العامة	
المقدمة العامة	2
الفصل الأول: عموميات حول الزجاج	
1. نبذة حول الزجاج	3
- تاريخه واكتشافه	3
2. الزجاج	4
2-1. تعريفه	4
2-2. ظاهرة الانتقال الزجاجي	4
2-3. البنية البلورية للزجاج	5
- الأكاسيد المشكلة	5
- الأكاسيد المغيرة	5
- الأكاسيد الوسطية	6
2-4. بنيته	6
2-5. خواص الزجاج	6
- الخصائص الضوئية	6
- الخصائص الميكانيكية	7
- الخصائص الكهربائية	7
- الخصائص الحرارية	8
- الاستقرار الكيميائي	9
3. الزجاج الفوسفاتي	10
3-1. بنية الزجاج الفوسفاتي	10
3-2. خواص الزجاج الفوسفاتي	11
- ضوئيا	11
- كيميائيا	11
- حراريا	11
مراجع الفصل الأول	13
الفصل الثاني: مطيافية العناصر الترابية النادرة	
1 . لمحة تاريخية	16
2 . العناصر الترابية النادرة (التوزيع الإلكتروني):	16
3 . مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة	18

3-1. الرموز الطيفية	18
3-2. مستويات الطاقة للعناصر الترابية النادرة	19
3-3. آليات تفاعل أيونات العناصر الترابية النادرة مع الاشعاع	20
3-3-1. آليات اشعاعية	21
- الامتصاص	21
- الانبعاث التلقائي	21
- الانبعاث المحفز	22
3-3-2. آليات غير اشعاعية	23
3-4. الزجاج المطعم بالأيونات الترابية النادرة	24
3-5. التضخيم الضوئي	25
3-6. نظام ثلاثي المستويات	25
3-7. نظام رباعي المستويات	26
مراجع الفصل الثاني	28
الفصل الثالث: الزجاج الفوسفاتي المطعم بالذرات الترابية النادرة	
1 . المعتمدة في اختيار العناصر الترابية والزجاج	31
2 . ذوبانية أيونات العناصر الترابية	31
3 . التأثير على خصائص الاستضاءة	32
3-1. تركيز الإطفاء الذاتي	32
3-2. التفاعل مع الفونونات	32
3-3. تفاعلات أيون-أيون	33
3-4. تأثير OH^-	33
4 . الزجاج الفوسفاتي المطعم بالذرات الترابية النادرة	33
4-1. الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيون الايربيوم: Er^{3+}	33
- الخواص الطيفية لأيون الايربيوم: Er^{3+}	33
4-2. الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيون الإيتريبيوم: Yb^{3+}	38
- الخواص الطيفية لأيون الإيتريبيوم: Yb^{3+}	38
4-3. الزجاج الفوسفاتي ثنائي التطعيم ب $(Er^{3+}+Yb^{3+})$	38
4-4. الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيون النيوديميوم: Nd^{3+}	44
- الخواص الطيفية لأيون النيوديميوم: Nd^{3+}	44
مراجع الفصل الثالث	49
الخاتمة العامة	
الخاتمة العامة	55
الملحق	57

قائمة الأشكال

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
الشكل (I-1)	ظاهرة الانتقال الزجاجي	4
الشكل (I-2)	التركيبة البنيوية لشاردة الفوسفات (PO_4^{3-})	10
الشكل (I-3)	التركيبة البنيوية لخامس أوكسيد الفوسفور P_2O_5	11
الشكل (II-1)	الجدول الدوري للعناصر الكيميائية	17
الشكل (II-2)	طريقة التوزيع الالكتروني وترتيب المستويات الطاقوية	17
الشكل (II-3)	مستويات الطاقة لبعض من العناصر الترابية النادرة	20
الشكل (II-4)	مبدأ الامتصاص	21
الشكل (II-5)	مبدأ الانبعاث التلقائي	22
الشكل (II-6)	مبدأ الانبعاث المحفز	22
الشكل (II-7)	تضخيم الاشارة الضوئية	25
الشكل (II-8)	نظام ذو ثلاث مستويات للطاقة	25
الشكل (II-9)	نظام رباعي المستويات	26
الشكل (III-1)	مستويات الطاقة وكذا طيف الامتصاص والانبعاث لأيون الايربيوم	34
الشكل (III-2)	مستويات الطاقة وكذا طيف الامتصاص والانبعاث لأيون الإيتريبيوم	38
الشكل (III-3)	مستويات الطاقة لأيون الإيتريبيوم والإيربيوم وتحول الطاقة بينهما وكذا طيف الامتصاص والانبعاث	39
الشكل (III-4)	مستويات الطاقة وكذا طيف الامتصاص والانبعاث لأيون النيوديوم	44

قائمة الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
الجدول (III-1)	النتائج المحصل عليها لبعض أنواع الزجاج الفوسفاتي المطعمة بأيون الايربيوم	34
الجدول (III-2)	النتائج المحصل عليها لبعض أنواع الزجاج الفوسفاتي المطعمة بأيون الايربيوم	35
الجدول (III-3)	النتائج المحصل عليها لبعض أنواع الزجاج الفوسفاتي المطعمة بأيون الايربيوم	36
الجدول (III-4)	مقاطع الامتصاص والانبعاث لأيوني الايربيوم الإيتريبيوم مع معدل الحياة للمستويات	37
الجدول (III-5)	النتائج المحصل عليها لبعض أنواع الزجاج الفوسفاتي ثنائية التطعيم ب $(Er^{3+}+Yb^{3+})$	39
الجدول (III-6)	الوسائط الطيفية للزجاج الفوسفاتي المطعم بالنيوديوم Nd	45
الجدول (III-7)	الوسائط الطيفية للزجاج الفوسفاتي المطعم بالنيوديوم Nd	47

قائمة الرموز

الرمز	دلالته	الوحدة
T_f	درجة حرارة التبلور (الانصهار)	K
T_g	درجة حرارة الانتقال الزجاجي	K
T_{g1}	درجة حرارة التبريد السريع	K
T_{g2}	درجة حرارة التبريد البطيء	K
N	قرينة الانكسار	/
C	سرعة الضوء في الفراغ	m/s
C_v	سرعة الضوء في الزجاج	m/s
$\boldsymbol{\lambda}$	طول موجة الضوء الوارد	m
D_v	معامل التشتت للزجاج	/
I	شدة الإضاءة النافذة	/
I_0	شدة الإضاءة الواردة	/
$\boldsymbol{\alpha}$	معامل الامتصاص	m^{-1}
x	سمك العينة	m
$\boldsymbol{\eta}$	معامل اللزوجة	P.s
$\boldsymbol{\tau}$	اجهاد القص	Pa
$\boldsymbol{\frac{d\gamma}{dt}}$	سرعة التشوه الزاوي	/
$\boldsymbol{\alpha}$	معامل التمدد الحراري الخطي	/
$\boldsymbol{\beta}$	معامل التمدد الحجمي	/
$\boldsymbol{\Delta l/l_0}$	الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي l_0	/
V	الحجم	m^3
$\boldsymbol{\Delta V}$	التغير في الحجم	m^3
Z	تكافؤ العنصر	/
A	نصف القطر الأيوني في العناصر المشكلة للزجاج	m
N	عدد الكم الرئيسي	/
L	عدد الكم الزاوي	/
M	عدد الكم المغناطيسي	/
S	عدد الكم المغزلي	/
L	العزم الزاوي المداري الكلي	/
S	العزم الزاوي اللفي الكلي	/
J	العزم الحركي الكلي	/
H	هاملتون التفاعل	/
$\boldsymbol{\psi}$	دالة الموجة المرتبطة بالذرة	/
E	طاقة السوية	/
H_{conf}	هاملتون التشكيل	/

H_{EL}	التفاعل الكولومي بين الالكترونات	/
H_{so}	التفاعل بين اللف الذاتي والعزم الزاوي المداري	/
$\boldsymbol{\lambda_i}$	معمل الارتباط (سبين-مدار)	/
Ze	شحنة النواة	/
W_{12}	احتمالية الاثارة في وحدة الزمن	/
B_{12}	معامل أينشتاين للامتصاص	$m^3.s^{-2}.J^{-1}$
$\boldsymbol{\rho}$	كثافة الطاقة في وحدة التواتر للشعاع الوارد	$j.s.m^{-3}$
A_{21}	معامل اينشتاين من اجل الانبعاث التلقائي	s^{-1}
$\boldsymbol{\tau_{rad}}$	مدة حياة الحالة المثارة	s
B_{21}	معامل أينشتاين من أجل الانبعاث المحرض	$m^3.s^{-2}.J^{-1}$
W_{21}	احتمالية الانبعاث المحرض في وحدة الزمن	/
P	عدد الفونونات	/
W_0	احتمال الانتقال عند 0^oK	/
$\boldsymbol{\Delta E}$	فرق الطاقة بين مستويات الانتقال	/
$\boldsymbol{n(v)}$	عدد بوز	/
KB	ثابت بولتزمان	/
$\boldsymbol{\tau_{obs}}$	مدة حياة الاستضاءة عند انعدام الاستضاءة	/
$\boldsymbol{p}$	تركيز التطعيم	/
$\boldsymbol{Q}$	تركيز الإطفاء الذاتي	/
$\boldsymbol{\tau}$	مدة حياة الحالة المثارة	ms
$\boldsymbol{\lambda_{ab}}$	الطول الموجي للامتصاص	m
$\boldsymbol{\lambda_{em}}$	الطول الموجي للانبعاث	m
$\boldsymbol{\sigma_{ab}}$	المقطع العرضي للامتصاص	m^2
$\boldsymbol{\sigma_{em}}$	المقطع العرضي للانبعاث	m^2

المقدمة العامة

المقدمة العامة

دأب الإنسان منذ وجوده على استعمال ما سخر الله له من مواد مختلفة وجدها على ظهر الأرض أو استخرجها من باطنها لأغراض شتى، حتى إذا ما مضت به مسيرة التقدم وتزايدت احتياجاته، أخذ يفحص من مواد لاستكناه طبيعتها ومعرفة أسرارها حتى يحصل على أقصى قدر من الاستفادة منها؛ ثم أتى حين من الزمن احتاج فيه الإنسان إلى مواد أخرى ذات خصائص لا تتوافر فيما تحت يديه من خامات طبيعية، فراح يبتكر ويصنِّع مواد "جديدة" تفي بالاحتياجات التي أملاها عليه التطور الطبيعي للمجتمعات، وقد أسهمت العلوم المختلفة في استنباط العديد من تلك المواد فظهرت إلى حيز الوجود: المواد الزجاجية والمواد الخزفية والمواد شبه الموصلة والمواد ذات الخصائص الضوئية والإلكترونية المتميزة وغيرها.

وسنتناول في هذا البحث ـ بإذن الله تعالى ـ بعض الجوانب التي تمس إنتاج ودراسة نماذج من بعض تلك المواد التي يصل مداها إلى عدة آلاف ولا يزال هذا العدد في تنام مستمر كل يوم، وبالأخص الجانب الضوئي(البصري) الذي يعتبر المواد الزجاجية أحد اهم أعمدة بناءه وتطويره ومن اساسيات بروزه في عالم التكنولوجيا، فيتمحور عملنا هذا على دراسة المادة الزجاجية أو الزجاج والتعرف عليه بصفة دقيقة والى اين وصل به التطور في عالم التكنولوجيا الضوئية.

إن هدف هذه المذكرة والتي هي تحت عنوان "دراسة الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيونات التراب النادرة واستعماله كوسط فعال لليزر"، هو تسليط الضوء على خصائص الزجاج الفوسفاتي وإبراز أهميته لتسخيره في تطوير المضخمات الضوئية والليزر وذلك عند تطعيمه بذرات التراب النادرة، فمن أجل ذلك قسمت هذه المذكرة إلى ثلاث فصول فكانت كالتالي:

- الفصل الأول: "عموميات حول الزجاج والزجاج الفوسفاتي بالأخص ".
- الفصل الثاني: " الدراسة الطيفية لأيونات العناصر الترابية النادرة".

أما الفصل الثالث فسيشمل جوهر الموضوع وهو:

- " الزجاج الفوسفاتي المطعم بأنواع من الذرات الترابية النادرة"

حيث يتم تقديم ملخص لمجمل واهم الأعمال التي أنجزت على الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيونات التراب النادرة والخصائص الضوئية الناتجة عن هذا التطعيم وإبراز أهم النتائج المحصل.

الفصل الأول

عموميات حول الزجاج

يخرج من رحم النار نقيا حتى حدود الطهارة...

قد يكون شفافا وقد يكون كامدًا...

ملونًا أو عديم اللون...

يكاد يكون شبيها بالذهب لجهة ديمومته ومناعته ضد

عوامل الزمن، ولكنه سريع العطب إذا مُسَّ بخشونة...

لا يسامح أي خطأ في التعامل معه، ولا يقبل بإصلاحه...

ومنذ الالف الثالث وحتى اليوم لايزال يتطور

ويضيف إلى استعمالاته العديدة، استعمالات جديدة...

استعمالات بدأت بالزينة ولم تنته بالتكنولوجيا المتطورة

فما هو الزجاج؟ وكيف تكون بنيته؟ وما هي خصائصه؟ وماهي أنواعه؟

1. نبذة عامة حول الزجاج

❖ تاريخه واكتشافه:

نظرا لاتساعه الكبير، لا يمكن الحديث عن تاريخ الزجاج بالتفصيل، لذا فإن هذا البحث يقتصر على بعض محطاته الكبرى فقط، وأولها تغرق في غياهب الماضي السحيق.

يرّجح علماء الآثار أن اكتشاف صناعة الزجاج تعود الى بلاد ما بين النهرين او الى الساحل السوري او الى مصر الفرعونية، وإن كانت أقدم قطع الزجاج التي وصلت إلينا، وهي عبارة عن حبيبات كروية استخدمت للزينة، وتعود الى منتصف الألف الثالث قبل الميلاد وقدُعثر عليها في مصر، فذلك يعود الى أن البيئة الطبيعية في مصر تسمح أكثر من غيرها بحفظ الزجاج في باطنها؛ ومن المرَّجح أيضا، أن اكتشاف الزجاج قد تم بالصدفة خلال صناعة الخزف، إذ يتكَّون الزجاج من الرمل المسمى السيليكا ومادة قلوية قد تكون البوتاس أو كربونات الصوديوم، ومن السهل جدا ان يقع خطأ خلال صناعة الخزف، إذ كانت التربة الصلصالية غنية بالسيليكا واختلطت بكربونات الصوديوم الموجودة بكثرة في رماد عديد من النباتات التي كانت تستخدم كوقود [1].

كان الزجاج القديم يفتقر الى الشفافية، وإن نجح الفينيقيون في تلوينه بألوان عديدة لصناعة التماثيل الصغيرة والحلي... ولكن الإغريق الذين عرفوا الزجاج أولا عن طريق التجار الفينيقيين استنادًا الى المؤرخ الروماني بلينوس، طَّوروا أشكال صناعته، بحيث تمكنوا من زيادة شفافيته بعض الشيء، إلا أن التطور الأكبر كان في القرن الأول قبل الميلاد وعلى الساحل السوري تحديدًا حيث اكتشفت طريقة النفخ التي صارت تسمح بصناعة أكواب وقوارير قليلة السماكة، كانت ميزتها الكبرى في قدرتها على حفظ السوائل من التسرب والتبخر... وبوصول المنتجات الجديدة الى الإمبراطورية الرومانية، أصبحت صناعة الزجاج صناعة عالمية... فما من مجتمع تعَّرف على المنتجات الزجاجية إلا وأقدم على اعتمادها، وأضاف إليها، وأوجد لها مجالات استعمال جديدة [1].

2. الزجاج

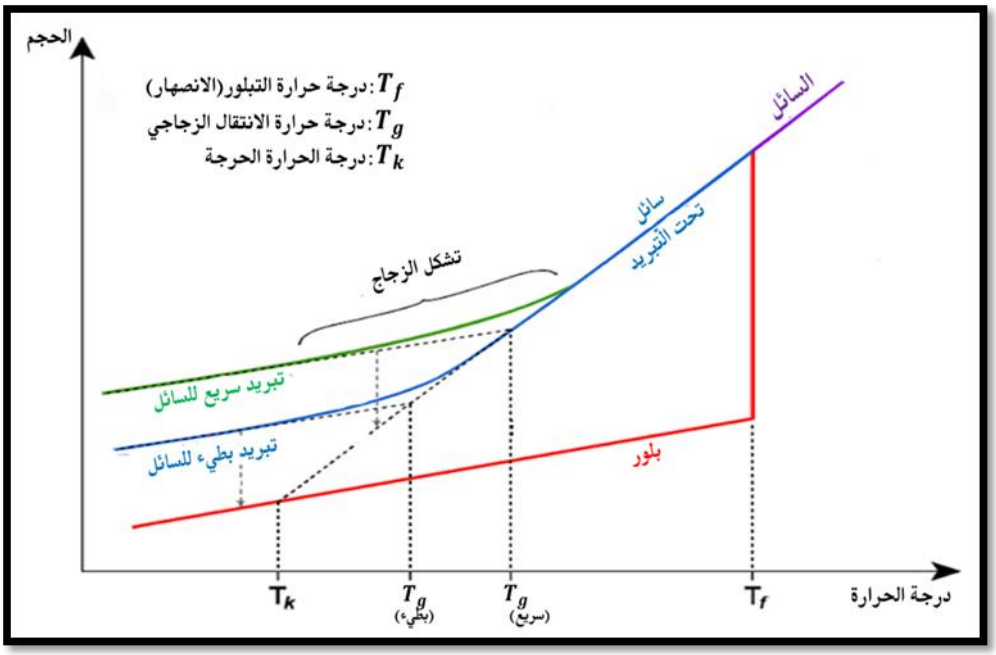
2-1. تعريفه

الزجاج هو مادة صلبة غير بلورية (أمورفية)، أي أنها لا تمتلك نمطا هندسيا دوريا على المدى البعيد، ينتج من التبريد السريع للسوائل الزجاجية المنصهرة [2] وتسمى الحالة الفيزيائية الموافقة بالحالة الزجاجية، كما يتميز الزجاج عن باقي المواد الصلبة اللامتبلورة بظاهرة الانتقال الزجاجي، كما يمكن الاعتماد على التعريف الذي اقترحه Zarzycki والذي ينص على أن: «الزجاج هو مادة صلبة غير متبلورة والتي تقدم ظاهرة الانتقال الزجاجي» [3].

2-2. ظاهرة الانتقال الزجاجي

هي الانتقال من الحالة السائلة الى الحالة السائلة اللزجة وذلك بتبريد السائل المنصهر ثم تزداد لزوجته تدريجيا إلى ان يتحول إلى مادة صلبة غير متبلورة (أي تشكل الزجاج) [3].

فعندما نقوم بتبريد السائل اللزج تبريدا سريعا ومتواصلا يحدث له تقلص في الحجم مع الانخفاض في درجة الحرارة حتى تصبح أقل من درجة حرارة الانصهار (T_f) وكلما انخفضت درجة الحرارة ارتفعت نسبة اللزوجة ويبدأ السائل في التصلب إلى أن يتحول إلى بلورة وبمواصلة عملية التبريد وانخفاض درجة الحرارة يثبت الحجم تقريبا، تسمى درجة الحرارة الموافقة للتحول من الحجم المتغير إلى الحجم الثابت تقريبا بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) [4].



الشكل (I-1): ظاهرة الانتقال الزجاجي [4].

من أهم ما يمكن ملاحظته أيضا من المنحنى (I-1) أنه في حالة إطالة فترة التبريد (أي تبريد بطيء) فيكون معدل فقدان الحرارة بطيء ولذلك يكون لدينا (T_{g2}) الموافقة للتبريد البطيء أقل من (T_{g1}) الموافقة للتبريد السريع، هذا يعني أن معدل التبريد له تأثير كبير على خواص الزجاج، فالزجاج الذي يبرد بسرعة أكبر تكون له (T_g) أعلى وبالتالي فله حجم مولي أكبر ونتيجة لذلك يكون أقل كثافة [5]،

أما الخط الثاني (اللون الاحمر) في المنحنى (I-1) فإنه يمثل المادة المنصهرة التي تتحول إلى بلور، حيث نلاحظ أن له درجة حرارة حرجة (T_f) ينتقل فيها مباشرة من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة [6،7].

للزجاج عدة أنواع تختلف باختلاف مكوناتها، وهناك ثلاث عائلات الكبرى للزجاج وهي الزجاج الأكسيدي (Oxydes)، الزجاج الهالوجيني (Halogénures) والزجاج الشالكوجيني(Chalcogénures) [8]، وإن الاهتمام الأكبر سيكون بدراسة الزجاج الأكسيدي، حيث يمثل هذا النوع أكبر عائلات الزجاج الصناعي [4]، كما سيكون التركيز الأدق في ذلك على الزجاج الفوسفاتي لأنه ركيزة هذا الفصل.

2-3. البنية البلورية للزجاج

منذ بداية القرن العشرين تم وضع العديد من الفرضيات التي تهدف لدراسة بنية الزجاج الذي شغل الكثير من العلماء، فكانت أهم الاقتراحات حول بنية الزجاج كالتالي [9]:

- ❖ في عام 1921، طور العالم (Lebdev) فرضيته التي كان مبدؤها أن الزجاج يتكون من مجموعة من المجالات الذرية الصغرى والمرتبة وتدعى بالبلورات.
- ❖ وفي عام 1932، وضع العالم زكريازان (Zachariazen) نظريته التي تدعى " نموذج الشبكة العشوائية " والتي تنص على عدم وجود مجالات ذرية مرتبة وإنما تعتمد بنية الزجاج على طبيعته ونسبة الاكاسيد المكونة له.
- ❖ في عام 1971 في مدينة (Leningrad) اتفق العلماء على اعتماد نموذج زكريازان (Zachariazen) الذي يقسم الاكاسيد الى ثلاث مجموعات وذلك حسب وظائفها داخل الشبكة [9].

➢ **الأكاسيد المشكلة:**

يكفي توفرها بمفردها لتشكل الزجاج، والأكثر استعمالا: السيليس (SiO_2)، البور(B_2O_3)، الفوسفات (P_2O_5)، الجرمانيوم (GeO_2)، الأر سينيك (As_2O_3) [9] ...، وتصنف إلى نوعين حسب بنيتها الفراغية [10]:

- أكاسيد ذات هندسة مستوية: (B_2O_3،As_2O_3 ، P_2O_3...)
- أكاسيد ذات هندسة فضائية: (SiO_2،GeO_2 ، P_2O_5 ...)

وتتميز هذه الأكاسيد بطاقة ربط كبيرة ودرجة انصهار عالية [10].

ولقد فرض Zachariazen في نموذجه أن الأكاسيد المشكلة للزجاج تخضع إلى مجموعة من القواعد وهي كالتالي [9]:

- ✓ لا يرتبط الأكسجين بأكثر من كاتيونين (أيونين موجبين).
- ✓ يجب أن يكون عدد الجوار الأقرب للكاتيون صغيرا.
- ✓ تشترك متعددات الوجوه برؤوسها فقط، ولا يمكن لها الاشتراك لا بأحرفها ولا بوجوهها.
- ✓ كل متعدد وجوه له على الأقل ثلاثة رؤوس مشتركة مع متعددات الوجوه الأخرى.

➢ **الأكاسيد المغيرة:**

هي أكاسيد لا يكفي توفرها بمفردها لتشكّل الزجاج، بل تضاف إلى التركيبة الأولية للزجاج لإطراء تغيير على بنيته البلورية وذلك قصد الحصول على خصائص فيزيوكيميائية معينة تؤدي لتحسين خصائص الزجاج [10].

ان الأكاسيد المغيرة الأكثر شيوعا هي: أكاسيد المعادن القلوية مثل Na_2O،K_2O ... أو أكاسيد المعادن القلوية الترابية مثل MgO،CaO [10]، وتتراوح نسبة دخولها في الزجاج ما بين (1.5-22) % [11].

- **الأكاسيد الوسطية:**

هي الأكاسيد التي يمكن أن تكون مشكِّلة أو مغيّرة وذلك حسب الزجاج الذي تضاف إليه ونسبها المضافة إلى تركيبة الزجاج والأكثر استعمالا: الألمنيوم (Al_2O_3)، الزنك (ZnO) [10] ... تتراوح نسبة دخولها في الزجاج بين (2-30) % [11]، تعمل هذه الاكاسيد على استقرار الشبكة الزجاجية وذلك بمنحها خاصية عدم التغير والذوبان [12].

2-4. بنيته

إن المواد الصلبة التي تتخذ ذراتها، أو جزيئاتها، توزيعا عشوائيا، حيثما يتسنى لها، عندما تتحول من الحالة المائعة (الغازية أو السائلة) إلى الحالة الصلبة توصف بالجوامد اللابلورية أيضا بأنها لا شكلية أو أمورفية، بمعنى أنها لا تتخذ شكلا مميزا، كما توصف بأنها زجاجية، لأن ترتيب ذرات الزجاج له ترتيب عشوائي أو ذا توزيع عشوائي؛ وعموما إذا لم تتح لذرات المادة فرصة ترتيب نفسها كما ينبغي، كأن تكبح حركيتها، فإنه يمكن أن تتكون مادة غير بلورية [13].

والخاصية المميزة لكل أنواع الزجاج هي أنها تتعرض لانخفاض مطرد في اللزوجة عند تسخينها (مطرد أي علاقة عكسية)، أي أنها تلين بالتدريج بدلا من الانصهار دفعة واحدة، كما هو الحال في المواد البلورية [13].

2-5. خواص الزجاج

2-5-1. الخصائص الضوئية:

- **قرينة الانكسار:**

المقدار الأساسي الذي يميز وسط شفاف من وجهة نظر ضوئية هو قرينة الانكسار [4].

تعرف قرينة انكسار مادة ما على أنها النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في هذه المادة، إذا في حالة الزجاج تعطى قرينة الانكسار بالعلاقة [4]:

$$n = \frac{c}{c_v} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (1-I)$$

حيث:

n : قرينة انكسار الزجاج.

c : سرعة انتشار الضوء في الفراغ.

c_v : سرعة انتشار الضوء في الزجاج.

في الفراغ تكون سرعة الضوء هي نفسها بغض النظر عن الطول الموجي، لكنها ليست نفسها في جميع الاوساط الأخرى، لذلك ترتبط قرينة الانكسار الوسط بطول موجة الضوء الوارد (λ)، هذا الارتباط يحمل اسم التشتت والزجاج يعتبر من الأوساط المشتتة (المبددة) للضوء؛ يمكن تعريف التشتت بالعلاقة التالية [4]:

$$D_v = \frac{dn}{d\lambda} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (2-I)$$

D_v : معامل التشتت للزجاج.

❖ **الشفافية:**

نافذة إرسال أو شفافية الزجاج مفهوم مرتبط بنفاذية الضوء للزجاج، فهو يمرر الأشعة الضوئية في مجالات محدودة من الطيف لكل نوع من أنواع الزجاج؛ شفافية الزجاج الشالكوجيني تنزاح إلى الأشعة الطويلة تحت الحمراء، حيث يتميز بعض التراكيب من الزجاج الشالكوجيني بشفافية إرسال قد تصل إلى أكثر من 20µm [14]. بينما بالنسبة للزجاج الفليوري فشفافيته محدودة في مجال أشعة تحت الحمراء الطويلة (من 12µm إلى 14µm) [14]، ومحدودية أقل للزجاج الأكسيدي (من 6µm إلى 8µm) [14].

عندما يكون الزجاج ممتصا لإشعاع معين، يتم تعريف معامل الامتصاص α بموجب قانون "بير -لامبرت" "Lambert" و " Bire ":

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (3-I)$$

حيث:

I وI_0 : هما شدتا الإضاءة النافذة والواردة على التوالي.

α: معامل الامتصاص المتعلق بطبيعة المادة.

x: طول العينة.

يستعمل زجاج الأكاسيد كثيرا في مجال تكنولوجيا البصريات، ذلك لتميزه بشفافية عالية للأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء القريبة [14].

2-5-2. الخصائص الميكانيكية:

❖ **الصلادة:**

هي قدرة مقاومة الزجاج لعوامل الخدش والاحتكاك، تختلف صلادة الزجاج باختلاف تركيبه حيث تقدر صلادة الزجاج بنسب الأكاسيد المكونة له [4].

❖ **المتانة:**

تختلف متانة الزجاج باختلاف تركيبه، فمثلا تزداد المتانة بزيادة نسبة الاكاسيد المشكلة، وتضعف بالتسخين الطويل [4].

2-5-3. الخصائص الكهربائية:

يعتبر الزجاج عازلا في درجات الحرارة العادية لكن يمكن للناقلية أن تزداد بارتفاع درجة الحرارة وبالتالي فإن الناقلية الكهربائية للزجاج تتعلق بدرجة الحرارة وكذلك بمكوناته، حيث يتولد التيار كهربائي في الزجاج من انتقال حاملات الشحنة (أيونات أو إلكترونات أو الفجوات الحرة) المتحررة من الذرات المعدنية والعناصر

الانتقالية المتواجدة في الزجاج كشوائب [4]، كما ان الرطوبة تزيد من قابلية التوصيل للتيار الكهربائي للزجاج [4].

4-5-2. الخصائص الحرارية:

❖ اللزوجة:

تعرف اللزوجة على أنها المقاومة للجريان المنتظم لنظام غير مضطرب حيث أن الزيادة في اللزوجة تقلل من حركة المائع (سرعة الجريان)، وبالتالي فهي مقدار يعبر عن مدى تماسك وصلادة الزجاج [15].
باعتبار أن الزجاج سائلا مثاليا أو نيوتينيا فإن معامل اللزوجة η يعطى بالعلاقة [15]:

$$\eta = {\tau}/{\frac{d\gamma}{dt}} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (4-I)$$

حيث:
η: معامل اللزوجة وحدته 'Pascal-Seconde (P.S) ' بالنسبة للزجاج عادة تستعمل الوحدة 'Poise (P)'
حيث: 1P=0.1 P.S.
τ : إجهاد القص ($N/m^2 = Pa$).
dγ/dt : سرعة التشوه الزاوي (سرعة القص).

❖ التمدد الحراري:

إن تسخين مادة معينة يؤدي إلى زيادة طاقتها الحرارية، وبالتالي زيادة سعة اهتزازاتها الذرية فإذا كانت قوى الربط بين الذرات لا توافقية فإن هذه الاهتزازات تؤدي إلى زيادة في طول الروابط الذرية ومنه زيادة في حجم العينة، تسمى هذه الظاهرة بظاهرة التمدد الحراري [5].

يميز التمدد الحراري للمادة بمعامل متوسط لزيادة الطول مع درجة الحرارة يسمى معامل التمدد الحراري الخطي (α) أو بمعامل متوسط لزيادة الحجم مع درجة الحرارة يسمى معامل التمدد الحجمي(β)، إذ يعرفان في مجال حراري معين.

معامل التمدد الحراري الطولي (الخطي) (α)يعطى بالعلاقة:

$$\alpha = \frac{1}{l_0}\frac{\Delta l}{\Delta T} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (5-I)$$

α : تمثل معامل التمدد الحراري الخطي.

ΔT : المجال الحراري المعتبر.

$\Delta l/l_0$: الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي l_0.
معامل التمدد الحراري الحجمي (β) يعطى بالعلاقة:

$$\beta = \frac{1}{\upsilon}\frac{\Delta \upsilon}{\Delta T} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (6-I)$$

$\Delta \upsilon$: التغير في حجم العينة.

تعطى علاقة معامل التمدد الحراري الحجمي β بدلالة α بالعلاقة التقريبية $\beta = 3\alpha$ [15].

عندما يكون معامل التمدد لمادة ما كبير فإن مقاومتها للصدم الحراري تزداد [15].

❖ **التوصيل الحراري:**

تمثل السرعة التي تنتشر بها الحرارة عبر مادة ما، وهي مرتبطة باهتزازات الذرات حول وضع توازنها [6].

إن البنية الأمورفية للزجاج تعيق سهولة انتشار اهتزازات الشبكة عند استقبال ذراتها للفونونات مما يجعل الزجاج ذو ناقلية حرارية ضعيفة، حيث نجد معدل سريان الحرارة في الزجاج أقل من بقية المعادن، أي مهما تغير تركيب الزجاج فإن التوصيل الحراري لن يتغير كثيرا [4].

2-5-5. الاستقرار الكيميائي:

الاستقرار الكيميائي هو قدرة الزجاج على مقاومة تأثير الأحماض وغيرها من العوامل الجوية الضارة والعوامل الكيميائية بشكل عام، وهذه الأخيرة كثيرا ما تؤثر كمحاليل حمضية أو ملحية (قاعدية) أو كغازات...الخ [10].

❖ **تأثير المحاليل الحمضية:**

يعتبر الزجاج من المواد الحساسة للمحاليل الحمضية المائية؛ إذ يتم الهجوم الكيميائي عليه بآلية التبادل الأيوني بين H^+ أو H_3O^+ المتواجدة بالحمض وأيونات الأكاسيد المغيرة المتواجدة به؛ يرتبط الهجوم الكيميائي على الزجاج بالطاقة اللازمة لاقتلاع أيون من فجوته الذرية داخل البنية الزجاجية من جهة وبالطاقة التي تحثه على الحركة فيها من جهة أخرى [10].

❖ **تأثير المحاليل الملحية:**

الزجاج حساس أيضا للمحاليل الملحية خاصة محاليل المعادن القلوية [10]، حيث يمكن أن يحدث الهجوم الكيميائي كذلك بالماء أو بخاره ويتم ذلك حسب إحدى الآليتين السابقتين، أي حالة المحلول الحمضي أو حالة المحاليل لقلوية، ذلك مرتبط بطبيعة الزجاج ودرجة الحرارة [10].

يزداد عدم الاستقرار الكيميائي عند رفع درجة الحرارة؛ كذلك ان تشكل الروابط لاجسرية ضعيفة الربط والتي لها حساسية كبيرة للهجوم الكيميائي خاصة بالأحماض المائية تُضّعف مقاومة الزجاج للهجوم الكيميائي [10].

3. الزجاج الفوسفاتي

ينقسم الليزر من حيث الوسط الفعال الى صلب وسائل وغازي، وقد كان السبق الأول في الأوساط الليزرية من حيث الاكتشاف هو الوسط الصلب ولكن كانت صعوبة تصنيعه لأحجام كبيرة تكمن في زيادة ثمن الوسط الفعال وتكنولوجيا التصنيع، مما جعل العلماء يتوجهون لتكنولوجيا أخرى يسهل تصنيعها في احجام كبيرة وهي تكنولوجيا الليزر الزجاجي.

يتركب الليزر الزجاجي من جسم زجاجي (مثل السيليكون والبورون والفوسفات وغيرها.....) يتم تطعيمه بذرات مادة فعالة تنطبق عليه شروط الانبعاث المحفز وقد صنف الزجاج الفوسفاتي من بين أفضل أنواع الزجاج المستخدم كمادة مكونة لليزر الزجاجي [15].

فما هي بنيته؟ وما هي خصائصه وميزاته؟

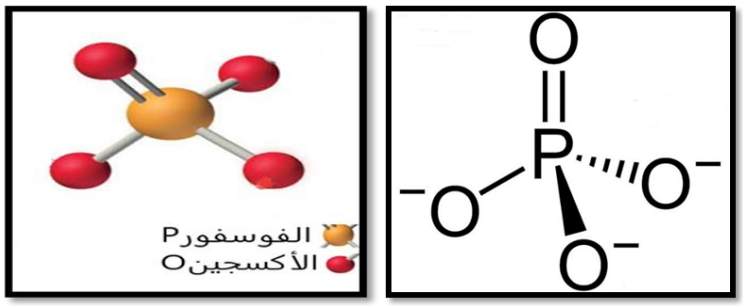
3-1. بنية الزجاج الفوسفاتي:

يتكون الزجاج الفوسفاتي من خامس أكسيد الفوسفور صيغته الكيميائية(P_2O_5) الذي يعتبر من الأكاسيد المشكلة للزجاج والمكون الرئيسي للزجاج الفوسفاتي وهو ذو بنية هندسية فضائية، يأخذ شكل متعدد وجوه رباعي(Tetrahedral) PO_4 [16]، حيث يرتبط الفوسفور (P) بأربع ذرات اوكسجين(O).

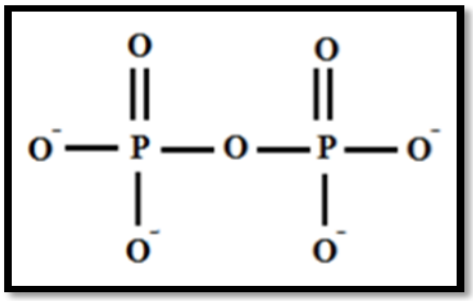
خصوصية الزجاج الفوسفاتي تتمثل أساسا في شحنة الفسفور الكبيرة (+5) بالنظر للعناصر الأخرى (Si^{4+},B^{3+},Ge^{4+}) التي تشكل أكاسيد قابلة للتحول الزجاجي؛ ففي رباعي الوجوه PO_4 من الاكسيد (P_2O_5) تؤدي الشحنة المرتفعة للفوسفور (+5) الى وجود الكترونات تحتل المدارات π تتوضع على احدى الروابط الأربعة فوسفور- أكسجين (P-O) مشكلة رابطة ثنائية (P=O)، وبالتالي لا يمكن وجود أكثر من ثلاث ذرات أكسجين جسرية في كل وحدة PO_4 ويحد بذلك تشابك رباعيات الوجوه الى ثلاثة فقط ولا يمكن الحصول على تشابك لأربعة رباعيات وجوه مثلما هو الحال في حالة الزجاج السيليكاتي [17].

الرابطة الثنائية تتميز بمسافة قصيرة أقل من1.45A° في مختلف أنواع (P_2O_5) في حين طول الرابطة الجسرية محصورة بين 1.45Aº و 1.65Aº [17]؛ ان رتبة طول الرابطة (P-O) تعطي الخواص المميزة للرابطة π، وكذلك دلالة على نوع الرابطة فالرابطة جسرية (رابطة طويلة) واللاجسرية (رابطة قصيرة)16].

رباعي الوجوه PO_4 تكون صيغته البسيطة من الشكل (PO_4^{3-}) وتدعى بشاردة الفوسفات [17]، ويتشكل أيون الفوسفات انطلاقا من ارتباط أيون الفوسفور مع الأكسجين؛ حيث يرتبط أيون الفوسفور (P^{5+}) بأربع أيونات اوكسجين(O^{2-}) مشكلا هرما مثلثي الوجه مكون من ثلاث روابط أحادية (P-O) ورابطة واحدة ثنائية (P=O) [18].



الشكل (I-2): التركيبة البنيوية لشاردة الفوسفات (PO_4^{3-}) [4].



الشكل (I-3): التركيبة البنيوية لخامس أوكسيد الفوسفور (P_2O_5) [18].

3-2. خواص الزجاج الفوسفاتي:

❖ ضوئياً:

يملك الزجاج الفوسفاتي خواص ضوئية وبصرية جيدة، إذ يعد الزجاج الفوسفاتي ضعيف التشتت ضوئيا وبشفافيته الجيدة للأشعة فوق البنفسجية، وبسبب امتلاكه لهاته الخاصية فقد تعددت استخداماته خاصة في المضيفات الليزرية [17]؛ وللتعرف مزيدا على خواصه البصرية والضوئية فإن الفصل الثالث سيشمل ذلك.

الحقل الكهرو ستاتيكي لذرة الفوسفورP هو الأكثر ارتفاعا

$$\frac{z}{a^2} = 2.16 * 10^{20} m^{-2} \dots \dots \dots (7 - I)$$

حيث:

z :تكافؤ العنصر.

a :نصف القطر الأيوني في العناصر المشكلة للزجاج.

مثل: الحقل الكهرو ستاتيكي لذرة السليسيوم$\frac{z}{a^2} = 1.54 * 10^{20} m^{-2}$ والحقل الكهرو ستاتيكي لذرة البورات $\frac{z}{a^2} = 1.39 * 10^{20} m^{-2}$ [3].

ان الحقل الكهرو ستاتيكي القوي للفوسفور يجعله أقل استقطابا من السيليس وبالتالي فان قرينة انكسار الزجاج الفوسفاتي هي اعلى من قرينة انكسار الزجاج السيليكاتي [19].

❖ كيميائياً:

يعتبر الزجاج الفوسفاتي رديء الاستقرار الكيميائي خصوصا في الماء [18]، فهو سريع الذوبان(الانحلال) في الماء [20]، ولغرض تحسين هذه الخاصية فان دراسات وأبحاث حديثة بينت ان إضافة بعض أكاسيد المعادن مثلFe_2O_3،Al_2O_3، ZnO ، MgO وNa_2O تؤدي إلى زيادة ملحوظة في استقراره الكيميائي ومقاومته للتآكل [21]، كما ان إضافة أكسيد الفلزات القلوية أو أكسيد الفلز ثنائي التكافؤ إلى الشبكة الزجاجية تعزز المتانة الكيميائية للزجاج الفوسفاتي [21].

❖ حرارياً:

يعتبر الزجاج الفوسفاتي رديء التوصيل حرارياً، وذا معامل تمدد حراري مرتفع [17]؛ ولكن من جهة أخرى فإن للأكاسيد المغيرة (المعدِّلات) للشبكة المشكلة للزجاج الفوسفاتي أو الأيونات المضافة المذكورة سابقا

والتي تم استخدامها قصد التحسين الكيميائي للزجاج الفوسفاتي قد تؤثر على خواصه الحرارية ويمكن أن تزيد من توصيله الحراري [18].

لقد صنف الزجاج الفوسفاتي من بين أفضل أنواع الزجاج المستخدم كمادة فعالة لليزر ذلك لمزاياه المتعددة وخواصه الجيدة من الشفافية ودرجة حرارة انصهار منخفضة نسبيا وكذلك درجة حرارة تحوله الزجاجي المنخفضة [10]، ولقابليته الكبيرة في اندماج الشوارد الترابية النادرة فقد جعلته من اهم المواد الفعالة التي تستخدم للتطبيقات التي تتطلب تضخيماً للضوء مثل الليزر والمضخمات الضوئية [15]، وللتعرف مزيدا على خواصه البصرية والضوئية فإن الفصل الثالث سيشمل ذلك.

تم في هذا الفصل التعرف على الزجاج (مميزاته، بنيته البلورية وأنواعه)، كما تم التعرف بصفة أدق على الزجاج الفوسفاتي وذلك بإبراز بعض خصائصه وبعض تطبيقاته العملية.

كما تجدر الإشارة أن استعمالات الزجاج الفوسفاتي وهو مطعم بالذرات الترابية النادرة أكثر مما هو نقي وذلك للمزايا الجديدة التي يكتسبها من هذا التطعيم.

سيتم في الفصل الموالي التعرف على ذرات العناصر الترابية النادرة وخصائصها الإشعاعية التي جعلتها أكثر الذرات المعتمدة في التطعيم.

مراجع الفصل الأول

المراجع العربية	
[1]	الدميني، م.، "الزجاج"، مجلة قافلة، العدد 2 المجلد62، (مارس-أبريل 2013)، ص (87-102).
[4]	بوزيان، عائشة وإيمان، "الدراسة الطيفية لزجاج هالوجيني- فوسفاتي ثنائي التطعيم"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر (2017).
[5]	بيلا آ-لينكيل، "الليزرات"، جامعة سان فرناندو، جامعة كاليفورنيا، ترجمة فاروق عبودي قصي، منشورات جامعة الموصل، العراق، (1984).
[10]	غوقالي، م.، "نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي تطبيق بيان قرينة الانكسار لموجه بصري مستو سطحي"، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، الجزائر(2005).
[11]	كاخيا، ط إ، "الكيمياء الصناعية الجزء الأول تكنولوجيا الصناعات الكيميائية اللاعضوية"، الطبعة السادسة، دمشق، سوريا، (2005)، [متوفر على: https://tarek.kakhia.org]
[13]	سليمان وباشا وغيره، محمد أمبن ومحمد فؤاد، "فيزياء الجوامد"، الطبعة الأولى، دار الفكر العربي، مصر، (2005).
[16]	يومبعي، م.، "نمذجة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج الأكسيدي "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمة لخضر، الوادي، الجزائر(2016).

المراجع الأجنبية	
[2]	M.S, Hasan, "Phosphate glass fibre reinforced composite for bone repair applications: investigation of interfacial integrity improvements via chemical treatments", PhD thesis, University of Nottingham, Britain, (2012).
[3]	J, Barton, et C, Guillemet, "Le verre science et technologie", Ed. E.D.P. Sciences, (2005).
[6]	A, Ayadi, "Technologie du verre", office des publication-universitaires, Alger, (2004).
[7]	W. David Kingery, H. K. Bowen, Donald R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd ed. (1976)
[8]	T, Belkhier, "Etude spectroscopique des ions trivalents de terre rares dans les verres Sb2O3-M2O", mémoire de magister, centre universitaire d'Eloued, Algérie, (2010).
[9]	A, Beggas, "Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares (Application Amplificateur Optique)'', mémoire de magister, centre universitaire d'Eloued, Algérie, (2010).
[12]	F, Rehouma, "Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate : Application a un procédé d'enterrage sélectif des

guides", thèse de doctorat, Institut National polytechnique de Grenoble, France, (1994).

[14] M, El Jouad, "Modélisation et Spectroscopie des vitrocéramiques fluorées dopés par des ions de terres rares pour applications en amplification dans l'infrarouge", thèse doctorat, université d'Angers, France, (2011).

[15] J.E, Shelby "Introduction to Glass Science and Technology", 2nd edition, New York state college of ceramics at Alfred university, (2005).

[17] El-Egili, K., Doweider, H., Moustafa, Y.M. and Abbas, I. (2003, 13, July), " Structure and some physical properties of PbO-P2O5 glasses", Article, physica B, 339, 237-245.

[18] L, Luciana Serio, "Effect of glass compositional variables on the structure and properties of phosphate glass/polyamide 11 hybrids", thesis of doctor, London South Bank University, (2016).

[19] F, Amir, "Atomic level structural studies of rare -earth doped Sodium phosphate glasses using high energy X-ray diffraction and complementary", Master of science, University of Minnesota, Duluth-USA, (2011).

[20] O. K. Deutschbein, C. C. Pautrat, I. M. Svirchevsky. Les verres phosphates, nouveaux matériaux laser. Revue de Physique Appliqué, 1967, 2 (1), pp.29-37.

[21] G., Sahaya, G., Baskran, L., Flower, D.R., Krishna, and N. veeraiah, "Structural role of In2O3 in PbO - P2O5 – As2O3 glass system by means of spectroscopic and dielectric studies", J. Alloy, vol. 431, (2007),303- 312.

الفصل الثاني

مطيافية العناصر الترابية النادرة

تنفرد العناصر الترابية النادرة (The Rare Earth Elements) بالعديد من الخصائص البصرية المهمة التي تؤهلها لأن تدخل في العديد من التطبيقات كعوامل محفزة، حيث تستخدم الأيونات الترابية النادرة كوسيلة نشطة في العديد من المواد المضيفة، ويعود ذلك للانتقالات الضوئية العديدة في مجالات شتى، هذه الخصائص البصرية لهذه العناصر تعتمد بشكل كبير على الحقل المحلي الذي يميز كل بنية وتكوين وسط مضيف [1].

فما هي إذن البنية الإلكترونية لهذه العناصر؟ وما هي مطيافيتها من رموز طيفية وقواعد انتقاء؟ وماهي المستويات الطاقية لها؟ وكيف تتفاعل هذه الأيونات مع الضوء؟

1. لمحة تاريخية:

تعود البدايات الأولى لاكتشاف العناصر الترابية إلى الربع الأخير من القرن الثامن عشر ميلادي وبالتحديد في سنة (1794) على يد أحد السويديين (Gadolin) الذي اكتشف مادتين استخلص منهما خليطا من الأكسيد وأطلق عليهما (Ytteria) و (Ceria) وكان ذلك من محجر ايتربي (Ytterby) بالقرب من استكهولم. في سنة 1900 تم إدراك أن هذه المركبات ليست عناصر ولكنها مركبات تتكون من أكاسيد فلزات خواصها الكيميائية متشابهة جدا يصعب فصلها كيميائيا، وبتحليل هذه الأكاسيد وجد أن أكسيد (Ceria) يحتوي على اكاسيد العناصر (La)، (Pr)، (Ce)، (Nd)، (Sm)، (Eu)، (Gd)، أما أكسيد (Ytteria) فوجد أنه يحتوي على اكاسيد العناصر (Sc)، (Y)، (Tb)، (Dy)، (Ho)، (Er)، (Tm)، (Yb) ويستثنى من هذه المجموعة عنصر (Pm) الذي لم يتم اكتشافه حتى عام (1947) عندما فصل من النفايات الناتجة عن تفتت اليورانيوم [2].

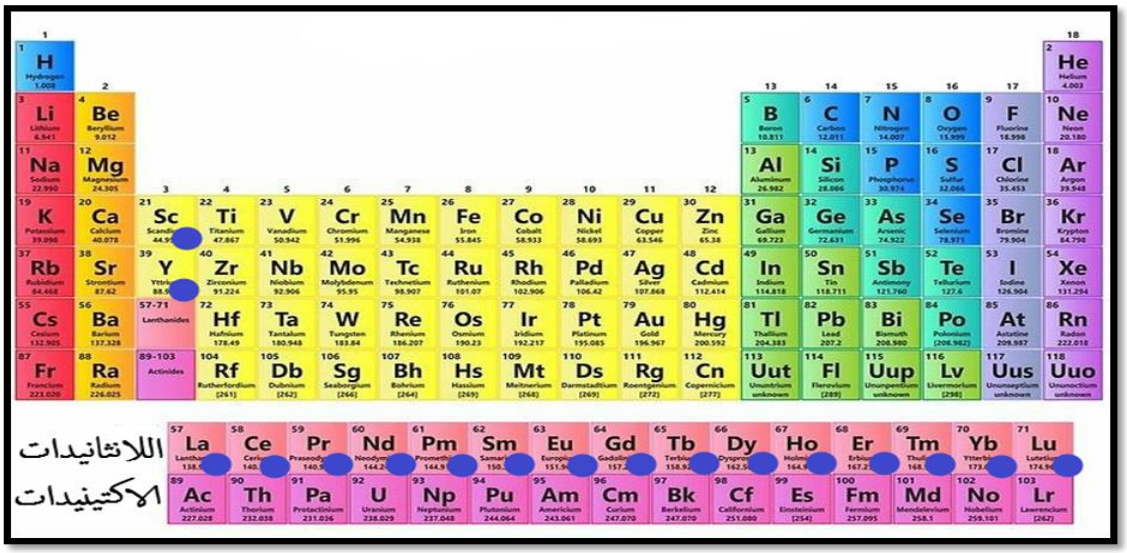
أطلق اسم العناصر الترابية النادرة على الأكاسيد أولا ثم بعد ذلك أطلق على العناصر نفسها، في بداية القرن العشرين اعتبرها علماء المطيافية على أنها العناصر التي تتميز بالملأ التدريجي للمدارين 4f و5f، ومن هذا التعريف فإنها تشمل سلسلتين [2]:

- السلسلة الأولى: اللانثانيدات (The Lanthanides) تبدأ من عنصر السيريوم (Z=58) وتنتهي بعنصر لوتيتيوم (Z=71).
- السلسلة الثانية: الاكتنيدات (The Actinides) تبدأ من عنصر التوريوم (Z=90) وتنتهي باللورونسيوم (Z=103).

الكيميائيون أضافوا اللانثانيد (La, Z=57) إلى السلسلة الأولى والاكتينيوم (Ac, Z=89) إلى السلسلة الثانية، أما السكانديوم واليتريوم تم اعتبارهما من العناصر الترابية النادرة لتشابه خواصهما الكيميائية معها [3].

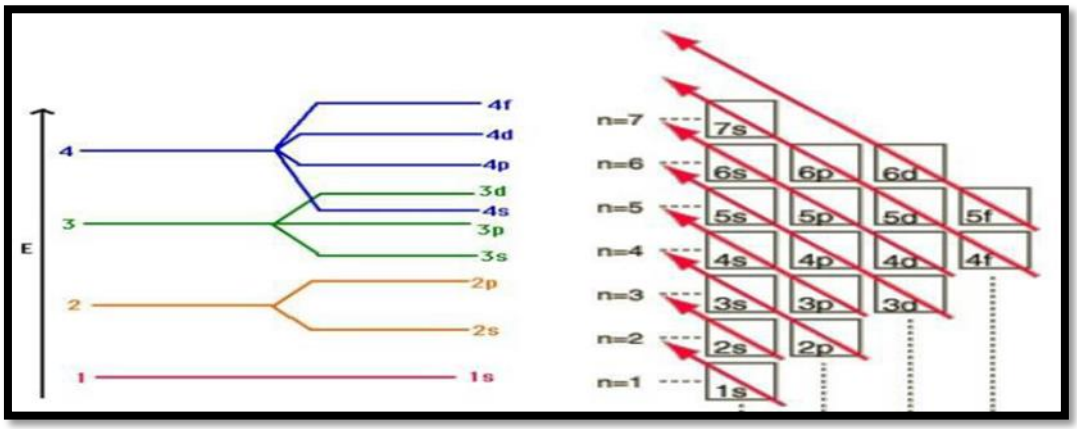
2. العناصر الترابية النادرة (التوزيع الإلكتروني):

فقط اللانثانيدات هي التي ذات فائدة في التطبيقات البصرية [4] نظرا لخواصها الضوئية، وبالتالي هنا في هذا العمل يقصد بالعناصر الترابية اللانثانيدات، وتضم هذه المجموعة 14 عنصرا، بداية من عنصر السيريوم (Ce, Z=58) إلى عنصر الليتيوم (Lu, Z=71)، وتقع العناصر الترابية النادرة أسفل الجدول الدوري للعناصر.



الشكل (II-1):الجدول الدوري للعناصر الكيميائية [1].

يكون التوزيع الالكتروني للعناصر الترابية النادرة من الشكل التالي: $[Xe]\ 4f^n5d^16s^2$



الشكل (II-2): يمثل طريقة التوزيع الالكتروني وترتيب المستويات الطاقوية [1].

كل العناصر الترابية النادرة لها الشكل الأيوني M^{3+} وبعضها له الشكل M^{2+}, M^{4+} وتكون الحالة (2+،4+) أقل استقرارا من (3+) حيث تتواجد الحالة (2+،4+) في عناصر ترابية معينة أو محددة والتي لها أهمية كبيرة في المستخرجات المعدنية للعناصر الترابية النادرة والمتعلقة بالبنى الإلكترونية وإمكانيات التأيين، كما أن استقرارها متعلق بالتوزيعات الإلكترونية على مستوى المدار f (ممتلئ، نصف ممتلئ أو فارغ) [3].

قد تكون أيونات العناصر الترابية النادرة ثنائية التكافؤ وذلك عندما تمنح الذرة الكتروناتها البعيدة في الطبقة6s، بينما تكون هذه الايونات ثلاثية التكافؤ، هذا يعني أنها بالإضافة إلى منح الذرة إلكتروني الطبقة 6s وتفقد أيضا إلكترون من الطبقة 5d إذا كانت تمتلك ذلك وإلا ستفقد واحد من الالكترونات الطبقة 4f [5]، حيث تعتبر الحالة الثلاثية التكافؤ الحالة الأكثر استقرارا [6].

يتخذ سكانديوم (Sc) ويتريوم (Y) ولانثنيوم (La) الشكل الأيوني M، اما ليتيوم (Lu) وجادولينيوم (Gd) فيتخذا الشكل الأيوني M^{3+} وذلك لأنها تحقق التوزيع الإلكتروني$4f^{14}$ و $4f^7$على التوالي وتعتبر مستقرة؛

الأيونات التي لها الشكل M^{4+}و M^{2+}والتي تحقق التوزيعات f^0 أو f^7 أو f^{14} فإنها تعتبر في هكذا حالات أكثر استقرارًا كالسيريوم (Ce^{4+}) وتربيبوم (Tb^{4+}) ذات التوزيعf^0 وf^7 على التوالي، ويربيوم (Eu^{2+}) ويتربيوم (Yb^{2+}) ذات التوزيعf^7 وf^{14} على التوالي [3].

- هذه العناصر لا تختلف في مدارها الأخير وهذا ما يفسر تماثل خواصها الكيميائية، هذه الميزة تعتبر سلبية لصعوبة فصل هذه العناصر كيميائيا وتعد ميزة ايجابية من ناحية سهولة استبدالها ببعضها البعض في المركبات الكيميائية [7].
- تكون العناصر الترابية النادرة متشابهة كيمائيا، وذلك لوجود الطبقة 4f، حيث مداراته الفرعية السبعة التي تتسع لـ 14 إلكترون وإمكانية انتقال الإلكترون فيها، وهذه الطبقة هي المسؤولة أيضا عن الخصائص البصرية للأيونات الترابية النادرة [6].
- إن الانتقالات بين مستويات الطاقة لدى التشكيل 4f غير مكتملة تولد أطوال موجية تبدأ من الأشعة فوق بنفسجية إلى الأشعة تحت الحمراء [8].

3. مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة:

3-1. الرموز الطيفية:

في ميكانيك الكم، هناك ثلاث أرقام كمية ضرورية لوصف توزيع الإلكترونات في الذرات وهي عدد الكم الرئيسي (n)، وعدد الكم الزاوي (l)، وعدد الكم المغناطيسي (m)، وتستخدم هذه الأعداد لوصف الأفلاك الذرية، وتمييز الإلكترونات الموجودة فيها. ويصف العدد الكم الرابع وهو عدد الكم المغزلي (s)، سلوك إلكترون محدد، وبذلك يكتمل وصف الإلكترونات في الذرات [9].

الأعداد الكمية الأربعة وهي:

- العدد الكمي الرئيسي (n): يأخذ قيم الأرقام الصحيحة .....n=1,2,3,4
- العدد الكمي الزاوي (l): حيث يأخذ القيم .....l=0,+1,+2
- العدد الكمي المغناطيسي (m_l): تعتمد قيمة m_l في المستوي الفرعي على عدد الكم الزاوي l، ولكل قيمة معينة l هناك (2l+1) قيم صحيحة ل m_l كما يلي:
  -l,(-l+1),.....,0,.....,(+l-1),+l
- العدد الكمي المغزلي (m_s): يأخذ القيمة ½+ و½-.

- **الازدواج L-S:**

كل مستوي يتميز بالثلاثية (L, S, J) حيث يعرف الازدواج (L-S) بالازدواج

(Saunders – Russell) يمثل بالشكل التالي:

$$^{2s+1}L_J$$

حيث:

L: العزم الزاوي المداري الكلي: $L = \sum l_i$

S: العزم الزاوي اللفي الكلي: $S = \sum s_i$

J: العزم الحركي الكلي: $\vec{J}= \vec{L} + \vec{S}$

ومنه يمكن كتابة:

$$|L - S| \leq J \leq |L + S|$$

الرمز الطيفي للمستوي الأساسي يحدد حسب قاعدة هوند ومبدأ باولي للاستبعاد.

- **مبدأ الاستبعاد لباولي:**

لا يمكن لإلكترونين أو أكثر في نفس الذرة امتلاك نفس قيم الأعداد الكمية الأربعة بينما يمكن أن يشتركان في رقم واحد أو إثنين أو ثلاث فقط.

- **قاعدة هوند:**

يؤكد مبدأ هوند على أن توزع الإلكترونات على مستويات الطاقة يكون:

- أكبر قيمة لـ L

- أكبر قيمة لـ S

عندما تكون قيم كل من L وS مختلفة عن الصفر فإن قيمة J تعطى بالشكل:

$J = J_{min} = |L - S|$ إذا كانت الطبقة نصف مملوءة أو أقل.

$J = J_{max} = |L + S|$ إذا كانت الطبقة مملوءة إلى النصف أو أكثر تماما.

2-3. مستويات الطاقة للعناصر الترابية النادرة:

يتميز كل أيون من العناصر الترابية النادرة بمخطط طاقة معين، ومن أجل تحديد وضع مستويات الطاقة له يجب حل معادلة شرودينجر:

$$H\psi = E\psi \ldots\ldots\ldots (1 - II)$$

حيث:

H :هاملتون التفاعل

ψ :دالة الموجة المرتبطة بالذرة

E :طاقة السوي.

في غياب التأثيرات الخارجية، ومن أجل أيون حر موجود مع Nإلكترون وبفرض كتلة النواة لا نهائية وشحنتها Ze، يكتب هاملتون التفاعل على الشكل التالي [10]:

$$H_o = H_c + H_{el} + H_{so} \ldots\ldots\ldots (2 - II)$$

H_c :هاملتون التشكيل حسب تقريب الحقل المركزي ويمثل مجموع الطاقة الحركية لإلكترون حول النواة يسمح بالحصول على وضعيات الطاقة عبارته من الشكل [11]:

$$H_c = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \ldots\ldots (3-II)$$

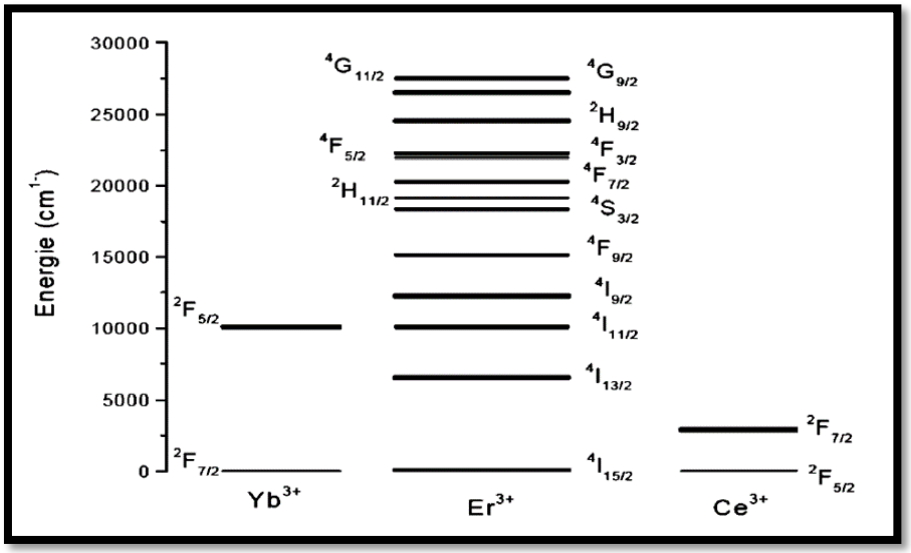
H_{el} :يعبر عن التفاعل الكولومبي بين الإلكترونات (تنافر)، هذا التفاعل يرفع انحلال المستويات الإلكترونية من خلال الرموز الطيفية عبارته على الشكل التالي [10]:

$$H_{el} = \frac{\sum_{i<j} e^2}{|r_i - r_j|} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4-II)$$

H_{so} :يمثل التفاعل بين اللف الذاتي والعزم الزاوي المداري لكل إلكترون (ازدواج سبين- مدار) يعطي رفع التطابق للمستويات الثانوية من خلال الرمز الطيفي ويحددها العدد الكميJ ويعطى بالعلاقة [11]:

$$H_{so} = \lambda_i \sum_i \boldsymbol{S}.\boldsymbol{L} \ldots\ldots\ldots\ldots (5-II)$$

حيثλ_i :يمثل معامل الارتباط (سبين ـ مدار).



الشكل(II-3): مستويات الطاقة لبعض من العناصر الترابية النادرة [12].

3-3. آليات تفاعل أيونات العناصر الترابية النادرة مع الإشعاع:

إن تفاعل العناصر الترابية مع الإشعاع الكهرومغناطيسي يؤدي إلى حدوث انتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة لهذه الأيونات، والتي يمكن تصنيفها إلى نوعين وذلك اعتمادا على ما إذا كان التفاعل مصحوبا أو غير مصحوب بتبادل الفوتونات (كمات ضوئية) إلى [12]:

- ✓ آليات إشعاعية.
- ✓ آليات غير إشعاعية.

1-3-3. آليات إشعاعية

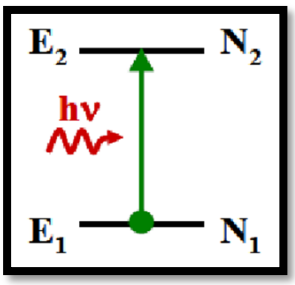
عند تسليط شعاع كهرومغناطيسي على أيونات العناصر الترابية النادرة، فإنها تقوم بامتصاصه ويؤدي بذلك إلى انتقالها إلى مستويات طاقة أعلى. فالأيونات التي تكون في مستوى الإثارة تقوم بالتخلص من الطاقة الزائدة بعودتها إلى مستوى الاستقرار، وتصدر هذه الطاقة على شكل فوتونات، كل هذه الظواهر لديها الخصائص المشتركة امتصاص أو اصدار للفوتون لذا تعرف باسم الآليات الإشعاعية [13].

تفاعل الفوتونات مع الأيونات يكون وفق إحدى الآليات التالية وهي [13]:

✓ **الامتصاص:**

وفيها تقوم أيونات العناصر الترابية بامتصاص فوتونات الإشعاع المسلط عليها وتعمل طاقة الإشعاع الممتص على رفع الإلكترونات من الحالة الأساسية إلى الحالة المثارة، ولا يتم الامتصاص من قبل المادة إلا إذا كانت طاقة الفوتون تساوي أو تزيد عن فرق الطاقة بين الحالة الأساسية والحالة المثارة لذرات تلك المادة [14،15]:

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



الشكل (II-4): مبدأ الامتصاص [1].

ليكن $N_1(t)$ و$N_2(t)$ الإسكان في المستويين الطاقويين للحالة الأساسية والمثارة على التوالي، يعطى تغير نسبة الإسكان في المستوي 1بدلالة الزمن بالعلاقة التالية [1]:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -W_{12}.N_1(t) = -B_{12}.\rho(\upsilon).N_1(t) \dots\dots\dots\dots (7 - II)$$

حيث:

W_{12} : احتمالية الإثارة في وحدة الزمن.

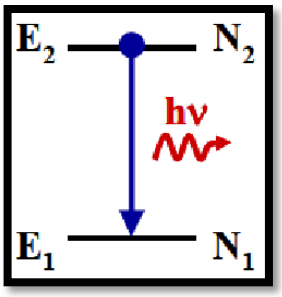
B_{12} : معامل أينشتاين للامتصاص وحدته ($m^3.s^{-2}.j^{-1}$).

ρ: كثافة الطاقة في وحدة التواتر للشعاع الوارد وحدته ($j.s.m^{-3}$).

نقول إنه حدث انقلاب سكاني إذا كان $N_2 > N_1$.

✓ **الانبعاث التلقائي:**

إن أيونات العناصر الترابية النادرة لا تبقى نهائيا في الحالة المثارة بل تعود من جديد بصفة تلقائية إلى الحالة الأساسية محررة طاقة على شكل فوتونات تنتشر في جميع الاتجاهات أي أنها غير مترابطة [6]، وتسمى مدة الحياة متوسط المدة التي تبقى فيها الأيونات في الحالة المثارة [6].



الشكل (II-5): مبدأ الانبعاث التلقائي [1].

يعطى تغير الإسكان للسوية 2 بدلالة الزمن بالعبارة التالية [1]:

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

حيث:

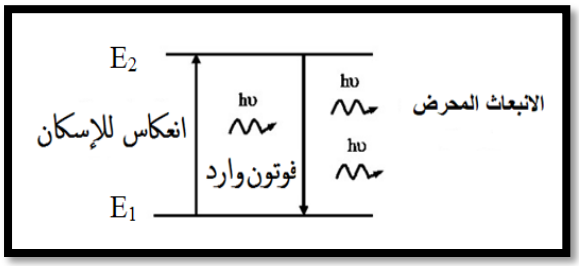
A_{21}: معامل أينشتاين من أجل الانبعاث التلقائي (احتمال الانبعاث التلقائي في وحدة الزمن) وحدته [s^{-1}].

τ_{rad} : يمثل مدة حياة الحالة المثارة وحدته [s]، تعطى عبارته كالتالي [11] :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (9-II)$$

✓ **الانبعاث المحفز:**

فيه تنتقل الذرة من مستوى طاقي أعلى إلى مستوى طاقي أدنى، وذلك عندما يمر بها فوتون طاقته تعادل الفرق بين المستويين الطاقويين، ويتميز هذا الإصدار المحفز بانبعاث فوتون جديد فضلا عن الفوتون الأصلي ويكون للفوتون المحفز نفس طاقة الفوتون الأصلي ونفس التردد ونفس الاتجاه ونفس الاستقطاب، لذا يقال إنهما مترابطان [15].



الشكل (II-6): مبدأ الانبعاث المحفز [1].

من أجل استمرارية هذا النوع من التفاعل يجب أن يكون عدد السكان N_2 أكبر من عدد سكان المستوي الأساسيN_1 يعني ذلك أن يحدث انعكاس للإسكان بالنسبة للتوازن الحراري ويتم الحصول عليها عن طريق إثارة خارجية تسمى الضخ [6].

الانبعاث المحرض يقلل من إسكان مستوى الحالة المثارة.

يعطى التغير في عدد السكان للسوية بدلالة الزمن كالتالي [1]:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}.\rho(\upsilon).N_2 = -W_{21}.N_2 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (10-II)$$

حيث:

B_{21} : معامل أينشتاين من أجل الانبعاث المحرض وحدته ($m^3.s^{-2}.j^{-1}$).

W_{21} : احتمالية الانبعاث المحرض في وحدة الزمن.

ρ: كثافة الطاقة في وحدة التواتر للشعاع الوارد.

الانقلاب السكاني شرط رئيسي لعملية الانبعاث المحفز اللازم لتكبير الضوء، وانقلاب السكان هو توزيع للذرات على مستويات الطاقة مختلف على التوزيع في حالة الاتزان الحراري الخاضع لإحصائيات قانون ماكسويل بولتزمان [15].

2-3-3. آليات غير إشعاعية

إن الانتقالات الإشعاعية تكون في تنافس مع الانتقالات غير الإشعاعية التي تساهم في زيادة ونقصان التعداد السكاني لمستويات الطاقة.

يمكن للذرة أن تنتقل من المستوي المثارE_2 إلى المستوي الأساسي E_1 دون إصدار فوتونات، هذا الانتقال الغير الاشعاعي يؤدي إلى استرخاء غير مشع للذرة [16]، حيث يذهب الفرق في الطاقة للانتقال بين المستويين على شكل اهتزازات (فونونات) [17].

في كثير من الحالات تكون طاقة الانتقالات الإلكترونية بين الحالة المثارة والحالة الأساسية أعلى بكثير من طاقة الفونون، وبالتالي فإن الاسترخاء غير إشعاعي سيولد العديد من الفونونات ويطلق عليه عملية متعدد الفونونات [16].

يتعلق احتمال حدوث الاسترخاء غير الإشعاعي لمتعددات الفونون بالفرق الطاقي بين مستويات الانتقال وفق العلاقة [16]:

$$W_{MP} = W_0[n(\upsilon)+1]^p \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (11-II)$$

حيث:

- P: هو عدد الفونونات اللازمة للانتقال غير الإشعاعي بين المستويين المعتبرين.
- W0: هو احتمال الانتقال عند 0^0Kبحيث:

$$W_0 = Be^{-\alpha.\Delta E} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (12-II)$$

- ΔE : يمثل فرق الطاقة بين مستويي الانتقال.
- $\alpha(cm^{-1}), B(s^{-1})$:هي ثوابت موجبة مميزة للمادة لا تتعلق بالأيونات الترابية النادرة ولا بمستويات الطاقة المعتبرة.

$n(\upsilon)$: عدد بوز (Bose) حيث يعطى بالعلاقة:

$$n(\upsilon) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (13 - II)$$

ولدينا:

$$p = \Delta E / \hbar\omega \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (14 - II)$$

- احتمالية الانتقال غير الإشعاعي اقل إذا كان عدد الفونونات المحررة أكثر، من العلاقة الأخيرة نلاحظ أن احتمالية الانتقال غير الإشعاعي تتناقص مع زيادة فرق الطاقة، احتمالية الانتقال غير الإشعاعي تزداد مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي يؤدي إلى انخفاض في مدة الحياة [16].
- احتمالية الانتقال تتناقص بسرعة عندما يتزايد عدد الفونونات اللازم p وبالتالي فهي تختلف من مادة إلى أخرى ذلك أن أنماط الاهتزاز تختلف من مادة إلى أخرى [13].

4-3. الزجاج المطعم بالأيونات الترابية النادرة:

التطعيم مصطلح يستخدم ليصف عملية ادخال عناصر مختلفة بتركيزات منخفضة في مواد اخرى، في محاولة لتغيير الخصائص الضوئية والكهربائية لها وذلك للحصول على نتائج مرغوبة، والعناصر التي يتم استعمالها في مثل هذه العمليات يطلق عليها مطعمات.

يصبح الزجاج نشطا عندما يطعم بكميات صغيرة من الأيونات المضيفة، مثل الأيونات الترابية النادرة (RE) لتحقيق أجهزة نشطة مثل الليزر والمضخمات الضوئية [16]؛ وتستخدم بلورات الأيونات في عمل أشعة الليزر والمضخمات الضوئية، وهذا نظرا للانتقالات الإشعاعية الكثيرة الممكنة من الأشعة تحت الحمراء إلى الأشعة فوق البنفسجية [8]، ولرفع فعالية ومردود هذه الأجهزة يجب تحقيق مستوى عال من التطعيم بالأيونات الترابية النشطة بصريًا، حيث يمثل التركيز العالي للمطعمات التحدي الرئيسي لعملية التضخيم [6] وذلك لأن مع التركيز العالي لأيونات الترابية النادرة غالبًا ما تصادف مشاكل الذوبانية، أي تشكل عناقيد من الايونات الترابية (cluster) [11].

إن تكوين العناقيد يعتبر عاملاً معوقًا لأن الانبعاثات في هذه العناقيد تكاد تكون غير موجودة، أي زيادة احتمال التفاعلات غير الإشعاعية بين أيونات الأتربة النادرة على حساب التفاعلات الاشعاعية [6].

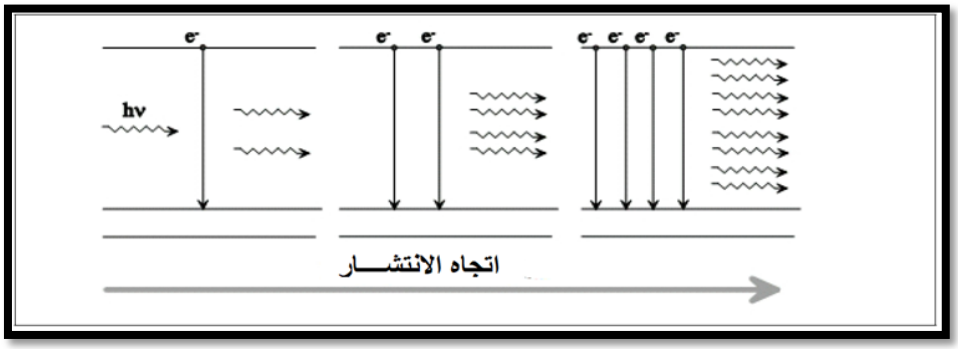
التحدي هو زيادة تركيز الأيونات الترابية النادرة دون تشكل عناقيد الايونات الترابية مما يؤدي الى زيادة مردود هذه الأجهزة التي تتكون من الزجاج النشط، لهذا وجب معرفة كيف تندمج الايونات الترابية داخل الشبكة الزجاجية.

ترتبط الأيونات الترابية النادرة بذرات الأكسجين غير الموصولة في الشبكة الزجاجية [15]، لذلك لزيادة قابلية ذوبان الأتربة النادرة في زجاج أكسيد، يجب زيادة عدد الأكسجين غير الموصِّل [18]، بفضل تركيبته الكيميائية ومجال استقراره فان بنية الزجاج الفوسفاتي تسهل بأن يطعم بتراكيز مرتفعة من الايونات النشطة دون تشكل عناقيد من الايونات الترابية (cluster)، لان تشكل عناقيد الايونات الترابية يؤدي إلى نقصان مدة الحياة مما يقلل احتمال حدوث الانتقال المحفز وبالتالي تراجع عملية التضخيم [18]، هذا الذوبان يرتبط كثيرا باستقرار هذا الزجاج، وبالتالي فهو من أفضل الوسائط كوسط ملائم للأيونات الترابية النادرة.

3-5. التضخيم الضوئي:

المضخم الضوئي هو جهاز يسمح بتضخيم الإشارة الضوئية باستخدام مبدأ الانبعاث المحفز للشعاع وبالتالي البقاء في المجال الضوئي، هذا الجهاز يؤدي إلى زيادة الاستطاعة الضوئية بنسبة معينة والتي تسمى الربح، ومنه يكون عدد الفوتونات التي تخرج منه أكبر من تلك التي أدخلت إليه [6].

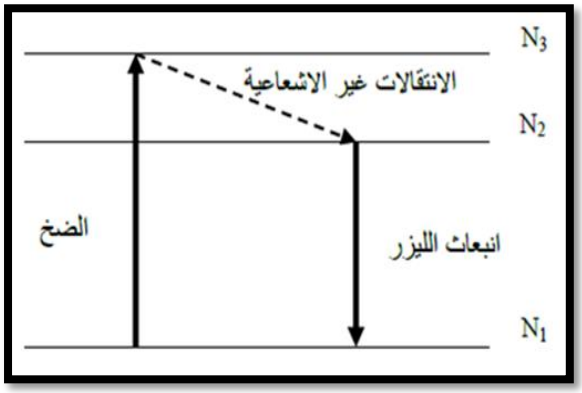
المكونات الأساسية لجهاز التضخيم الضوئي هي: وسط مضخم وهو عبارة عن زجاج مطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة، ومضخة ينتج عنها انعكاس سكاني لإلكترونات الأيونات العناصر الترابية النادرة، ومنه يكون الفوتونات التي تخرج من المضخم أكبر من تلك التي أدخلت إليه، أي أن الإشارة تم تضخيمها داخله، لهذا فإنه من الضروري أن يكون إشعاع المضخة مناسبا لبنية مستويات الطاقة مما يسمح بحدوث انعكاس سكاني[4]، الانتقال من الحالة المثارة إلى الحالة الأساسية بالانبعاث التلقائي أو الانبعاث المحفز الذي يؤدي إلى زيادة عدد الفوتونات بوجود إشعاع مناسب من ناحية الطول الموجي، وبالتالي فان لكل طول موجي أيون ترابي يناسب مستويات طاقته [2].



الشكل (II-7): تضخيم الإشارة الضوئية [6].

3-6. نظام ثلاثي المستويات:

يتكون من ثلاث مستويات، المستوي الأساسي الذي يمثل المستوي السفلي ومستوي الإثارة الذي يمثل المستوي العلوي والمستوي شبه المستقر، في حالة التوازن الحراري تكون اغلب الذرات في الحالة الأساسية، تثار الذرات من المستوي الأساسي إلى المستوي الثالث بواسطة مصدر ضوئي، بعد ذلك تعاني الذرات انتقال سريع إلى المستوي الثاني (المستوي الشبه المستقر)، وتبقى فترة زمنية أطول (مدة الحياة) في هذا المستوي مما يسهل حدوث عملية التوزيع العكسي، أي يكون عدد الذرات في المستوي الشبه المستقر أكبر منه في المستوي الأساسي، ومن هنا تكون الذرات مهيأة لحدوث الانبعاث المحرض، وبالتالي حدوث عملية تضخيم الإشارة ذات الطاقة الموافقة للفرق بين المستوي الشبه المستقر والمستوي الأساسي [19].



الشكل (II-8): نظام ذو ثلاث مستويات للطاقة [1].

المستوي الأرضي هو نفسه المستوي الليزري السفلي لذا يجب ضخ نصف عدد الذرات أو الجزيئات من المستوي الأرضي إلى المستوي العلوي الليزري للحصول على التوزيع المعكوس، لذلك نحتاج إلى طاقة ضخ عالية جد ا [6]، المستوي الثالث لا يتم اختياره لعملية التوزيع المعكوس لأنه لا يستطيع خزن عدد كبير من الذرات أو الجزيئات المتهيجة مثل المستوي الليزري العلوي.

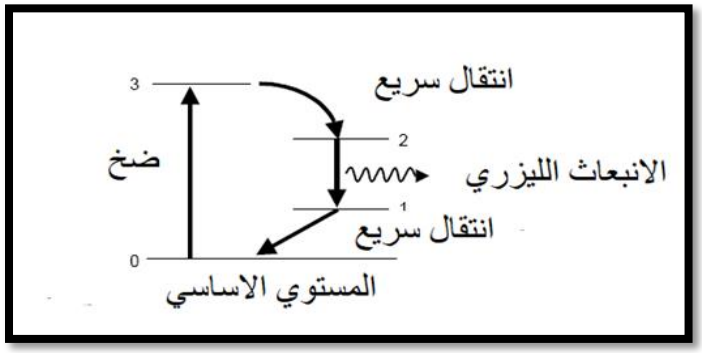
3-7. نظام رباعي المستويات:

يتكون من أربع مستويات طاقة، المستوي الأساسي الذي لا يمثل المستوي الليزري السفلي مثلما هو عليه الحال في النظام ذو الثلاث مستويات للطاقة، ومستوي الإثارة الذي يمثل المستوي العلوي والمستوي الليزري العلوي، والمستوي الليزري السفلي العلوي [1].

في حالة التوازن الحراري تكون اغلب الذرات في الحالة الأساسية؛ تثار الذرات من المستوي الأساسي إلي المستوي العلوي بواسطة مصدر ضوئي، بعد ذلك تعاني الذرات انتقال سريع إلي المستوي الليزري العلوي، وتبقى فترة زمنية أطول (مدة الحياة) في هذا المستوي مما يسهل حدوث عملية التوزيع العكسي أي يكون عدد الذرات في المستوي الليزري العلوي أكبر منه في المستوي الليزري السفلي، من هنا تكون الذرات مهيأة لحدوث الانبعاث المحرض وبالتالي حدوث عملية تضخيم الإشارة ذات الطاقة الموافقة للفرق بين المستوي الليزري العلوي والمستوي الليزري السفلي [18]؛ تعاني الذرات انتقال سريع من المستوي الليزري السفلي الى المستوي الأساسي مما يسهل التوزيع العكسي بين مستويي الليزر.

من خصائص المستويات الرباعية ان المستوي الأساسي ليس هو نفسه المستوي الليزري السفلي، لذلك فإننا لا نحتاج إلى مصدر ضخ قوي جداً لتحقيق التوزيع المعكوس [7].

أكثر المواد المستخدمة لتوليد الليزر تكون ذات نظام مستويات رباعية.



الشكل (II-9): نظام رباعي المستويات [1].

في إطار البحث عن الزجاج المطعم بالأيونات الترابية النادرة لاستعماله في تطبيقات الليزر والمضخمات الضوئية تم إنتاج العديد من تركيبات الزجاج النشط حيث تعتمد خصائصه على كل من طبيعة الشبكة المضيفة والأيون المنشط، سيكون الفصل التالي هو أحدث ما توصل إليه من الزجاج المطعم بالأيونات الأرضية النادرة.

في هذا الفصل تم إبراز المفاهيم الأساسية لمطيافية العناصر الترابية النادرة، كما تم عرض التوزيع الإلكتروني لمختلف هذه العناصر الذي يعتبر بدوره بؤرة الكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية، إذ أن التوزيع الإلكتروني لمعظم هذه العناصر يكون ضمن الطبقة 4f والتي منحتها مختلف الخصائص الضوئية الفريدة.

لقد رأينا أيضا في هذا الفصل انه خلال تفاعل الضوء مع الأيونات الترابية النادرة العديد من الظواهر يمكن أن تحدث، تطرقنا إلى بعض هذه الظواهر مثل: الانتقالات الإشعاعية والانتقالات غير الإشعاعية.

تعد أيونات العناصر الترابية النادرة من المواد المنشطة وذلك عند إضافتها للمواد الزجاجية التي تكسبها جملة من الخصائص البصرية التي تؤهلها للاستغلال في مجال الليزر والمضخمات الضوئية، ولغرض إبراز مثل هذه السمات سيتم في الفصل الموالي عرض مجموعة من النتائج والدراسات حول الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة وتجسيده كوسط فعال لليزر، وذلك بسبب قابلية الزجاج الفوسفاتي الكبيرة في اندماج الشوارد الترابية النادرة كما رأينا في الفصل الاول.

مراجع الفصل الثاني

المراجع العربية

[1] بوزيان عائشة، بوزيان إيمان، "الدراسة الطيفية لزجاج هالوجيني-فوسفاتي ثنائي التطعيم"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، الجزائر، (2017).

[2] عبد العزيز إبراهيم الواصل، معتصم إبراهيم خليل، "كيمياء اللانثانيدات والاكتنيدات"، الطبعة الثالثة، دار العبيكان، جامعة الملك سعود، المملكة العربية السعودية، (2019).

[5] بيلا آ-لينكيل، "الليزرات"، جامعة سان فرناندو، جامعة كاليفورنيا، وم أ، ترجمة فاروق عبودي قصي، منشورات كلية العلوم، جامعة الموصل، العراق، (1984).

[8] ج-ويلسون، ج-ف- هوكس، "مبادئ الليزرات وتطبيقاتها "، ترجمة محمد بن صالح الصالحي، عبد الله بن صالح الخويان، قسم الفيزياء، جامعة الملك سعود، النشر العلمي للمطابع، (2003).

[9] ريموند تشانغ، "الكيمياء العامة: المفاهيم الأساسية"، الطبعة العربية الأولى (2014)، دار العبيكان، ص.221-235.
[متوفر على: http://books.google.dz ،شوهد يوم: 2020/03/17]

[13] زيتوني اكرام، "نمذجة ليزر الثوليوم في الزجاج"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، (2017).

[14] محمد كوسا، "فيزياء الليزر وتطبيقاته"، مطبوعة الليزر وتطبيقاته، جامعة دمشق، كلية العلوم، (2006-2005)، [متوفر على: https://www.alfred-library.com].

[19] صالح مصطفى الأتروشي ورياض وديع يوسف، "الليزر أسس واستخدامات"، الطبعة الأولى، دار الدجلة- عمان، (2008).

المراجع الأجنبية

[3] N. Krishnamurthy, "Extractive metallurgy of rare earths", CRC Press, page 8-45,[available at: **http://books.google.dz** , viewed at: 17/03/2020]

[4] H. Haquin, "Verres et guides d'onde de fluorozirconates dopés Er3+ ou Tm^{3+}application à l'amplification optique", thèse de doctorat ; université de Rennes 1, France, (2003).

[6] A. Beggas, "Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares (Application Amplificateur Optique)", mémoire de magister, centre universitaire D'Eloued, Algérie, (2010).

[7] F. Auzel, "Quarante ans de télécommunications optiques", signaux n°99, Décembre 2004.

[10] A. Jouini, "Etude thermodynamique des systèmes :M ; PO_3-$Y(PO_3)_3$(M= Li, K et Cs) synthèse et détermination structurale de $PrP_3O_9.3H_2O$, Pr $(PO_3)_3$ et $NaLnP_2O_7$, Propriétés optiques de Pr^{3+} et Nd^{3+} dans $LnP_3O_9.3H_2O$, Ln $(PO_3)_3$ et $NaLnPO_7$, (Ln= Pr, Nd)", thèse doctorat, université Claude Bernard.Lyon1, France, (2002).

[11]	Y. Jestin, "verres fluorés à base de fluoriondates et fluorogallates pour l'amplification optique : fibre à forte ouverture numérique", guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare, thèse doctorat, université du Maine, France, (2002).
[12]	I. Vasilief, "Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopées erbium : spectroscopie et amplification optique", thèse doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1, France, (2003).
[15]	B. G. Wybourne, "Spectroscopic properties of rare earths", physics today, 18,9,70, (1965).
[16]	O. Bentouila, "Etude de l'effet des terres rares dans les verres Application : lasers et amplificateurs optiques", mémoire de magister, université de Ouargla, Algérie, (2005).
[17]	V. Balan, "Verres Chalcogénures pour l'optique intégrée", thèse doctorat. Université Sciences et Techniques du Languedoc-Montpellier II, France, (2003)
[18]	A. A. Reddy, S. Babu, G. Prakash, "Optics communications", 285(2012), 5364-5367.

الفصل الثالث

الزجاج الفوسفاتي
المطعم بالذرات
الترابية النادرة

بعد التعرف على الزجاج الفوسفاتي وخصائصه وبعد الدراسة الطيفية العامة للأيونات الترابية النادرة، فإن الفصل الثالث يقدم دمجا بين الفصلين السابقين الأول والثاني حيث يعرض دراسات مختلفة وموضحة لبعض من العناصر الترابية النادرة المختارة وتوظيفها كمطعمات في الزجاج الفوسفاتي ومقارنة النتائج المتحصل عليها.

ففي الآونة الاخيرة، تم القيام بالكثير من الأعمال التي تهمم بدراسة الزجاج الفوسفاتي وإمكانية توظيفه في مجالات شتى وذلك عند تطعيمه بالأيونات الترابية النادرة التي تمتلك سلوكا بصريا فريدا من نوعه، إذ تعتبر المركبات الزجاجية المطعمة بالذرات الترابية النادرة أكبر مخزن للخصائص البصرية التي تواكب نطاقا واسعا من الاستخدامات خاصة في مجال ليزرات الحالة الصلبة.

هذا الفصل يقدم عرضا لأهم الأعمال التي أنجزت في ميدان الزجاج الفوسفاتي المطعم بالأيونات الترابية النادرة من أجل تطبيقه في ميدان الليزر والمضخمات الضوئية، ونظرا لكثرة هذه الأعمال فمن غير الممكن الإتيان عليها جميعا وبالتالي سوف نأتي على ما توفر بين أيدينا.

1. المعايير المعتمدة في اختيار العناصر الترابية والزجاج:

أصبح من الشائع والمعلوم أن الركيزة الأساسية المعتمدة في عمل الليزرات والمضخمات الضوئية المبنية على الزجاج المطعم بالذرات الترابية النادرة، حيث ان خصائص هذا الزجاج المطعم بالأيونات الترابية تعتمد على كل من الزجاج من جهة وعلى الأيونات الترابية النادرة من جهة أخرى.

- ❖ الطيفية المميزة للأيونات الترابية النادرة نذكر منها:
  - أطياف الامتصاص والانبعاث الضيقة.
  - الانتقالات الإشعاعية تمسح مجال الأشعة تحت الحمراء وصولا إلى الأشعة الفوق بنفسجية.
  - مستويات الطاقة مع عمر طويل نسبيا.

يتم إدراج العناصر الترابية في الزجاج بطرق مختلفة، والأكثر شيوعا دمجها عندما يكون الزجاج صلب (مسحوق) أثناء التزجيج [1].

- ❖ المعايير المعتمدة في اختيار الزجاج نذكر منها:
  - الشفافية الجيدة وكذلك خصائص ميكانيكية وحرارية مناسبة، بالإضافة إلى ذلك، للزجاج ميزة إمكانية تعديل الخصائص البصرية والميكانيكية والحرارية بتعديل التركيب الكيميائي.
  - امكانية سحبها لتشكيل الألياف البصرية، هذه الألياف لها مواصفات جيدة وتسمح بمرور الضوء خلالها بخسائر انتشار منخفضة.
  - هناك مجموعة كبيرة من الزجاج (سيليكاتي، فوسفاتي، بورات....)، هذا التنوع يجعل من الممكن الحصول على عدة أنواع من الزجاج لها خصائص تتكيف وتتأقلم مع مختلف العناصر الترابية النادرة.

2. ذوبانية أيونات العناصر الترابية:

يجب تحقيق تركيز عالٍ من أيونات العناصر الترابية النادرة النشطة بصريًا، هذه الخاصية مثيرة للاهتمام للغاية في تطبيقات التضخيم البصري والليزر لأنها تسمح بامتصاص أفضل لطاقة المضخة، ومع ذلك، فإن مع التركيز العالي لأيونات العناصر الترابية النادرة غالبًا ما تصادف مشاكل منها الذوبان حيث تشكل أيونات العناصر الترابية النادرة رواسب في أغلب المواد الصلبة [2] وكذلك التفاعلات غير الإشعاعية بين العناصر

الترابية النادرة مما يؤدي الى نقصان مدة حياة السوية المثارة[3]، تمثل هذه المستويات العالية من المطعمات التحدي الرئيسي للتضخيم والليزر، هذا يعني أن الأيونات يجب ألا يتم دمجها فقط في المادة المضيفة (الزجاج) بطريقة عشوائية ولكن يجب أن تكون قابلة للذوبان في الطور الصلب للزجاج ويجب ألا تشكل مجموعات - عناقيد - أو تظهر تأثيرات الفصل او العزل (Effets de ségrégation) .

من ناحية أخرى هيكل الزجاج مسؤول عن ذوبان أكثر أو أقل كمية من تركيز العناصر الترابية النادرة [4]، حيث ترتبط أيونات العناصر الترابية النادرة بذرات الأكسجين اللاجسرية في المصفوفة الزجاجية [3]، لذا لزيادة قابلية ذوبان العناصر الترابية النادرة في الزجاج الأكسيد من الضروري زيادة عدد ذرات الأكسجين اللاجسرية، نشير الى أن هناك دوما حدود للتطعيم [5]، بشكل أكثر تحديدًا، يمكن استيعاب ما يصل إلى 1021 أيونات RE / cm^3 في الزجاج الفوسفاتي متعددة المكونات دون إظهار تأثيرات العناقيد الضارة [6،7]، يسمح مستوى المنشطات العالي جدًا هذا، والذي يبلغ حوالي 50 مرة عن المستوى الذي يظهره زجاج السليكا الأكثر صلابة، وبالنظر لطاقة الفونون فإنها تعتبر مضيفًا أفضل للأيونات الترابية مقارنةً بزجاج SiO_2 من أجل تطوير أجهزة نشطة[8،9].

3. التأثير على خصائص الاستضاءة:

عند تطعيم مادة زجاجية بأيونات العناصر الترابية النادرة تظهر عدة تأثيرات على الخصائص الطيفية، فمدة حياة الاستضاءة للأيونات الترابية النادرة تكون ما بين (ms) (10^{-6} - 10^{-3}) (نظريا)، أما مدة حياة الاستضاءة تجريبيا تكون أقل من ذلك بكثير [10].

3-1. تركيز الإطفاء الذاتي (Quenching تركيز):

هو التأثير الذي يقلل من كفاءة الاستضاءة وتحدث عند ارتفاع تركيز الأيونات النشطة ومنه يؤدي إلى نقصان زمن الحياة للحالة المثارة، نظرا لتفاعل أيون- أيون ويختلف من زجاج لآخر [11]، وتعطى عبارة حياة الاستضاءة بدلالة التركيز بالعلاقة [12]:

$$\tau_{obs} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{\rho}{Q}\right)^P} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (1 - III)$$

حيث:

τ_{obs} : هي مدة حياة الاستضاءة عند انعدام الاستضاءة.

ρ : تركيز التطعيم.

Q : تركيز الإطفاء الذاتي.

P : هو أس نوعي.

3-2. التفاعل مع الفونونات:

نقل الطاقة لا يكون للأيونات المجاورة فقط بل جزء منها يعطى للفونونات، الأمر الذي يؤدي إلى فقدان الطاقة، إن الاسترخاء غير الإشعاعي بواسطة الفونونات هو عملية متعددة الفونونات هذا النوع من العمليات يظهر عندما يكون عدد محدود من الفونونات اللازمة من أجل عبور فرق طاقي بين سويات الطاقة لأيونات العناصر الترابية النادرة [2،10].

3-3. تفاعلات أيون-أيون:

تحدث عند زيادة تركيز أيونات العناصر الترابية النادرة، إما من أجل نفس النوع أو أكثر، مما يؤدي إلى تكوين العناقيد، تشكل هذه العناقيد عامل معيق للمصفوفات الزجاجية لأن الانبعاث في هذه المجموعات يكاد يكون معدومًا [10].

3-4. تأثير OH^-:

من المرجح جدا عند الزيادة في تركيز العناصر الترابية النادرة سيؤدي إلى الزيادة من احتمالية تفاعل هذه العناصر مع مجموعات OH^- المتواجدة داخل الزجاج وبالتالي تقلل من عمر الحياة بشكل تدريجي أكثر فأكثر [13]، وبالتالي تسبب في انطفاء الاستضاءة [10]، لتجاوز أو التقليل من تأثير هذا الإشكال يتم وزن المواد الكيميائية وخلطها داخل صندوق جاف لتقليل محتوى أيونات الهيدروكسيل (OH^-) في الزجاج.

4. الزجاج الفوسفاتي المطعم بالذرات الترابية النادرة:

في إطار البحث عن الزجاج الفوسفاتي المطعم بالذرات الترابية النادرة قصد تطوير الخصائص البصرية والضوئية للمضخمات البصرية والليزر تم تنفيذ العديد من الأبحاث، فكرة هذه الفقرة هي القيام بتجميع بعض الأعمال المنجزة حول الزجاج الفوسفاتي المطعم بالأيونات الترابية النادرة، وسنقتصر في دراستنا هذه على عنصري الايربيوم (Er) واليتربيوم (Yb) إضافة إلى عنصر النيوديميوم (Nd).

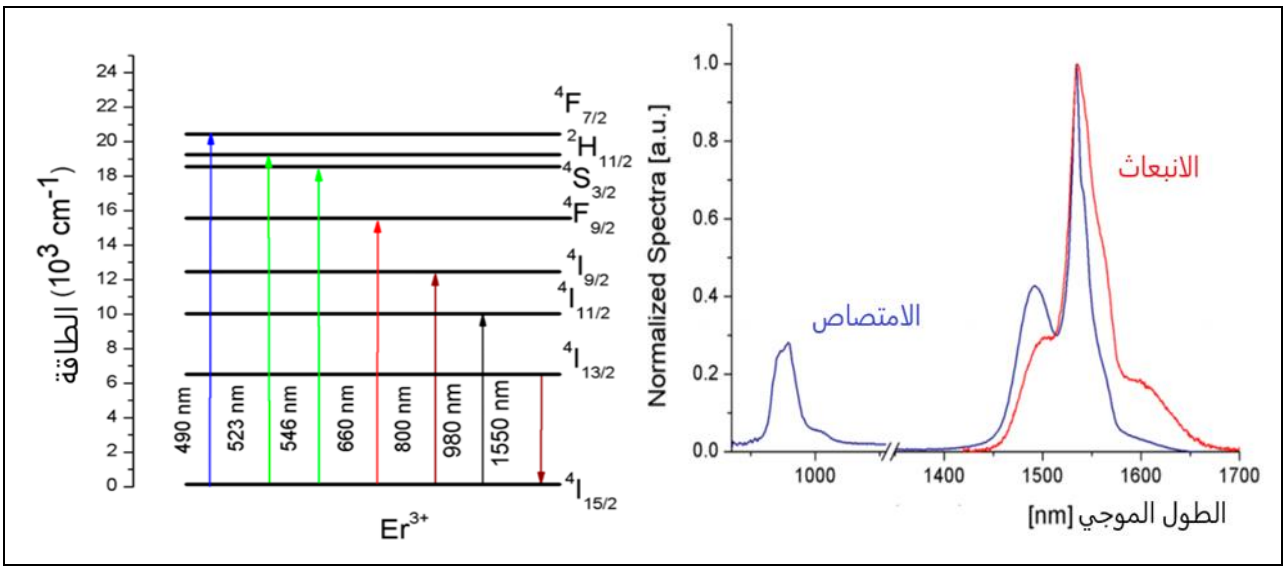
4-1. الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيون الايربيوم (Er^{3+}):

❖ **الخواص الطيفية لأيون الايربيوم: Er^{3+}**

تكمن أهمية أيونات الايربيوم في الانبعاث عند الطول الموجي 1500 نانومتر والذي يعتبر أكثر الانتقالات استغلالا في أيون الايربيوم، وهو ما يتوافق مع الانتقال من $^4I_{13/2}$ الى $^4I_{15/2}$، هذا الانتقال مهم جدا على وجه الخصوص بالنسبة للاتصالات السلكية واللاسلكية (يوافق اقل توهين)، كما ان للايربيوم الكثير من التطبيقات في المجال الطبي (سلامة العين) وغيره.

للحصول على هذا الانبعاث، تفضل الاثارة إما عند 1480 نانومتر (الانتقال من $^4I_{15/2}$ الى $^4I_{13/2}$) أو عند 980 نانومتر (الانتقال من $^4I_{15/2}$ الى $^4I_{11/2}$).

الإثارة عند 1480 نانومتر لها عيوب كونها قريبة من الطول الموجي للانبعاث ويتم فقط الحصول على انقلاب غير كامل(مستويين)، مما يقلل من معامل الربح ويرفع معدل الضوضاء. عمليا، يجب أن يكون العامل الأخير منخفضًا قدر الإمكان وبالتالي فمن الأفضل استخدام الإثارة عند 980 نانومتر خاصة أنه تم الوصول بسهولة إلى طول موجة الإثارة هذه باستخدام الديود التجاري المتوفر حاليا في الأسواق. ومع ذلك فان امتصاص Er^{3+} في مستوى $^4I_{11/2}$ ضعيفًا، سنرى لاحقا كيف يمكن التغلب على هذه المعضلة.



الشكل (1-III): مستويات الطاقة وكذا طيف الامتصاص والانبعاث لأيون الايربيوم [15].

ان زيادة الربح (الربح هو النسبة بين الشدة عند مخرج الوسط والشدة عند المدخل) هي من اهم الأهداف المنشودة، يشير هاتوري [16] الى ان التطعيم المتجانس بأيونات Er^{3+} يؤدي الى زيادة الربح وأن الأكسيد المغير له تأثير كبير على توزيع أيون Er^{3+} في الزجاج وبالتالي على الربح، كما تم تسجيل ربح اعلى خاصة عند الضخ عند 980 نانومتر و1480 نانومتر.

لقد وجد أن تغير n قرينة انكسار الزجاج الفوسفاتي المطعم بالايربيومEr^{3+} مع الطول الموجي ليس معتبرا ويقع ضمن حدود الأخطاء التجريبية [17].

المعايير المعتمدة في اختيار أفضل أنواع الزجاج الفوسفاتي المطعم بالعناصر الترابية النادرة:

- **مدة الحياة:** تمثل متوسط مدة بقاء الالكترون في السوية المثارة وتعطى بالعلاقة:
- **المقطع الفعال للامتصاص σ_{ab}:** احتمال امتصاص فوتون.
- **المقطع الفعال للانبعاث σ_{em}:** احتمال انبعاث أو اصدار فوتون.

الجدول (1-III): يمثل النتائج المحصل غليها لبعض أنواع الزجاج الفوسفاتي المطعمة بأيون الايربيوم.

رمز الزجاج	Er^{+3} [$\times 10^{20}$ ions/ cm^3]	λ_{ab} (nm)	σ_{ab} (cm^2) $.10^{-21}$	λ_{em} (nm)	σ_{em} (cm^2) $.10^{-21}$	τ (ms)	n	Ref
PALM	3.8± 0.2	1500		1535		8.00	1.535	18
PE	4	980		1540	3.89			19
Ph- L-28	-	979	2.47					20
Ph- L-12		975	2.01					20
Ba-Ph	1.0§0.05	1524	6.04			7.22	1.585	21
Cd-Ph	1.0§0.05	1520	6.17			8.46	1.604	21
Ca-Ph	1.0§0.05	1515	5.77			8.23	1.548	21

Sr-Ph	1.0§0.05	1518	6.08			8.23	1.559	21
NPP0	1wt %	1500		1530		2.34	1.73	22
NPP10	1wt %	1500		1530		2.13	1.57	22
NPP20	1wt %	1500		1530		2.44	1.64	22
NPP30	1wt %	1500		1530		2.50	1.59	22
LPA20	1	1500	6.73	1540	7.54	8.20	1.523	23
NPA20	1	1500	7.41	1540	8.23	7.47	1.509	23
KPA20	1	1500	7.79	1540	8.60	7.33	1.500	23
NPA15	1	1500	10.09	1540	11.15	6.32	1.510	23
NPA25	1	1500	7.10	1540	7.73	7.99	1.503	23
NPA30	1	1500	6.60	1540	7.22	8.63	1.501	23
NPA35	1	1500	6.51	1540	7.14	8.65	1.500	23
MPA20	1	1500	8.61	1530	9.65	8.45	1.508	23
CPA20	1	1500	8.46	1530	9.35	7.74	1.527	23
SPA20	1	1500	9.16	1530	10.13	7.40	1.532	23
BPA20	1	1500	8.15	1530	9.01	7.35	1.549	23
BPA15	1	1500	8.42	1530	9.31	7.10	1.547	23
BPA25	1	1500	7.21	1530	7.96	7.87	1.551	23
BPA30	1	1500	6.36	1540	7.03	8.55	1.553	23
BPA35	1	1500	6.01	1540	6.64	8.66	1.560	23

الجدول (III-2): يمثل النتائج المحصل غليها لبعض أنواع الزجاج الفوسفاتي المطعمة بأيون الايربيوم.

رمز الزجاج	Er^{+3} [$\times 10^{20}$ ions/ cm^3]	λ_{ab} (nm)	σ_{ab} $(cm^2 .10^{-21})$	λ_{em} (nm)	σ_{em} $(cm^2 .10^{-21})$	τ (ms)	n	Ref
R1	6.6 wt %	980		1531		7.8	1.737	24
R2	6.6 wt %	980		1531		8.9	1.713	24
R964	6.6 wt %	980		1530		8.6	1.667	24
KbaP	0.75	980				8.5	1.543	25
Ca Zn Ba P	6	980				9.58	1.541	25
PBLNKA	0.69	980		1536	9.0			26
LPCG	23.2	376		1500	8.3	16.7	1.495	27
NPCG	25.3	376		1500	8.7	15.7	1.489	27
KPCG	21.4	376		1500	15.6	8.45	1.492	27
Ca P CG	21.1	376		1500	20.7	6.77	1.483	27

PbPCG	23.6	376		1500	19.3	6.85	1.510	27
NAPT	2 wt %	980		1536	4.37	6.23	1.502	28
NAPT	3 wt %	980		1536	4.30	5.58	1.512	28
NAPT	4 wt %	980		1536	4.23	4.52	1.531	28
NAPT	5 wt %	980		1536	4.11	4.19	1.536	28
NAPT	6 wt %	980		1536	4.15	3.71	1.555	28
NAPT	7 wt %	980		1536	4.28	3.27	1.565	28
AP1	15.88	979		1550		0.18		29
AP2	15.88	979		1550		2.49		29
AP3	7.96	979		1550		1.60	1.519	29
AP4	5.57	979		1550		3.46	1.522	29
AP5	3.01	979		1550		3.43		29
AP6	0.43	979		1550		6.79		29
A	4.66	980			4.97	3.37	1.568	30
B	4.62	980			4.17	3.01	1.574	30
C	4.55	980			3.71	2.83	1.566	30
PKSAEr10	1 wt %	980	5.59	1540	6.03	7.43	1.525	31
PBNE1	0.05 mol%	980		1530		2.558	1.52	32
PBNE2	0.10 mol%	980		1530		2.083	1.52	32
PBNE3	0.15 mol%	980		1530		1.733	1.52	32

الجدول (III-3): يمثل النتائج المحصل عليها لبعض أنواع الزجاج الفوسفاتي المطعمة بأيون الايربيوم.

رمز الزجاج	Er^{+3} [$\times 10^{20}$ ions/ cm^3]	T_g [$°C$]	T_x [$°C$]	λ_{ab} (nm)	σ_{ab} (cm^2) .10^{-21}	λ_{em} (nm)	σ_{em} (cm^2) .10^{-21}	τ (ms)	n	Ref
Er1	0.02	485	1017	976		1550		7.04	1.572	33
Er2	1.30	489	986	976		1550		7.01	1.575	33
Er3	2.59	482	1009	976		1550		6.33	1.571	33
Er4	7.76	480	889	976		1550		3.60	1.570	33
Er5	13.73	495	1008	976		1550	0.68	2.11	1.572	33
EPG	2.57	540	839	976		1537		3.96	1.552	34
PgaGe	0.5 wt %	382	486	1534	7.6	1530	6.8	4.72	2.03	35
PgaGe	0.5	382	486	979	2.1	1530	1.9	0.31	2.07	35

	wt %									
ErNAP2	1.82			975		1534	5.58	7.86	1.53	36
ErNAP3	2.74			975		1534	5.50	6.80	1.55	36
ErNAP4	3.68			975		1534	5.33	6.59	1.55	36
ErNAP5	4.67			975		1534	5.00	5.20	1.58	36
ErNAP6	5.62			975		1534	5.07	3.68	1.59	36
ErNAP7	6.57			975		1534	5.48	3.97	1.61	36
ErNAP8	7.69			975		1534	4.87	0.97	1.62	36
NPT	3.42	340		1550	6.8	1554	6.8	6.6	1.96	37
NPT	3.42	340		979	1.94				1.96	37
LPT	3.62	335		1550	6.2	1554	6.2	5.9	2.01	37
LPT	3.62	335		979	1.82	1554			2.01	37
LPT	3.62	335		799	0.744	1554			2.01	37
NPT	3.42	340		799	0.846	1554			1.96	37

في الزجاج الفوسفاتي القلوي، يزداد المقطع العرضي للانبعاثات والمقطع العرضي للامتصاص مع زيادة نصف القطر الأيوني للمغيرات بالترتيب Li <Na <K؛ وفي الزجاج الفوسفات الأرضي القلوي يزداد المقطع العرضي للانبعاثات والمقطع العرضي للامتصاص بالترتيب الموالي للمتغيرات: Ba، Ca، Mg، Sr [23].

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من قبل أن زجاج فوسفات الرصاص المطعم بـ Ln_2O_3 حيث (Ln= Eu, Dy, Tb) يحسن استقرار الزجاج ويعزز مقاومة التبلور، في حين تزيد إضافة Er_2O_3 إلى زجاج فوسفات الرصاص من الميل نحو التبلور، لوحظت نفس الظاهرة في زجاج بورات الرصاص، حيث جميع عينات الزجاج المحتوية على الأيونات الترابية النادرة غير متبلورة تمامًا، باستثناء تلك المطعمة بـ Er^{3+} [38]. من أجل زيادة فعالية المضخمات الضوئية والليزرات المطعمة بالايربيوم عادة ما يتم إضافة الإيتربيوم كمطعم ثاني والذي يعرض مقطع امتصاص كبير قياسا بالايربيوم وحزمة امتصاص واسعة (من 850 nm إلى 1070 nm) في هذه الحالة يعتبر الإيتربيوم المستثير أو المحفز (يمثل عملية الضخ) بالنسبة للايربيوم الذي يمثل المنشَّط (الماص للطاقة المنبعثة من الإيتربيوم) [15].

الجدول (III-4): مقاطع الامتصاص والانبعاث لأيوني الايربيوم واليتربيوم مع معدل الحياة [15].

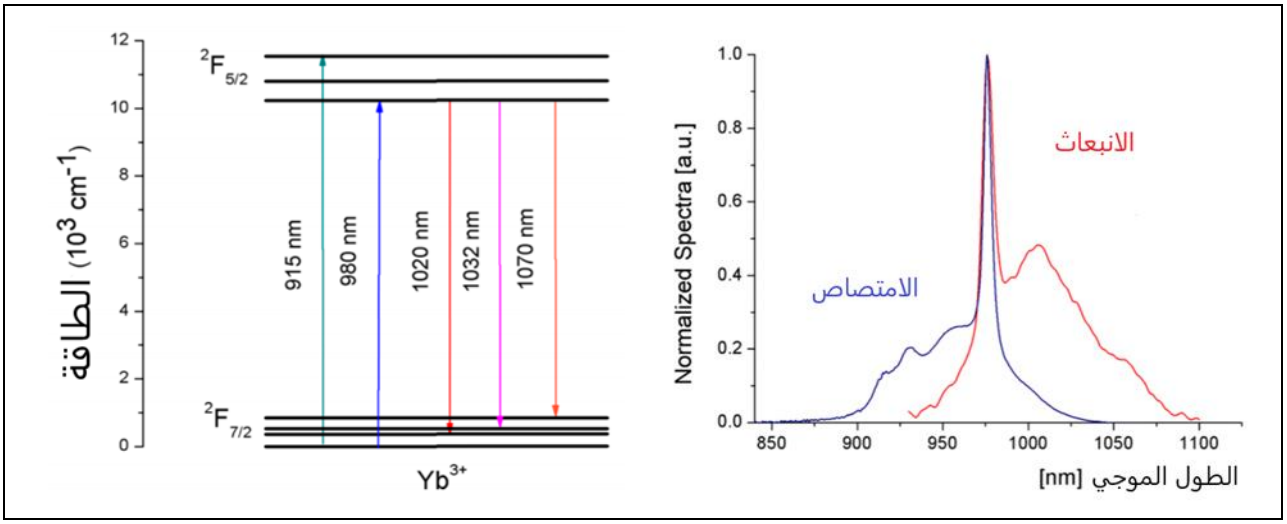
	الإيتربيوم	الايربيوم
مقطع الامتصاص (cm^2)	$\sim 1.6 \times 10^{-20}$ $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	$\sim 1.5 \times 10^{-21}$ $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ $\sim 6.6 \times 10^{-21}$ $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$
مقطع الانبعاث(cm^2)	1.4×10^{-20} $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	$\sim 7.0 \times 10^{-21}$ $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
مستوى الضخ ($ions/cm^2$)	1.4×10^{20}	4.0×10^{20}
مدة حياة الحالة المثارة (ms)	1.2 $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	8.0 $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

4-2. الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيون الإيتريبيوم (Yb^{3+}):

❖ الخواص الطيفية لأيون الإيتريبيوم Yb^{3+}:

من بين الأيونات الترابية النادرة، الإيتريبيوم وهو واحد من الأيونات الأكثر استخداما في تصنيع الليزرات الفوسفاتية. يكون الليزر المنبعث لأيون Yb^{3+} ذات أطوال موجية تتراوح من 970 nm إلى 1020nm والناجمة عن الانتقال الإلكتروني من المستوي $^2F_{5/2}$ إلى $^2F_{7/2}$، ويكون نطاق الامتصاص واسع جدا من 850nm إلى 1070nm تقريبا [15].

يشتهر أيون الإيتريبيوم ببساطة مخططه الطاقوي الذي يعتمد على نظام ثنائي المستويات، من مزايا هذا النظام أنه يقلل من حدوث بعض الاختلالات مثل: الاسترخاء متعدد الفونون والامتصاص في الحالة المثارة [15].



الشكل (III-2): مستويات الطاقة وكذا طيف الامتصاص والانبعاث لأيون الإيتريبيوم [15].

4-3. الزجاج الفوسفاتي ثنائي التطعيم بـ (Er^{3+}+Yb^{3+}):

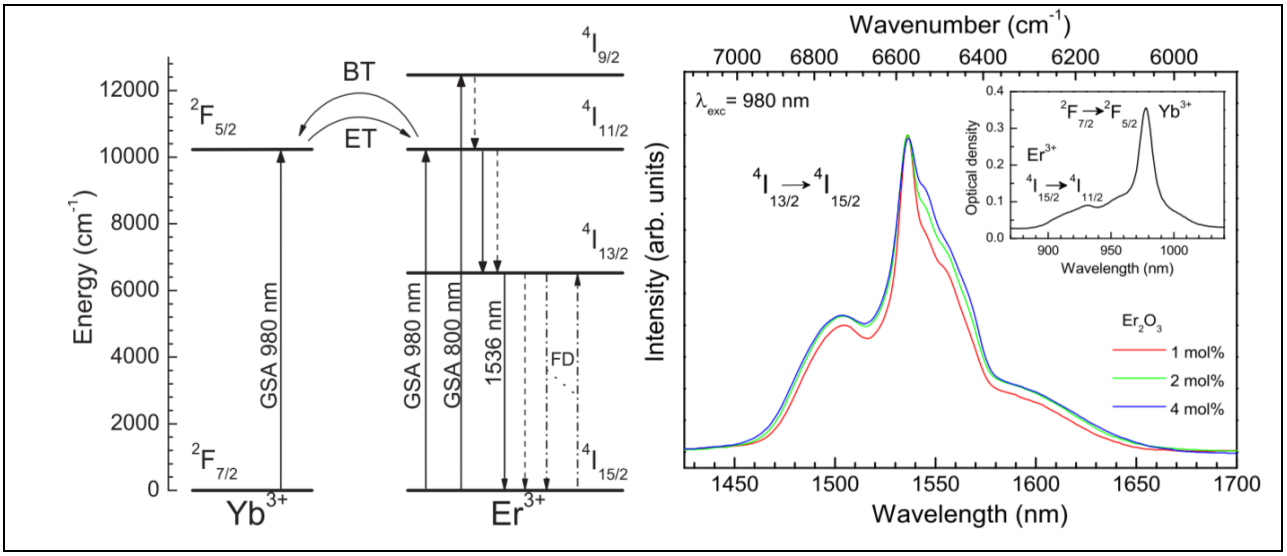
تتمركز الانبعاثات العريضة والشبه المستقرة للأشعة تحت الحمراء عند حوالي 1536 نانومتر والناتجة من التطعيم الثنائي لـ (Yb^{+3}+ Er^{+3}) في المضيف الفوسفاتي [15].

يعتبر الزجاج الفوسفاتي مضيف ممتاز من أجل نظام التطعيم الثنائي (Yb^{+3}+ Er^{+3}) وذلك لمزايا يحققها كمقطع انبعاث عالي [15].

أيضا، بمقارنة طاقة الفونون مع الزجاج السيليكاتي (~ 1100 cm^{-1}) فإن طاقة الفونون واسعة جدًا في المضيف الفوسفاتي (~1200 cm^{-1}) وهي تزيد من إمكانية الانتقال بالاسترخاء من المستوي $^4I_{11/2}$ إلى $^4I_{13/2}$ والتي تمنع رجوع الطاقة المحولة من Er^{+3} إلى Yb^{+3} [15].

علاوة على ذلك، بفضل التداخل بين طيف الانبعاث لـ Yb^{+3} ($^2F_{5/2}$ إلى $^2F_{7/2}$) وطيف الامتصاص لـ Er^{+3} ($^4I_{15/2}$ إلى $^4I_{11/2}$)، فإن فعالية الطاقة المحولة منYb^{+3} إلىEr^{+3} في الزجاج الفوسفاتي يمكن أن تبلغ 95% [15].

في الشكل (3) نلاحظ مستويات الطاقة لأيوني الإيتريبيوم والإيربيوم وتحول الطاقة بينهما أي بين المستويين $^2F_{5/2}$ و $^4I_{11/2}$ وكذا طيف الامتصاص والانبعاث لهما، حيث يلعب الانتقال الفعال من Yb^{+3} ($^2F_{5/2}$) إلى Er^{+3} ($^4I_{11/2}$) دورًا مهمًا في تعزيز انعكاس السكان في المستوى $^4I_{13/2}$ [39].



الشكل (3-III): مستويات الطاقة لأيوني الإيتريبيوم والإيربيوم وتحول الطاقة بينهما وكذا طيف الامتصاص والانبعاث [40].

وجد لونغ ورفاقه انه في حالة التطعيم الثنائي (Er, Yb) كان الربح أفضل، ويكون اعظمي عندما يكون التطعيم بالإيتربيوم في حدود $1.82.10^{20}$ ions/cm^3 ، وعند زيادة التطعيم عن هذه القيمة يتناقص الربح وفسر ذلك بالانتقال المعاكس للطاقة من Er^{+3} ($^4I_{11/2}$)، الى Yb^{+3} ($^2F_{5/2}$)، أو تشكل أزواج من الأيونات الإيتريبيوم او عناقيد من الإيتريبيوم [41].

الجدول (5-III): النتائج المحصل عليها لبعض أنواع الزجاج الفوسفاتي ثنائية التطعيم ب (Er^{3+}+Yb^{3+})

رمز الزجاج	Er^{+3}+ Yb^{+3} [×10^{20} ions/cm^3]	T_g (°C)	T_x (°C)	λ_{ab} (nm)	σ_{ab} $.10^{-21}$ (cm^2)	λ_{em} (nm)	σ_{em} $.10^{-21}$ (cm^2)	$\tau(ms)$	n	Ref
YPG	6.15	522	812	915		978		0.90	1.553	34
IOG-1A	Er_2O_3 1.15 wt%Yb_2O_3 4.75 wt%			975	6.65	1530	7.35	8.26		39
IOG-1B	Er_2O_3 2.16 wt%Yb_2O_3 4.70 wt%			975	6.72	1530	7.09	9.18		
IOG-1C	$Er_2O_3$2.31 wt%Yb_2O_3 3.57wt%			975	6.88	1530	7.38	8.78		

IOG-1D	Er_2O_3 4.00 wt%Yb_2O_3 3.00 wt%			975	6.90	1530	7.56	7.82		
La Li P_4O_{12}	Er : 0.53 Yb : 10			977	1.33	1535	7.98	9.465		42
Nb2.5	Er : 0.511 Yb : 0	464	660	980	1.76	1533	4.86	11.4	1.58	1
Nb30	Er : 0.519 Yb : 0	625	689	980	1.93	1533	5.15	8.9	1.75	1
Nb40	Er : 0.543 Yb : 0	646	724	980	2.03	1533	5.39	7.0	1.95	1
Nb50	Er : 0.520 Yb : 0			980	2.31	1533	5.54	4.5	2.29	1
Nb2.5	Er : 0.511 Yb : 0	464	660	1530	5.87				1.58	1
Nb30	Er : 0.519 Yb : 0	625	689	1530	6.36				1.75	1
Nb40	Er : 0.543 Yb : 0	646	724	1530	6.26				1.95	1
Nb50	Er : 0.520 Yb : 0			1530	6.69				2.29	1
Nb2.5	Er: 0 Yb :10.43			980	9.79	976	3.69	2.1		1
Nb30	Er: 0 Yb: 10.32			980	11.66	976	4.22	1.8		1
Nb40	Er: 0 Yb: 10.53			980	13.39	976	5.45	1.1		1
Nb2.5	Er: 0.520 Yb :10.40	493	651	980	9.40	1533	4.05		1.59	1
Nb30	Er: 0.527 Yb: 10.54	643	743	980	11.41	1533	4.86		1.77	1
Nb40	Er: 0.532 Yb: 10.65	656	746	980	15.12	1533	5.15		1.99	1
10G2	Er: 1.76 Yb: 2.56			980	7.6	1533	8.0	6.8		43
10G1-A	Er: 0.99 Yb: 3.99			975	6.65	1534	7.35	8.26		44

10G1-B	Er 1.88 Yb: 3.98			975	6.72	1534	7.28	9.18		44
10G1-C	Er :2.00 Yb: 3.01			975	6.88	1534	7.56	8.78		44
10G1-D	Er: 3.47 Yb: 2.53			975	6.90	1534	7.60	7.82		44
A_0	Er: 0 Yb: 2.753			975	3.93	975	5.98	0.84	1.556	45
La Li P_4O_{12}	Er: 0.96 Yb: 18.2			970	4.0	1540	4.8			46
Nb2.5	Er: 0.520 Yb:10.40	493	651	1500	5.77					1
Nb30	Er: 0.527 Yb: 10.54	643	743	1500	6.26					1
Nb40	Er: 0.532 Yb: 10.65	656	746	1500	6.95					1
Qx / Yb	Er: 0 Yb: 2.215			946	2.0	975	7.0	2.0	1.53 [44]	47
PABN	Er_2O_3 1.00 wt%Yb_2O_3 4.00 wt%	494				1540	5.8	9.09		48
PABN Bi2.5	Er_2O_3 1.00 wt%Yb_2O_3 4.00 wt%$_3$	483				1540	5.85	9.05		48
PABN Bi5	Er_2O_3 1.00 wt%Yb_2O_3 4.00 wt%	470				1540	5.9	9.00		48
PABN Bi7.5	Er_2O_3 1.00 wt%Yb_2O_3 4.00 wt%	466				1540	6.3	8.38		48
PABN Bi10	Er_2O_3 1.00 wt%Yb_2O_3 4.00 wt%	460				1540	6.7	8.03		48
V12	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 0.5 wt%			975		977	7.5	1.0	1.53	49
V13	Er_2O_3 0.00			972	7.0	1019	11.9	1.70	1.62	50

	wt%Yb_2O_3 300 wt%									
V14	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%			972	5.9	1024	12.1	1.65	1.76	50
V15	$Er_2O_3$0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%			973	6.55	1026	13.2	1.50	1.89	50
V16	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%			972	6.8	1018	10.6	1.70	1.64	50
V17	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%			972	6.4	1017	9.5	1.60	1.61	50
V18	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%			973	6.4	1013	10.8	1.60	1.66	50
V19	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%			972	6.5	1012	10.2	1.65	1.65	50
V20	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%			973	6.7	1012	9.6	13.70	1.64	50
V21	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%			973	6.2	1012	8.7	1.65	1.66	50
V22	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%			972	6.0	1012	7.9	1.60	1.62	50
V23	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%			972	6.0	1012	9.1	1.64	1.55	50
V24	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%			972	6.4	1014	9.9	1.66	1.70	50
V25	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3			972	9.2	1021	10.5	1.65	1.70	50

	300 wt%									
NZLE 0	Er_2O_3 0.00 wt%Yb_2O_3 300 wt%	271	427	976		1550	7.7	7.53	1.31	51
NZLE 1	Er_2O_3 0.5 wt%Yb_2O_3 0.5 wt%	281	455	976		1550	6.2	8.64	1.31	51
NZLE 2	Er_2O_3 0.50 wt%Yb_2O_3 1.00 wt%	290	473	976	0.9	1550	7.2	8.48	1.31	51
V0	Er_2O_3 0.15 wt%Yb_2O_3 4.00 wt%			975	0.89	1533	5.10	7.94	1.517	52
V4	Er_2O_3 0.15 wt%Yb_2O_3 4.00 wt%			975		1533	5.21	7.80	1.518	52
V8	Er_2O_3 0.15 wt%Yb_2O_3 4.00 wt%			975		1533	4.54	7.70	1.518	52
V12	Er_2O_3 0.15 wt%Yb_2O_3 4.00 wt%			975		1533	4.83	7.83	1.520	52
PBNE Y1	Er_2O_3 0.10 wt%Yb_2O_3 0.05wt%			980		1530		1.968	1.52	32
PBNE Y2	Er_2O_3 0.10 wt%Yb_2O_3 0.10 wt%			980		1530		2.201	1.52	32
Verre	Er_2O_3 1.00 wt%Yb_2O_3 1.00 wt%			980	6.1	1536	11	4.8		53

من الجدير بالذكر بشكل خاص أن التركيز المنخفض جدًا من OH^- في زجاج LaLiPO يجعل من هذا الزجاج فوسفاتي قريب جدًا من مركبات الفلوروفوسفات من ناحية الخواص البصرية [42].

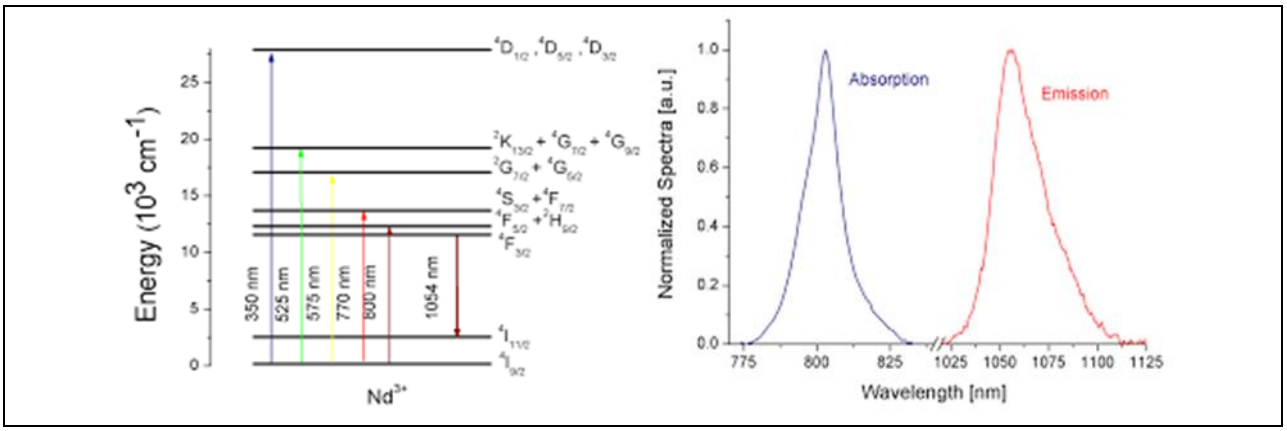
ان احتمالية الانبعاث التلقائي ترتبط ارتباطا كبيرا بتغير البنية المحيطة بأيون الايربيوم، حيث تزداد بزيادة نصف قطر مغير الشبكة وتتناقص بزيادة نسبة المغيرات داخل الشبكة [54].

4-4. الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيون النيوديوم (Nd^{3+}):

❖ الخواص الطيفية لأيون النيوديوم Nd^{3+}:

ينتج عن البنية ($4f^3$) لأيون النيوديميوم (Nd^{3+}) واحد وأربعين مستوي طاقي، حيث المستوى الأدنى ($^4I_{9/2}$) هو الأكثر استقرار. تبدأ من هذا المستوى المستقر كل الانتقالات الإلكترونية والتي تشمل مجال الأشعة تحت الحمراء والمرئي والفوق بنفسجي [55].

يتميز عنصر النيوديميوم ببنية معقدة جدا، حيث يتميز بأقوى انتقال من المستوي الأول إلى المستوي $^4I_{11/2}$ مما يؤدي إلى ذروة قصوى عند طول الموجة 1053نانومتر في معظم الزجاج الفوسفاتي، وذلك بفضل العديد من نطاقات الامتصاص في المرئي والأشعة تحت الحمراء القريبة [56].



الشكل (III-4): مستويات الطاقة وكذا طيف الامتصاص والانبعاث لأيون النيوديوم [15].

عندما يتم ضخ النيوديميوم عند790 نانومتر فانه سيصدر عدة أطوال موجية أهمها:1300نانومتر،1060 نانومتر و860 نانومتر [14]، الانتقالات الطيفية لأيون النيوديميوم ممثلة بالشكل (III-4).

ومن أهم الانتقالات التي تؤدي الى عملية التضخيم الضوئي هي كما يلي:

- تتم عمليات الامتصاص للأشعة الناتجة عن عملية الضخ بين المستويات $^4I_{9/2}$و $^4F_{5/2}$، $^2H_{9/2}$ أما مستويات الضخ$^4F_{5/2}$، $^2H_{9/2}$ فهي تقترن حراريا في درجة حرارة الغرفة وبالتالي تشكل طيف امتصاص مستمر بين 755 نانومتر و810 نانومتر، بينما هو المستوي الأساسي ($^4I_{9/2}$) [57].
- السويات $^4F_{5/2}$، $^2H_{9/2}$ لها عمر قصير جدا [57]. حيث تسترخي الأيونات بسرعة بشكل غير إشعاعي وصولا إلى المستوي$^4F_{3/2}$، في هذه السوية الشبه مستقرة يمكن الحصول على العديد من التحولات الإشعاعية كالتالي [14]:
  - الانتقال من المستوي $^4F_{3/2}$ إلى $^4I_{13/2}$ ينتج عنه انبعاث بطول موجي 1,3 ميكرومتر.
  - الانتقال من السوية $^4F_{3/2}$ إلى $^4I_{11/2}$ ينتج عنه إصدار فوتون ذو طول موجي قدره 1,06 ميكرومتر.
  - الانتقال من المستوي $^4F_{3/2}$ إلى $^4I_{9/2}$ ينتج عنه إصدار فوتون بطول موجة قدره 0,86 ميكرومتر.
- في المستوي الشبه مستقر $^4F_{3/2}$ يتم امتصاص الإشارة عند الطول الموجي 1,3 ميكرومتر والتي توافق الانتقال من المستوي $^4F_{3/2}$ إلى المستوي $^4G_{7/2}$،

هذا الامتصاص في الحالة المثارة يعد من أكبر عيوب عنصر النيوديوم، هذه الظاهرة تؤدي إلى اخلاء سكاني للمستوي المستقر $^4F_{3/2}$ وذلك بامتصاص الإشارة المراد تضخيمها [14].

من أهم العيوب الموجودة في عنصر النيوديوم هو الانبعاث عند 1060 نانومتر، بغض النظر عن نوع الزجاج المستعمل فإن مقطع الانبعاث الفعال عند 1300 نانومتر أضعف بكثير من 1060 نانومتر [58]، وبالتالي فإن الحصول على الانبعاث عند 1300نانومتر مشروط بتقييد الانبعاثات عند 1060 نانومتر وهذا ممكن بفضل جهاز طول موجي انتقائي [59]، ومنه فان النيوديوم يحتل المركز الأكثر الاهتمام في ظل هذه الظروف [14].

يوفر الزوج [فوسفات-نيوديوم] أفضل أداء للتضخيم عند 1060 نانومتر لأن الزجاج الفوسفاتي المطعم بالنيوديوم له أعلى عامل ربح مقارنة بالزجاج السيليكاتي المطعم بالنيوديوم [14]؛ كما يزيد الفوسفور من طاقة الاهتزاز القصوى في الشبكة، وبالتالي فإنه يؤدي إلى انخفاض في العمر غير الإشعاعي لأقرب المستويات [60].

كما أن:

- عمر الزجاج الفوسفاتي أقصر من عمر الزجاج السيليكاتي وهذا بسبب مجموعة الهيدروكسيل [61].
- تزداد الكثافة ومؤشر الانكسار للزجاج من نفس التركيبة مع محتوى ذرات النيوديوم [62].
- من أجل معرفة المقادير المميزة للزجاج الفوسفاتي بعد التطعيم مثل (العمر الإشعاعي، المقطع العرضي للانبعاث المحفز، احتمالية الانتقال الإشعاعي.....) يتم حساب هذه القيم من خلال نظرية جود-أوفلت.
- في حالة الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيونات النيوديوم تكون قيم احتمالية الانبعاث التلقائي مرتفعة وهذا بالنسبة للانتقال من $^4F_{3/2}$ إلى $^4I_{9/2}$.

- نظرية جود-أوفلت:

تسمح نظرية جود أوفلت (1962)، تسمح بتحديد الوسائط الطيفية للزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة، مثل احتمالية الانتقال الاشعاعي بين مستويين طاقويين، مدة الحياة المثارة، وتعتمد هذه النظرية على عصابات الامتصاص لأيون الترابي النادر، من أجل تحديد قوى الاهتزاز لثنائي القطب الكهربائي DE وثنائي القطب المغناطيسي DM للانتقال بين مستويين [12].

سيتم في الجدول الموالي عرض بعض الوسائط الطيفية للزجاج فوسفاتي مطعم بالنيوديوم حسب نظرية جود-أوفلت.

الجدول (III-6): الوسائط الطيفية للزجاج الفوسفاتي المطعم بالنيوديومNd.

رمز الزجاج	Nd^{+3} [$\times 10^{20}$ ions/ cm^3]	T_g (°C)	T_x (°C)	λ_{ab} (nm)	σ_{ab} 10^{-21} (cm^2)	λ_{em} (nm)	σ_{em} 10^{-21} (cm^2)	$\tau(ms)$	n	Ref
NPG	0.72	522	790	785		1054		0.33	1.557	7
PKSAN10	1.0 mol%			355		1051.4	40.5	0.172	1.535	63

PKBAN10	1.0 mol%					1054.4	64.8	0.144		64
PKMAN10	1.0 mol%					1053.5	44.1	0.194		65
LHG-8	(0-2) mol%	485		808		1053	36	0.351	1.5296	66
LG-770	(0-2) mol%	461		808		1053	39	0.349	1.5067	66
LG-750	(0-2) mol%	450		808		1053.5	37	0.367	1.5257	66
LHG-80	-	402		808		1054	42	0.327	1.5429	66
Q88	-	367		808		1054	40	0.326	1.5449	66
NPBPA5	0.5 mol%			798		882	14.08	0.718		66
N31	1.22	445				1053	38	0.348	1.540	67
N41	1.22	465				1053	39	0.351	1.510	67
NAP2	(0.01-6) mol%	545				1053	37	0.400	1.530	67
PAN	0.5 mol%			580	35.2	1059		0.330		68
V1	0.568			875.5		890	2.5	0.210	1.654	68
V5	2.722			875.5		890	1.8	0.275	1.654	69
V10	5.249			875.5		890	2.1	0.254	1.656	69
V15	7.514			875.5		890	1.2	0.482	1.654	69
V20	9.789			875.7		890	1.6	0.513	1.656	69
V25	11.730			875.7		890	1.3	0.783	1.654	69
V1	0.568			875.5		1054	23.0	0.210	1.654	69
V5	2.722			875.5		1054	30.7	0.275	1.654	69
V10	5.249			875.5		1054	30.3	0.254	1.656	69
V15	7.514			875.7		1054	17.4	0.482	1.654	69
V20	9.789			875.7		1054	16.7	0.513	1.656	69
V25	11.73			875.7		1054	16.8	0.783	1.654	69

الجدول (III-7): الوسائط الطيفية للزجاج الفوسفاتي المطعم بالنيوديومNd.

رمز الزجاج	Nd^{+3} [$\times 10^{20}$ ions/cm^3]	λ_{ab} (nm)	λ_{em} (nm)	σ_{em} 10^{-21} (cm^2)	$\tau(ms)$	n	Ref
PLK1	2.00 wt%	501	595/662	108.2/5.8	0.182/0.614		70
PLK2	2.00 wt%	501	597/662	196.1/9.0	0.106/0.380		70
PLK3	2.00 wt%	501	597/663	201.6/10.4	0.106/0.355		70
PLK4	2.00 wt%	501	595/663	251.4/10.5	0.096/0.350		70
PLK5	2.00 wt%	501	597/663	281.4/10.9	0.095/0.342		70
PNK1	2.00 wt%	501	596/663	223.8/11.8	0.090/0.306		70
PNK2	2.00 wt%	501	593/660	275.4/9.5	0.091/0.353		70
PNK3	2.00 wt%	501	593/661	220.5/8.8	0.104/0.393		70
PNK4	2.00 wt%	501	596/667	161.4/7.7	0.149/0.485		70
PNK5	2.00 wt%	501	596/661	272.3/9.1	0.093/0.360		70
ED2			1064	29.0	0.310		71
Q98	2 %	803	1054	45.0	0.308	1.555	72
LG760	-	803	1054	45.0	0.323	1.508	72
N31	4 %	803	1054	40.0	0.340	1.528	72

يعد المقطع الفعال للانبعاث من أهم ما يميز الليزر حيث تشير قيمته إلى احتمال انبعاث الفوتونات من مادة الليزر، كما أن مدة الحياة الاشعاعية والتي تمثل الزمن المتوسط التي تبقى فيه الايونات في المستوي المستقر.

للمقارنة بين مختلف المركبات الزجاجية النشطة التي تم التعرض لها من حيث الربح المحتمل، نقارن المقطع الفعال للانبعاث ومدة الحياة الاشعاعية لمستوى الاثارة، وبالتالي سيكون العامل المهم الذي سيسمح لنا بتحديد قدرة المصفوفة الزجاجية على توليد الربح او الكسب هو الجداء $(\sigma_{em} \times \tau_{rad})$.

من هذه النتائج يمكننا القول:

- **الزجاج الفوسفاتي المطعم بالايربيوم:**

بمقارنة معامل الربح أو الكسب لمختلف المركبات الزجاجية النشطة المطعمة بالايربيوم، وجدنا ان أعلى معامل ربح يعود للزجاج ذو المواصفات التالية:

معامل ربحه: $140.139.10^{-21}$ (cm².ms)

رمزه: Ca P CG

تركيبته: $50P_2O_5.30Na_2HPO_4.19.8CaCl_2$-$0.2ErCl_3$

- **الزجاج الفوسفاتي المطعم بالايربيوم والايتربيوم:**

بمقارنة معامل الربح أو الكسب لمختلف المركبات الزجاجية النشطة المطعمة بالايربيوم والايتربيوم، وجدنا ان أعلى معامل ربح يعود للزجاج ذو المواصفات التالية:

معامل ربحه: $75.5307.10^{-21}$ (cm².ms)

رمزه: $LaLiP_4O_{12}$

تركيبته: $75.5P_2O_5$ -$10.5Li_2O$-$3.47\ La_2O_3$-$10\ Yb_2\ O_3$-$0.53\ Er_2\ O_3$

- **الزجاج الفوسفاتي المطعم بالنيوديوم:**

بمقارنة معامل الربح أو الكسب لمختلف المركبات الزجاجية النشطة المطعمة بالنيوديوم، وجدنا ان أعلى معامل ربح يعود للزجاج ذو المواصفات التالية:

معامل ربحه: $26.733.10^{-21}$ (cm².ms)

رمزه: PLK5

تركيبته: $68P_2O_5$-$25Li_2O$-$5K_2O$-$2Nd_2O_3$

تم في هذا الفصل عرض بعض المعلومات الطيفية بخصوص ثلاث عناصر من العناصر الترابية النادرة (الايربيوم، الإيتريبيوم النيوديميوم) وأثر هذه الأيونات على الزجاج خاصة الفوسفاتي (محور الدراسة) وما تكسبه من خصائص جد فعالة تؤهله ليكون مرشحا واعدا للعديد من التطبيقات في مجال المضخمات البصرية وهذا استنادا للقيم والمعلومات التي تم إبرازها في هذا الفصل.

مراجع الفصل الثالث

مراجع العربية

[10] سعود بن حميد اللحياني، "الليزر وتطبيقاته"، مطبوعة جامعة أم القرى، كلية العلوم التطبيقية، (2017)، [متوفر على: https://www.alfreed-ph.com].

[55] عبد العزيز إبراهيم الواصل، معتصم إبراهيم خليل، "كيمياء اللانثانيدات والاكتنيدات"، الطبعة الثالثة، دار العبيكان، جامعة الملك سعود، المملكة العربية السعودية، (2019).

المراجع الأجنبية

[1] L. 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 doctorat, université bordeaux1, France, (2002).

[2] V. Balan, "verres Chalcogénures pour l'optique intégrée", thèse de doctorat, université sciences et techniques de Languedoc, Montpellier ll, France, (2003).

[3] B. Viallet, "Conception d'un amplificateur optique à 1,3 µm : spectroscopie de couch minces de LaF3 dopé Nd3+ et développement de procédés technologique innovant", thèse de doctorat, université Paul Sabatier de Toulouse, France, (2005).

[4] S. Bordais, "Etude des amplificateurs et laser 1µm de forte puissance à base de fibre double gaine dopée ytterbium", thèse de doctorat, université de Rennes l, France, (2002)

[5] T. Wächtler, "Conception of an integrated optical waveguide amplifier", Project report, Technische Universität Chemnitz, Germany, (2002).

[6] G. Karlsson, F. Laurel, J. Tellefsen, B. Denker, B. Galagan, V. Osiko, and S. Sverchkov: "Development and characterization of Yb-Er laser glass for high average power laser diode pumping", Appl. Phys. B, vol. 75, pp. 41-46, July. 2002.

[7] D. Pugliese, N.G. Boetti, J. Lousteau, E. Ceci-Ginistrelli, E. Bertone, F. Geobaldo, and D. Milanese, "Concentration quenching in an Er-doped phosphate glass for compact optical lasers and amplifiers", J. Alloys Compd., vol. 657, pp. 678-683, Feb. 2016.

[8] R. Stępień, M. Franczyk, D. Pysz, I. Kujawa, M. Klimczak, and R. Buczyński, "Ytterbium-phosphate glass for microstructure fiber laser, Materials", vol. 7, pp. 4723-4738, Jun. 2014.

[9] N.G. Boetti, D. Pugliese, E. Ceci-Ginistrelli, J. Lousteau, D. Janner, and D. Milanese, "Highly doped phosphate glass fibers for compact lasers and amplifiers": a review, Appl. Sci., vol. 7, p. 1295, Dec. 2017.

[11] J. M. Jouanno, "Amplification optique dans des guides d'ondes réalises par échange d'ions dans des verres phosphates dopés par des terres rares", thèse de doctorat, Institut national polytechnique, Grenoble, France, (1995)

[12]	I. Vasilief, "Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium : spectroscopie et amplification optique", thèse doctorat, université Claude Bernard Lyon l, France, (2003)
[13]	P. Jenouvrier, "Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couch minces de titanate de terres rares élaborées par solgel et intégration dans des dispositifs actifs", thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, France, (2003).
[14]	A. Beggas, "Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares (Application Amplificateur Optique)", mémoire de magister, centre universitaire D'el-oued, Algérie, (2010).
[15]	N.G. Boetti, D. Pugliese, E. Ceci-Ginistrelli, J. Lousteau, D. Janner, and D. Milanese, "Highly doped phosphate glass fibers for compact lasers and amplifiers": a review, Appl. Sci., vol. 7, p. 1295, Dec. 2017.
[16]	K. Hattori et al.: Materials Science and Engineering B54 (1998) 15–17
[17]	S. V. J. Lakhman and A. Sureshkumar, J. Phys. Chem. Solids Vol. 49, No. 2. pp. 133-138, (1988).
[18]	S. Jiang, T. Luo, B. Hwang, F. Smekatala, K. Seneschal, J. Lucas, N. Peyghambarian, Journal of Non-Crystalline Solides 263&264 (2000) 364-368.
[19]	L. Zhang, H. Hu, F. Lin, "Emission properties of highly doped Er^{3+} boroaluminate glass", Materials Letters 47 (2001) 189.193.
[20]	P. C. Pecker, N. A. Ollsson, J. R. Simpson, "Erbium doped par amplifiers fundamentals and technology", Ed. Academic Press, Hardcover, (1997).
[21]	B.J. Chen, G.C. Righini, M. Bettinelli, A. Speghini, "A comparison between different methods of calculating the radiative lifetime of the $^4I_{13/2}$ level of Er^{3+} in various glasses", Journal of Non-Crystalline Solids 322 (2003) 319.323.
[22]	K.Pradeesh, C.J.Oton, V.K.Agotiya, M.Raghavendra, G.Vijaya Prakash, "Optical properties of Er+3 doped alkali chlorophosphite glasses for optical amplifiers", Optical Materials 31 (2008) 155.160.
[23]	Y. Gangfeng, J. Zhonghong, D. Zaide, Y. Bing, Y. Tingzhao, F. Zhouming, "Effect of Network Modifiers on Spectroscopic Properties of Erbium-doped Phosphate Glasses", Journal of Wuhan University of Technology Mater. SCi. Ed. Vol. 20 No. 1. Mar. 2005.
[24]	G.C. Righini, S. Pelli, M. Fossi, M. Brenci, A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, A. Speghini, M. Bettinelli, "Characterization of Er^{+3} doped sodium-niobium phosphate glasses, Rare-Earth-Doped Materials and Devices Proceedings of Spie", Vol. 4282 (2001).
[25]	H. Ebendor, D. Ehrt, M. Bettinelli, A. Speghini, H. Ebendor, D. Ehrt, M. Bettinelli, A. Speghini, "Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er+3 in fluoride phosphate and phosphate glasses", Journal of Non-Crystalline Solids 240 (1998) 66.78.

[26]	Y. Lu, Y. Lu, H. Fang, Naiben Ming, "Up conversion of 1.064 pm Nd: YAG laser pulses into intense visible light in erbium-doped phosphate fibers", Optics Communications 115 (1995) 110 - 114.
[27]	Y.C. Ratnakaram, A. Viswanadha Reddy, R.P. Sreekanth Chakradhar, "Electronic absorption spectra and energy gap studies of Er^{+3} ions in different chlorophosphite glasses", Spectrochemical Acta Part A 58 (2002) 1809.1822.
[28]	A. A. Reddy, S. Babu, G. Prakash, Optics Communications 285 (2012) 5364–5367.
[29]	S. N. Houde-walter, P. M. Peters, J. F. Stebbins, Q. Zeng, J. of Non-Crystalline Solids 286 (2001) 118-131
[30]	L. Rama Moorthy, T. Srinivasa Rao, K. Janardhnam, A. Radhapathy, Spectrochemical Acta Part A 56 (2000) 1759–1771
[31]	K. Linganna, M. Rathaiah, N. Vijaya, C. Basavapoornima, C. K. Jayasankar, S. Ju, W. T. Han, V. Venkatramu, "Ceramics International", S0272-8842 (15) 00020-6
[32]	N. Sdiri, H. Elhouichet, C. Barthou, M. Ferid, Journal of Molecular Structure 1010 (2012) 85–90.
[33]	D. Pugliese, N. G. Boetti, J. Lousteau, E. Ceci-Ginistrelli, E. Bertone, F. Geobaldo, D. Milanese, J. of Alloys and Compounds 657 (2016) 678-683.
[34]	D. Pugliese, N. G. Boetti, E. Ceci-Ginistrelli, D. Gallichi-Nottiani, D. Janner, J. Lousteau and D. Milanese, ICTON, IEEE 2018
[35]	H. Yamauchi, Y. Ohishi, Optical Materials 27 (2005) 679–690.
[36]	A. A. Reddy, S. S. Babu, K. Pradeesh, C. J. Otton, G. V. Prakash, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 4047–4052.
[37]	P. Nandi, G. Jose, "Erbium doped phospho-tellurite glasses for 1.5um optical amplifiers", Optics Communications 265 (2006) 588.593.
[38]	Pisarski, W.A., Goryczka, T., Wodecka-Duś, B., Płońska, M., Pisarska, J., "Structure and properties of rare earth - doped lead borate glasses Mater", Sci. Eng. B 122, 94 (2005).
[39]	K. Liu, E.Y.B. Pun, J. of Alloys and Compounds 470 (2009) 340-346
[40]	F. Revira-Lopez et al., "Er^{3+}-Yb^{3+} codoped phosphate glasses used for an efficient 1.5 um broadband gain medium", optical materials, 34, (2012).
[41]	L. Zhang, H. Hu, C. Qi, F. Lin, Optical Materials, 17. (2001) 371-377.
[42]	A. F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, Journal of Alloys and Compounds 300 –301 (2000) 123 –130
[43]	S. Berneschi, "Micro laser in rare earths doped glasses", these doctorate, University Degli Study di, Bologna, (2006).
[44]	K. Liu, E. Y. B. Pun, "Comparative studies of spectroscopic properties in Er^{3+}- Yb^{3+} codoped phosphate glasses", Journal of Alloys and Compounds 470 (2009) 340-346.
[45]	S. Liu, A. Lu, "Physical and spectroscopic properties of Yb^{3+} doped borophosphate laser glasses", Hindawi Publishing Corporation, Laser

	Chemistry, Volume (2008), Article, I. D 656490, 6 pages, doi: 10. 1155/2008/656490.
[46]	L. Zhang, H. Hu, C. Qi, F. Lin, "Spectroscopic properties and energy transfer in Yb^{3+}-Er^{3+} doped phosphate glasses", Optical materials 17 (2001) 371-377.
[47]	R. Koch, W.A. Clarkson, D.C. Hanna, S. Jiang b, M.J. Myers, D. Rhonehouse, S.J. Hamlin, U. Griebner, H. Schönnagel, "Efficient room temperature cw Yb: glass laser pumped by a 946 nm Nd: YAG laser", Optics Communications 134(1997) 175-178.
[48]	Y. Fang, L. Hu, M. Liao, L. Wen, "Effect of bismuth oxide on the thermal stability and Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} /Yb^{3+} co-doped aluminophosphate glasses", Spectrochemical Acta Part A 68 (2007) 542.547.
[49]	L. Shujiang, L. Anxian, T. Xiaodong, H. Shaobo, "Investigation on Structures and Properties of Yb^{3+} Doped Laser Glasses", Journal of rare earths 24 (2006) 163 - 167.
[50]	C. Jiang, H. Liu, Q. Zeng, X. Tang, F. Gan, "Yb: Phosphate laser glass with high emission cross-section", Journal of Physics and Chemistry of solids 61(2000) 1217-1223.
[51]	A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M. Férid, Journal of Luminescence, S0022-2313(13)00830-2, http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.12.008.
[52]	K. Linganna, R. Narro-García, P. Manasa, H. Desirena, E. De la Rosa, C.K. Jayasankar, Journal of Rare Earths 36 (2018) 58-63
[53]	F. Rivera-López, P. Babu, L. Jyoth, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Martín, C.K. Jayasankar, V. Lavín , Optical Materials 34 (2012) 1235–1240
[54]	A.-F. Obaton et al. / Journal of Alloys and Compounds 300 –301 (2000) 123 –130
[56]	E. Snitzer, Optical Masers action of Nd^{3+} in barium crown glass. Phy. Rev.lett, (1961), 7.
[57]	V. Benoit, conception d'un amplificateur optique à 1,3µm,spectroscopie de couches minces de laF_3 dopé Nd^{3+} et développement de procédés technologiques innovants, thèse doctorat, université Paul Sabatier de Toulouse, France, 2005.
[58]	J. M. Jouanno, Amplification optique dans des guides d'ondes réalises par échange d'ions dans des verres phosphates dopes par des terres rares, thèse doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, France, 1995.
[59]	Y. C. Ratnakaram, A. viswanadha, R. Bull Mater, Correlation of radiative properties of rare earth ions (Pr^{3+} and Nd^{3+}) in chlorophosphate glasses-01 and 5%mol concentrations-,vol. 24, No.5 October 2001, pp. 539-545.
[60]	G. Canat, Conception et réalisation d'une source impulsionnelle à fibre dopée Er- Yb millijoule de grande brillance spectrale, thèse doctorat, l'école nationale supérieure de l'aéronautique et de l'espace, France, 2006.

[61]	A. F. Obaton, C. Parent, G. leflem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, "Yb^{3+}, Er^{3+} codoped $LaLiP_4O_{12}$ glass-a new eye- safe laser at 1535 nm", journal of Alloys and compounds 300-301(2000),123-130.
[62]	M. Liao, H. Sun, L. Wen, Y. Fang, L. Hu, "Effect of alkali and alkaline earth floride introduction on thermal stability and structure of fluorophos-phate glasses", Materials chemistry and physics 98(2006), 154-158.
[63]	K. U. Kumar, P. Babu, K. H. Jang, H. J. Seo, C. K. Jayasankar, A. S. Joshi, J. of Alloys and Compounds 458 (2008) 509–516.
[64]	R. Balakrishnaiah, P. Babu, C. K. Jayasankar, A. S. Joshi, A. Speghini, M. Bettinelli, J. Phys. Condens. Matter 18 (2006) 165.
[65]	S. Surendra Babu, P. Babu, C. K. Jayasankar, A. S. Joshi, A. Speghini, M. Bettinelli, J. Phys. : Condens. Matter 18 (2006) 3975.
[66]	J. H. Campbell, T. I. Suratwala, Journal of Non-Crystalline Solids 263-264 (2000) 318-341.
[67]	L. Hu, H. Dongbing, H. Chen, X. Wang, T. Meng, L. Wen, J. Hu, Y. Xu, S. Li, Y. Chen, W. Chen, S. Chen, J. Tang, B. Wang, Optical Materials (2016) 1-8**.**
[68]	V. M. Martins, D. N. Messias, J. L. Doualan, A. Braudb, P. Camy, N. O. Dantas, T. Catunda, V. Pilla, A. A. Andrade, R. Moncorgé, Journal of Luminescence162 (2015), 104–107.
[69]	A. de L. F. Novais, N. O. Dantas, I. Guedes, M. V. D. Vermelho, Journal of Alloys and Compounds, (2015).
[70]	Y. C. Ratnakaram, N. V. Srihari, A. Vijaya Kumar, D. Thirupathi Naidu, R. P. S. Chakradhar, Optical absorption and photoluminescence properties of Nd^{+3} doped mixed alkali phosphate glasses-spectroscopic investigations, Spectrochimica Acta Part A 72 (2009) 171-177.
[71]	L. R. P. Kassab, N. D. R. Junior, S. L. Oliveira, Laser spectroscopy of Nd^{+3}-doped PbO. Bi2O3. Ga2O3. BaO glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3224-3229.
[72]	A. Agnesi, L. Carra, G. Reali, Phosphate Nd: glass materials for femtosecond pulse generation, Optical Materials 30 (2008) 1828-1831.
[73]	P. KOTHARI and R. K. NARIYAL, Chemical Science Transactions, 2014, 3(4), 1415-1417.

الخاتمة العامة

إن الهدف الأساسي لهذا العمل هو دراسة الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة (الايربيوم، الإيتريبيوم، النيوديوم) وإبراز السمات المكتسبة لهذا الزجاج جراء عملية التطعيم، ولغرض ذلك كانت أول محطات هذا العمل بداية بالتعريف العام بالزجاج بكونه مادة صلبة لا بلورية تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي، كما أن للزجاج عدة أنواع ويختلف باختلاف مكوناته ولعل أبرزها الزجاج الأوكسيدي الذي في فحواه الزجاج الفوسفاتي، الذي يتميز بالعديد من الخصائص البصرية والحرارية المتميزة (تم عرضها بالتفصيل في الفصل الأول) التي أهلته ليجتاز عالم الصناعة وبقوة خاصة في صناعة المضخمات الضوئية والليزر.

وفي المرحلة الثانية من هذا العمل تم التطرق إلى مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة والتي تم اختيارها لخصائصها الطيفية المثيرة للاهتمام بشكل خاص، فالتقدم التكنولوجي قد أعطى هذه العناصر أهمية خاصة، ففي ظل الثورة الصناعية التكنولوجية أصبحت تلعب دورا حاسما في صناعة الأجهزة الالكترونية وغيرها، كما أنها تستخدم أيضا في الالكترونات الضوئية (ليزر)، لذا فإن الفصل الثاني قد سلط الضوء على هذه العناصر الترابية النادرة ودورها، حيث تعرض هذه الأيونات النادرة العديد من الانتقالات الإشعاعية التي تمسح مجالا واسعا من أطوال الموجات (من الأشعة تحت الحمراء إلى الأشعة فوق البنفسجية)، بالإضافة إلى ذلك لديهم مستويات طاقة الضخ غير مستقرة مما يسهل عملية الانعكاس السكاني وبالقابل مدة حياة مستوي الاثارة كبير نسبيا مما يزيد في احتمال الانبعاث المستحث.

وكان عنوان الفصل الثالث "الزجاج الفوسفاتي المطعم بالذرات الترابية النادرة" يمثل صلب العمل، حيث يعرض نتائج وأبحاث كانت ثمرة جهود الكثير من العلماء والباحثين، وقد تم التركيز على بعض العوامل والمقادير مثل (تركيز الأيونات، قرينة الانكسار، المقطع الفعال، مدة الحياة، ...)، باستعمال معامل الربح تم تحديد المرشح الأفضل (لكل أيون من الأيونات التي تم التعرض اليها) لأن يشغل عالم التطبيقات الفعالة مثل الليزرات والمضخمات الضوئية.

هذه الدراسات التي تفيد وبقوة أهمية إدراج الزجاج الفوسفاتي المطعم بالذرات الترابية في المنظومات الليزرية والمضخمات الضوئية، وذلك راجع للنتائج المهمة المحصل عليها كالذوبانية العالية لأيونات العناصر الترابية النادرة في هذا النوع من الزجاج والذي يعطي ربح أعلى، وهو ما نبغي.

الملحق

الجدول (1.A): البنية الالكترونية للعناصر [4] (الخاص بالفصل الثاني).

العدد الذري	العنصر	الرمز	التوزيع الالكتروني للذرات	التوزيع الالكتروني للأيونات	المستوي الاساسي
21	Scandium	Sc	$[Kr]4s^2 3d^1$	[Kr]	$^1S_0$
39	Yttrium	Y	$[Ar]5s^2 4d^1$	[Ar]	$^1S_0$
57	Lanthane	La	$[Xe]5d^1 6s^2$	[Xe]	$^1S_0$
58	Cerium	Ce	$[Xe]4f^2 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^1$	$^2F_{5/2}$
59	Praseodymium	Pr	$[Xe]4f^3 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^2$	$^3H_4$
60	Neodymium	Nd	$[Xe]4f^4 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^3$	$^4I_{9/2}$
61	Promethium	Pm	$[Xe]4f^5 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^4$	$^5I_4$
62	Samarium	Sm	$[Xe]4f^6 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^5$	$^6H_{5/2}$
63	Europium	Eu	$[Xe]4f^7 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^6$	$^7F_0$
64	Gadolinium	Gd	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^7$	$^8S_{7/2}$
65	Terbium	Tb	$[Xe]4f^9 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^8$	$^7F_6$
66	Dysprosium	Dy	$[Xe]4f^{10} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^9$	$^6H_{15/2}$
67	Holmium	Ho	$[Xe]4f^{11} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	$^5I_8$
68	Erbium	Er	$[Xe]4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
69	Thulium	Tm	$[Xe]4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	$^3H_6$
70	Ytterbium	Yb	$[Xe]4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
71	Lutecium	Lu	$[Xe]4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{14}$	$^1S_0$

حيث: $[Xe] = [1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$

الجدول (2.A): رمز الزجاج وتركيبه الخاص بالنيوديميوم.

رمز الزجاج	تركيبة الزجاج	المرجع
NPG	P2O5 - K2O - Al2O3 - B2O3 - SiO2 - PbO - La2O3	7
PKBAN10	58.5P2O5 + 17K2O+ 14.5BaO + 9Al2O3 + 1Nd2O3)	64
PKMAN10	$58.5P_2O_5 + 17K_2O + 14.5MgO + 9Al_2O3 + 1Nd_2O_3$	65
PKSAN10	$58.5P_2O_5 + 17K_2O + 14.5SrO + 9Al_2O_3 + 1.0Nd_2O_3$	63
LHG-8	(56-60) P_2O_5+(8-12) Al_2O_3+(13-17) K_2O+(10-15) BaO+(0-2) Nd_2O_3	66
LG-770	(58-62) P_2O_5+(6-10) Al_2O_3+(20-25) K_2O+(5-10) MgO+(0-2) Nd_2O_3	66
LG-750	(55-60) P_2O_5+(8-12) Al_2O_3+(13-17) K_2O+(10-15) BaO+(0-2) Nd_2O_3	66
LHG-80	-	66
Q88	-	66
NPBPA5	Na $(PO3)^6$70%-BaO15%-PbO 10%-Al_2O3 5%-$Nd_2O_3$0.5%	73

N31	(58-62) P_2O_5+(8-12) Al_2O_3+(12-16) K_2O+(8-12) BaO+(1-2) Nd_2O_3	67
N41	(58-62) P_2O_5+(6-10) Al_2O_3+(20-25) K_2O+(8-12) MgO+(1-2) Nd_2O_3	67
NAP2	P_2O_5(45-70)+Li_2O(15-35)+Na_2O(0-10)+Al_2O_3(10-15)+Nd_2O_3(0.01-6)+La_2O_3(0-6)+ SiO_2(0-8)+B_2O_3(0-8)+MgO(0-18)+CaO (0-15)+SrO(0-9)+BaO(0-9)+ZnO(0-15)	67
PAN	$40P_2O_5 + 20Al_2O_3 + 40Na_2CO_3 + 0.5Nd_2O_3$	68
PxNd	(xNd : $Pb_3(PO_4)^2$)	69
PLK1	$68P_2O_5$-$5Li_2O$-$25K_2O$-$2Nd_2O_3$	70
PLK2	$68P_2O_5$-$10Li_2O$-$20K_2O$-$2Nd_2O_3$	70
PLK3	$68P_2O_5$-$15Li_2O$-$15K_2O$-$2Nd_2O_3$	70
PLK4	$68P_2O_5$-$20Li_2O$-$10K_2O$-$2Nd_2O_3$	70
PLK5	$68P_2O_5$-$25Li_2O$-$5K_2O$-$2Nd_2O_3$	70
PNK1	$68P_2O_5$-$5Na_2O$-$25K_2O$-$2Nd_2O_3$	70
PNK2	$68P_2O_5$-$10Na_2O$-$20K_2O$-$2Nd_2O_3$	70
PNK3	$68P_2O_5$-$15Na_2O$-$15K_2O$-$2Nd_2O_3$	70
PNK4	$68P_2O_5$-$20Na_2O$-$10K_2O$-$2Nd_2O_3$	70
PNK5	$68P_2O_5$-$25Na_2O$-$5K_2O$-$2Nd_2O_3$	70
ED2	-	71
Q98	-	72

الجدول (3.A): رمز الزجاج وتركيبه الخاص بالايربيوم.

رمز الزجاج	تركيبة الزجاج المطعم بالايربيوم	المرجع
PALM	$64P_2O_5$-$12Al_2O_3$-$3.5Er_2O_3$-La_2O_3-20.5MO	18
PE	P_2O_5.Li_2O. La_2O_3.Er_2O_3	19
Ph- L-28	-	20
Ph- L-12	-	20
Ba-Ph	99Ba $(PO_3)^2$.1Er $(PO_3)^3$	21
Cd-Ph	99Cd $(PO_3)^2$.1Er $(PO_3)^3$	21
Ca-Ph	99Ca $(PO_3)^2$.1Er $(PO_3)^3$	21
Sr-Ph	97.5Sr (PO3)2.2.5Er (PO3)3	21
NPP0	60PbCl2- 40P2O5	22

NPP10	10 Na2O-50PbCl2- 40P2O5	22
NPP20	20Na2O-40PbCl2- 40P2O5	22
NPP30	30 Na2O-30PbCl2- 40P2O5	22
LPA20	72P2O5-8Al2O3-20Li2O	23
NPA20	72P2O5-8Al2O3-20Na2O	23
KPA20	72P2O5-8Al2O3-20K2O	23
NPA15	77P2O5-8Al2O3-15Na2O	23
NPA25	67P2O5-8Al2O3-25Na2O	23
NPA30	62P2O5-8Al2O3-30Na2O	23
NPA35	57P2O5-8Al2O3-35Na2O	23
MPA20	72P2O5-8Al2O3-20MgO	23
CPA20	72P2O5-8Al2O3-20CaO	23
SPA20	72P2O5-8Al2O3-20SrO	23
BPA20	72P2O5-8Al2O3-20BaO	23
BPA15	77P2O5-8Al2O3-15BaO	23
BPA25	67P2O5-8Al2O3-25BaO	23
BPA30	62P2O5-8Al2O3-30BaO	23
BPA35	57P2O5-8Al2O3-35BaO	23
R1	29.9Na2O-30.8P2O5-18.7Nb2O5-13.9Ga2O3-6.6Er2O3-0.1(Al2O3+AlF3)	24
R2	29.9Na2O-30.8P2O5-18.7Nb2O5-14Ga2O3-6.6Er2O3	24
R964	38.1Na2O-9.5P2O5-14.3Nb2O5-14.3Ga2O3-19BaO-4.8Er2O3	24

KBaP	35KPO3-45Ba (PO3)2-19.1Al(PO3)3-0.9Er2O3	25
CaZnBaP	7Mg (PO3)2-(19.6Ca+18.9Ba+21.5Zn)(PO3)2-21.5Al(PO3)3-11.5Er2O3	25
PBLNKA	56P2O5 .15.5BaO .7.5Li20 .3Na2O .10K20 -7Al203.1PbO	26
LPCG	50P2O5.30Na2HPO4.19.8LiCl-0.2ErCl3	27
NPCG	50P2O5.30Na2HPO4.19.8NaCl-0.2ErCl3	27
KPCG	50P2O5.30Na2HPO4.19.8KCl-0.2ErCl3	27
CaPCG	50P2O5.30Na2HPO4.19.8CaCl2-0.2ErCl3	27
PbPCG	50P2O5.30Na2HPO4.19.8PbCl2-0.2ErCl3	27
NAPT	48P2O5–21Na2O–23Al2O3–6TeO2–2Er2O3	28
NAPT	48P2O5–21Na2O–23Al2O3–5TeO2–3Er2O3	28
NAPT	48P2O5–21Na2O–23Al2O3–4TeO2–4Er2O3	28
NAPT	48P2O5–21Na2O–23Al2O3–3TeO2–5Er2O3	28
NAPT	48P2O5–21Na2O–23Al2O3–2TeO2–6Er2O3	28
NAPT	48P2O5–21Na2O–23Al2O3–1TeO2–7Er2O3	28
AP1	58.14P2O5-12.6Al2O3-23.26Na2O-6Er2O3 wet	29
AP2	58.14P2O5-12.60Al2O3-23.26Na2O-6Er2O3 dry	29
AP3	60P2O5-13Al2O3-24Na2O-3Er2O3	29
AP4	60P2O5-13Al2O3-24Na2O-0.91La2O-2.09Er2O3	29
AP5	60P2O5-13Al2O3-24Na2O-1.87La2O-1.13Er2O3	29
AP6	60P2O5-13Al2O3-24Na2O-2.84La2O-0.16Er2O3	29
A	39 (NaPO3)6-30B2O3-10BaCl2 -20LiCl-ErCl3	30

B	39 (NaPO3)6-30B2O3-10BaCl2 -20NaCl-ErCl3	30
C	39 (NaPO3)6-30B2O3-10BaCl2 -20KCl-ErCl3	30
PKSAEr10	(61.5) P2O5 + 10 K2O + (15.5) SrO + 12 Al2O3 + 1 Er2O3	31
PBNE1	85P2O5–10B2O3–(4.95)Na2O–0.05Er2O3	32
PBNE2	85P2O5–10B2O3–(4.90)Na2O–0.10Er2O3	32
PBNE3	85P2O5–10B2O3–(4.85)Na2O–0.15Er2O3	32
Er1	P2O5 - Li2O -Al2O3 - BaO - MgO - Gd2O3-0.02Er2O3	33
Er2	P2O5 - Li2O -Al2O3 - BaO - MgO - Gd2O3-1Er2O3	33
Er3	P2O5 - Li2O -Al2O3 - BaO - MgO - Gd2O3-2Er2O3	33
Er4	P2O5 - Li2O -Al2O3 - BaO - MgO - Gd2O3-6Er2O3	33
Er5	P2O5 - Li2O -Al2O3 - BaO - MgO - Gd2O3-10.50Er2O3	33
EPG	P2O5 - K2O - Al2O3 - B2O3 - SiO2 - PbO - La2O3	34
PGaGe	PbO–Ga2O3–GeO2	35
ErNAP2	92NAP-6Al2O3-2Er2O3, NAP=Na3Al2P3O12	36
ErNAP3	92NAP-5Al2O3-3Er2O3, NAP=Na3Al2P3O12	36
ErNAP4	92NAP-4Al2O3-4Er2O3, NAP=Na3Al2P3O12	36
ErNAP5	92NAP-3Al2O3-5Er2O3, NAP=Na3Al2P3O12	36
ErNAP6	92NAP-2Al2O3-6Er2O3, NAP=Na3Al2P3O12	36
ErNAP7	92NAP-1Al2O3-7Er2O3, NAP=Na3Al2P3O12	36
ErNAP8	92NAP-8Er2O3, NAP=Na3Al2P3O12	36
NPT	19Na2O.30P2O5.50TeO2.1Er2O3	37

NPT	19Li2O.30P2O5.50TeO2.1Er2O3	37

الجدول (4.A): رمز الزجاج وتركيبته الخاص بالإيتربيوم و/ أو Er+Yb

رمز الزجاج	تركيبة الزجاج المطعم بالإيتربيوم و/ أو Er+Yb	المرجع
YPG	P2O5 - K2O - Al2O3 - B2O3 - SiO2 - PbO - La2O3	34
IOG-1 A	-	39
IOG-1 B	-	39
IOG-1 C	-	39
IOG-1 D	-	39
$LaLiP_4O_{12}$	75.5P2 O5 -10.5Li2O-3.47 La2O3-10 Yb2 O3-0.53 Er2 O3	42
Nb2.5	0,501 Ca(PO3)2 - 0,425 NaPO3- 0,049 Na2B4O7- 0,025Nb2O5	1
Nb30	0,360 Ca(PO3)2 - 0,305NaPO3 - 0,035 Na2B4O7- 0,30Nb2O5	1
Nb40	0,308 Ca(PO3)2 - 0,262 NaPO3- 0,03 Na2B4O7 - 0,40Nb2O5	1
Nb50	0,308 Ca(PO3)2 - 0,262 NaPO3- 0,03 Na2B4O7 - 0,50Nb2O5	1
10G2	90.44P2O5-4.56Na2O- 2Er2O3-3Yb2O3	43
10G1-A	60P2O5-24Na2O-13Al2O3- (Er2O3+Yb2O3)	44
10G1-B	60P2O5-24Na2O-13Al2O3- (Er2O3+Yb2O3)	44
10G1-C	60P2O5-24Na2O-13Al2O3- (Er2O3+Yb2O3)	44
10G1-D	60P2O5-24Na2O-13Al2O3- (Er2O3+Yb2O3)	44
A_0	63P2O5-7Al2O3-1Nb2O5-10Li2O-18BaO-1Yb2O3	45
LaLiP4O12	75.5P2 O5 -10.5Li2O-3.47 La2O3-18.1 Yb2 O3-0.96 Er2 O3	46
Nb2.5	0,501 Ca(PO3)2 - 0,425 NaPO3- 0,049 Na2B4O7- 0,025Nb2O5	1

Nb30	0,360 Ca(PO3)2 - 0,305NaPO3 - 0,035 Na2B4O7- 0,30Nb2O5	1
Nb40	0,308 Ca(PO3)2 - 0,262 NaPO3- 0,03 Na2B4O7 - 0,40Nb2O5	1
Qx/Yb	QX: Phosphate. avec 5%Yb2O3	47
PABN	65P2O5.4Yb2O3 .11Al2O3.5BaO.15Na2O.1Er2O3	48
PABNBi2.5	2.5Bi2O3 .62.5P2O5.4Yb2O3 .11Al2O3.5BaO.15Na2O.1Er2O3	48
PABNBi5	5Bi2O3 .60P2O5.4Yb2O3 .11Al2O3.5BaO.15Na2O.1Er2O	48
PABNBi7.5	7.5Bi2O3 .57.5P2O5.4Yb2O3 .11Al2O3.5BaO.15Na2O.1Er2O3	48
PABNBi10	10Bi2O3 .55P2O5.4Yb2O3 .11Al2O3.5BaO.15Na2O.1Er2O3	48
V12	61P2O5-9Al2O3-15M2O-14M.O-0.5Sb2O3-0.5Yb2O3	49
V13	60P2O5-10Nb2O5-30K2O	50
V14	50P2O5-20Nb2O5-30K2O	50
V15	40P2O5-30Nb2O5-30K2O	50
V16	60P2O5-10Nb2O5-10K2O-20Na2O	50
V17	60P2O5-10Nb2O5-10K2O-20Li2O	50
V18	60P2O5-10Nb2O5-10K2O-20BaO	50
V19	60P2O5-10Nb2O5-10K2O-20SrO	50
V20	60P2O5-10Nb2O5-10K2O-20CaO	50
V21	60P2O5-10Nb2O5-10K2O-20ZnO	50
V22	60P2O5-10Nb2O5-10K2O-20MgO	50
V23	60P2O5-10Nb2O5-25K2O-5La2O3	50
V24	60P2O5-10Nb2O5-25K2O-5TiO2	50
V25	60P2O5-10Nb2O5-25K2O-5WO3	50

NZLE0	74.5 NaH_2PO_4–20ZnO–5Li_2CO_3–0.5Er_2O_3	51
NZLE1	73.5 NaH_2PO_4–20ZnO–5Li_2CO_3–0.5Er_2O_3 – 0.5Yb_2O_3	51
NZLE2	73 NaH_2PO_4–20ZnO–5Li_2CO_3–0.5Er_2O_3 –1Yb_2O_3	51
V0	62.85P_2O_5-8Al_2O_3-12 BaO-13K_2O-0.15Er_2O_3-4.0Yb_2O_3	52
V4	62.85P_2O_5-8Al_2O_3-8 BaO-4Ba-13K_2O-0.15Er_2O_3-4.0Yb_2O_3	52
V8	62.85P_2O_5-8Al_2O_3-4 BaO-8Ba-13K_2O-0.15Er_2O_3-4.0Yb_2O_3	52
V12	62.85P_2O_5-8Al_2O_3-12Ba-13K_2O-0.15Er_2O_3-4.0Yb_2O_3	52
PBNEY1	85P_2O_5-10B_2O_3-4.85Na_2O + 0.1Er_2O_3 +0.05Yb_2O_3	32
PBNEY2	85P_2O_5-10B_2O_3-4.8Na_2O-0.1Er_2O_3-0.1Yb_2O_3	32
Verre	58.5-P_2O_5-17K_2O-13.5 BaO-9Al_2O_3-1$Yb_2O_3$1Er_2O_3	53

الملخص

يستعمل الزجاج المطعم بالأيونات الترابية النادرة كمضخمات ضوئية في ميدان الاتصالات ووسط فعال لليزر، وهذا راجع للخصائص المتميزة للزجاج والزجاج الفوسفاتي بصفة أخص، والذي يعتبر أفضل أنواع الزجاج المستعمل لهذا الغرض.

لهذا السبب، كان الهدف من هذا العمل هو دراسة الزجاج الفوسفاتي المطعم بالذرات الترابية النادرة، في البداية تم تقديم فكرة عامة على الزجاج من خلال التعريف بعموميات الزجاج عامة والفوسفاتي خاصة، ومن بعد ذلك تم عرض السمات الطيفية التي تتميز بها العناصر الترابية النادرة ولعل أبرزها يكمن في امتلاكها العديد من الانتقالات الضوئية التي تمسح مجالا واسعا من أطوال الموجات من الموجات الفوق بنفسجية وصولا إلى تحت الحمراء.

وفي الأخير تمت الإشارة إلى مجموعة من الأعمال والأبحاث التي أنجزت على الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة التالية (الايربيوم، الإيتريبيوم، النيوديوم)، وتم التركيز على بعض العوامل والمقادير مثل (تركيز الأيونات، قرينة الانكسار، المقطع الفعال، مدة الحياة ...). باستعمال معامل الربح تم تحديد المرشح الأفضل لأن يشغل عالم التطبيقات الفعالة مثل الليزرات والمضخمات الضوئية.

الكلمات المفتاحية: الزجاج الفوسفاتي، العناصر الترابية النادرة، التطعيم، الليزر، المضخمات الضوئية، الايربيوم، الإيتريبيوم، النيوديميوم.

Abstract

In The field of communication and active laser medium, rare-earth ions doped glasses are used as optical amplifiers, in view of the amazing properties of glasses specially phosphate glasses, which is the better one for this application.

For this reason, the objective of this work is a review of many studies, which were done about the rare-earth ions doped phosphate glasses. First, a general idea about the glasses such as:(definition, physical properties….) were given, then the spectral characterization of rare-earth elements were displayed, which they have a lot of optical transitions scanning a wide range of wavelengths spectrum, from ultraviolet to infrared.

Finally, the results of many works and researches about phosphate glasses doped with (Nd, Er, Yb) were exposed, here we focused for Important factors such as:(ions concentration, refractive index, active section, life time ...). These factors give many important information about the element…

Thanks to the gain factor, which was used to determine the best glass of each kind of (Nd, Er, Yb) doped phosphate glasses, these glasses of high qualities can be used as laser and optical amplifiers.

Key words: Phosphate glasses, rare -earth ions, doped, laser, optical amplifiers, Erbium, Ytterbium, Neodymium.