



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية العلوم والتكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ليسانس أكاديمي



رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مجال: علوم المادة فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء الإشعاع

من إعداد: مصباحي الطاهر

بليلة عبد القادر

الموضوع

دراسة الزجاج الفلوريدي المطعم بالايربيومEr

نوقشت يوم: .../..6../2015

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

مناقشا
مؤطرا

غوقالي مبروك
بقاص عزالدين

الموسم الجامعي: 2015/2014



إهداء



إلي أمي و أبي العزيزين حفظهما الله لي

إلي كل أفراد أسرتي، سندي في الدنيا

إلي كل أقاربي إلي كل رفقاء الدراسة.

خاصة عماد و عبد الله و انور و أيوب وباقي الزملاء

إلي خريجي قسم الفيزياء دفعة 2014 - 2015

وإلي كل من غضب عندما لم يجد اسمه مكتوب في الورقة

فاسمه في القلب محفوظ

الطاهر و عبد القادر





شكر وعرفان



الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، بداية نشكر الله سبحانه و تعالی على توفيقنا في إعداد هذه المذكرة، كما نتقدم ببالغ الشكر و التقدير للأستاذ المشرف بقاص عز الدين على العمل الكبير الذي قدمه، و بفائق الشكر للجنة المناقشة، كما لا أنسى شكري الخالص للدكتور منصور بوبكر الذي أفادنا بالنصائح القيية، كما نشكر الأستاذة سامية على مساعدتنا، وفقى نهاية هذا العمل لا يسعنا إلا أن نشكر عمادة معهد العلوم والتكنولوجيا بجامعة الوادي وخاصة قسم الفيزياء، وأيضا نشكر جميع أساتذة مشوارنا الدراسي، وخاصة غوقالي مبروك وعسكري سهيلة.

الطاهر و عبد القادر



الفهرس

الإهداء
تشكرات
قائمة الأشكال
الجدول

الصفحة

العنوان
مقدمة عامة

* الفصل الأول: مفاهيم عامة حول الزواج *

1	I. مفاهيم حول الزواج
1	1.I. مقدمة
1	2.I. لمحة تاريخية
2	3.I. تعريف الزواج
2	4.I. بنية الزواج
3	5.I. التحول الزواجي
4	6.I. أنواع الزواج الضوئي
7	7.I. خواص الزواج
9	الخلاصة

* الفصل الثاني: الايونات الترابية النادرة *

11	II الايونات الترابية النادرة
11	1.II. مقدمة
11	2.II. لمحة تاريخية
11	3.II. الايونات الترابية النادرة
14	4.II. مستويات الطاقة
15	5.II. تفاعل أيونات العناصر الترابية النادرة مع الضوء
19	الخلاصة

* الفصل الثالث: الزواج المطعم بالايونات الترابية النادرة *

21	III. الزواج المطعم بالأيونات الترابية النادرة
21	1.III. مقدمة
21	2.III. المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة
22	3.III. ذوبانية أيونات العناصر الترابية النادرة
23	4.III. التضخيم الضوئي
27	الخلاصة

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
* الفصل الأول: مفاهيم عامة حول الزجاج *		
الشكل (I.1)	تغير الحجم بدلالة درجة الحرارة لمادة بلورية ومادة زجاجية	2
الشكل (2.I)	تغير الحجم بدلالة درجة الحرارة من أجل سرعات تبريد مختلفة	4
الشكل (3.I)	منحني الشفافية لأنواع الزجاج التالية: زجاج الأكسيدي والزجاج الهالوجيني والزجاج الكالكوجيني	7
* الفصل الثاني: اللبونات الترابية الناعرة *		
الشكل (1.II)	تمثل تخطيطي لرفع التوالد للتفاعلات الكهربائية للزجاج سبين مدار المستويات الطاقة لأيون HO^{+3}	15
الشكل (2.II)	مبدأ الامتصاص	16
الشكل (3.II)	مبدأ الانبعاث	16
الشكل (4.II)	مبدأ الانبعاث المحرض	17
* الفصل الثالث: الزجاج المطعم باللبونات الترابية الناعرة *		
الشكل (1-III)	مكانية إدماج ايون في مادة السيليكات دونا تعديل الشبكة	22
الشكل (2-III)	رسم تخطيطي لمبدأ المضخم الضوئي	23
الشكل (3-III)	مخطط مستويات الطاقة لأيون الايريبيوم Er^{+3}	24
الشكل (4-III)	نظام دو ثلاث مستويات طاقة	25

قائمة الرموز

الرمز	التسمية	الرمز	التسمية
n	قرينة انكسار الزجاج	$\alpha(t)$	معامل التمدد الحراري الطولي (الخطي) في مجال حراري ΔT .
C	سرعة انتشار الضوء في الفراغ	$\Delta l / l_0$	الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي l0
C_v	سرعة انتشار الضوء في الزجاج	ΔT	الزيادة في درجة الحرارة
D	معامل التشتت للزجاج	σ_i	الناقلية الكهربائية للنوع i
η	معامل اللزوجة	n_i	عدد حاملات الشحنة من النوع i في وحدة الحجم
T	إجهاد القص	q_i	شحنة النوع i
$dy/\tau dt$	سرعة التشوه الزاوي (سرعة القص).	μ_i	الحركية الكهربائية للنوع i .
J	العزم الحركي الكلي	H	هاملتون التفاعل
E	طاقة السوي	ψ	دالة الموجة المرتبطة بالذرة
P	عدد الفونونات	I	الشدة الضوئية للإشارة المارة خلال الموجه
L	العزم الزاوي المداري الكلي	σ_{21}, σ_{12}	المقطع الفعال للامتصاص وللانبعاث على الترتيب
Hel	التفاعل الكولومبي	N₂, N₁	الإسكان للمستويين 1 و 2
A₁₂	معامل أينشتاين	α	ضياح الانتشار للطول الموجي المعتبر (m-1).

مقدمة عامة

بدأت صناعة الزجاج بالتطور منذ القرن السابع عشر، حيث أدخلت عدة تعديلات على هذه الصناعة، وذلك من أجل الحصول على مواصفات فيزيائية وكيميائية أفضل، هذا والجدير بالذكر أن ما حدث في القرن العشرين من تطور في صناعة المنتجات الزجاجية يطغى على جميع التطورات السابقة، فقد أصبح من الضروري إنتاج زجاج يختلف في مواصفاته عن الزجاج العادي^[1].

يهيمن السيلييس على صناعة الزجاج منذ نشأتها بفضل قابليته للتزجيج، ووفرتة ورخص كلفته، ومع ذلك، فقد أظهرت التقنيات المعاصرة الحاجة لمتطلبات جديدة تفوق خواص الزجاج السيليكاتي التقليدي، ضمن هذا السياق، تنشط الأبحاث لتعميق فهم بنية الزجاج وسلوكه وخواصه بهدف تحسين أدائه، وذلك بتطوير أنواع جديدة من الزجاج، كالزجاج الكالكوجيني والزجاج الفلوريدي والزجاج الفوسفاتي^[1].

لقد اشتهرت أيونات العناصر الترابية النادرة لإظهارها انبعاثات محفزة في حالة مزجها في مادة زجاجية، على الرغم من أنها ليست الأيونات الوحيدة التي يمكن استخدامها في الأوساط الفعالة لليزرات الصلبة الزجاجية^[2].

تمكن الباحثون من تطعيم الألياف الزجاجية بالأيونات الإيريبيوم (Er)، أعطى دفعة قوية لاستخدام أنظمة الألياف البصرية عند الطول الموجي 1550nm، وكذلك ميزة طيف الانبعاث للايونات الترابية النادرة الذي يعطي مجال واسع من الضوء وكذلك تتميز اقل فقد وغير ضارة بالصحة، أدى ذلك التطعيم للحصول على مضخمات ذات كسب مرتفع، أطلق عليها مضخمات الليف المطعم بالإيريبيوم (Er، Erbium) "EDFA (Doped Fiber Amplifiers)، مضخمات الليف المطعم بالإيريبيوم والتي وجدت استخداما واسعا في أنظمة الاتصالات السريعة، وبرزت أنظمة نقل تعتمد على استخدام نبضات طبيعية، والتي تمكنها من قطع مسافات طويلة دون توهين، ويكون طويل نسبيا أي يكون عدة أمتار، وفي أيطار تصغير الأجهزة نستبدل الليف النشط بالموجه البصري والذي يعطي نفس الربح في الإشارة^[3].

نقدم هذه المذكرة والتي هي تحت عنوان الزجاج المطعم بالاربيوم Er^{+3} . قسمت هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول نلخص فيها أهم نتائج هذه الدراسة:

➤ الفصل الأول :

"الزجاج" تطرقنا في هذا الفصل إلى بنية وتركيبية الزجاج، وأهم خواصه العامة، وكذا أهم أنواعه.

➤ الفصل الثاني:

"الخصائص الطيفية للأيونات الترابية النادرة" قمنا بإعطاء المفاهيم الأساسية لمطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة، ورأينا أن التشكيل الإلكتروني لهذه العناصر يلعب دوراً مهماً في إكسابها العديد من الخصائص الفريدة، التي تأهلها بأن تكون من أهم العناصر التي يسهل دمجاها في الزجاج لتكسبه خواص طيفية جيدة وكذلك تطرقنا إلى تفاعل المادة مع الأيونات الترابية النادرة.

➤ الفصل الثالث:

"الزجاج المطعم بالأيونات الترابية النادرة" يهتم بشروط عملية التطعيم، والمقادير المناسبة لهذه العملية لتفادي التأثيرات الجانبية على خواص الزجاج المرجوة. من أجل تحقيق ليزرات ومضخات الضوئية ذات كسب عالي وتطرقنا إلى مبدأ التضخيم وعبارة الربح.

I. الفصل الأول : مفاهيم عامة حول الزجاج

1.1. مقدمة:

يعتبر الزجاج من المواد الأكثر قدما وجمالا حيث استخدم من قبل الإنسان في شتي المجالات منذ زمن قديم، فقد تم استعماله في صناعة الأواني للديكور والحلي وأدوات القطع والسهام....، ويعد الزجاج من المواد المهمة حيث أخذ اهتماما في المجال العلمي والتقني لفترة طويلة ومازال يتطور إلى اليوم لأن الزجاج يكتسب عدة أشكال فيكون على شكل سائل وذلك تحت درجات الحرارة المرتفعة وهذا ما يسمح بتغيير خصائصه وتنوعها وذلك بحسب استعماله. حيث استخدم صوف الزجاج كعازل حراري، وفي الاتصالات والطب استعملت الألياف البصرية، واستعمل الزجاج في العديد من التخصصات تشمل الميكانيك والبصريات والكيمياء... فما هو الزجاج؟ وكيف تكون بنيته؟ وما هي خصائصه؟ وكيف يتم الحصول عليه؟

2.1. لمحة تاريخية:

بحسب المؤرخين فقد تم اكتشاف الزجاج لأول مرة بمحض الصدفة من حوالي 4000 سنة من قبل تجار بلاد ما بين النهرين أو المصريين الذين كانوا ينقلون كبريتات الصوديوم (البارود الأبيض) **nitre** من اجل تحنيط المومياء. حيث استخدموا حجارة من ال- **nitre** مساند لقدر طهي طعامهم في الصحراء على الرمل (السيلسية) حيث بفعل نار الموقد تفاعلت الحجار مع الرمل السيليسي فتكونت مادة صلبة شفافة (قطرات زجاجية). هذه قصة تاريخية أو أسطورة، هذا الاستنتاج يبدو معقولا. فيما بعد تم اكتشاف أجسام زجاجية: عقد وحلي وكؤوس وأواني (يونانية و رمانية)، حيث استخدم الزجاج الشفاف في صناعتها. استخدم الزجاج المسطح في صناعة المرايا وزجاج النوافذ وذلك في سنة 1666. في سنة 1966 قام كل من Louis XIV و Colbert بإنشاء شركة خاصة لتطوير صناعة الزجاج واستخدامه في مجالات أخرى هذه الشركة هي (Manufacture Royale des Glaces).

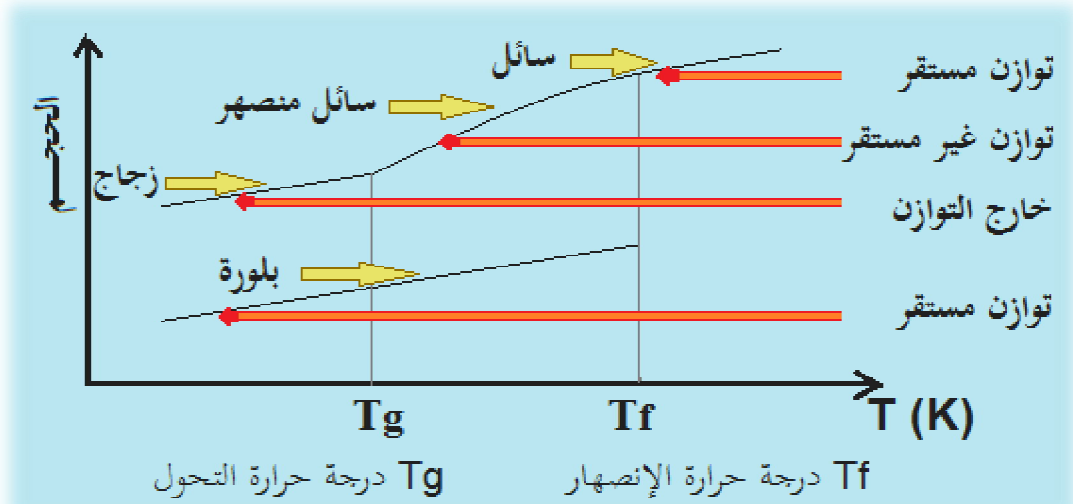
هذه الشركة طورت صناعة الزجاج بشكل جديد، وهي تقنية تصنيع الزجاج المسطح: بسكب سائل الزجاج على طاولة كبيرة من معدن فلزي حيث هذه التقنية تسمح بالحصول على قطع كبيرة من الزجاج الشفاف. في القرن 18 حدثت ثورة كيميائية بفضلها تم في سنة 1863 (Saint-Gobain) معرفة اثبات فائدة الجير على الاستقرار الكيميائي للزجاج. الزجاج الضوئي كان يحتل المرتبة الثانية في تلك العصور، وبفضل التحسينات الكيميائية والفيزيائية وتقنية تحسين الزجاج وتجانسه قدمت خدمة كبيرة ومع مشاركة العلماء Zoiss و Abbue و Scholt في ألمانيا الذين قدموا الأكاسيد ($SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5$) طور الزجاج من جديد بحيث أصبح يحتل المرتبة الأولى.

وفي سنة 1930 العالم Tamnann وجه بحوثه نحو دراسة الحالة الزجاجية واعتبرها الحالة الفيزيائية الرابعة للمادة وبعدها بعامين اقترح العالم "Zachariasen" نموذج الشبكة العشوائية للزجاج.

3.I تعريف الزجاج:

الزجاج عبارة عن مادة صلبة أمورفيه، أي لا بلورية لها دورية محلية تختفي على المدى البعيد^[1]، فهي إذا لا تظهر قمما للانعراج. وتتحصل على الزجاج بتبريد سريع للسوائل المنصهرة ويتميز عن باقي المواد الصلبة اللامتبلورة بظاهرة الانتقال الزجاجي^[1].

الشكل (1-I) يوضح تغيرات الحجم v بدلالة درجة الحرارة أثناء الانتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة لمادة زجاجية و الأخرى بلورية. إذا زاد الفرق ($\Delta T = T_c - T_g$) بين درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g ودرجة حرارة التحول البلوري T_c قل احتمال تبلور الزجاج من جديد ويعتبر الزجاج مستقر عن عملية التبلور إذا كانت ΔT اكبر من 100°C ^[2]. كما أن للزجاج عدّة أنواع تختلف باختلاف مكوناتها ونذكر منها: الزجاج الأكسيدي، الفوسفاتي والكلوروفوسفاتي، الهالوجيني، الكلاوجيني ...



الشكل (1-I): تغير الحجم بدلالة درجة الحرارة لمادة بلورية ومادة زجاجية^[2].

4.I بنية الزجاج:

إن العديد من التجارب التي قام بها العلماء أظهرت البنية الدقيقة للزجاج، ففي عام 1921 قادت اعمال ليبيديف (lebedev) إلى التفكير باقتراح بنية جزئية التنظيم للزجاج، وهذا يعني وجود شبكة حاملة لبلورات (منظمة على مدى صغير جدا) داخل قالب^[1]. وفي سنة 1932 أعلن (zacharaisan) عن نموده "شبكة عشوائية" هذا النموذج هو الأقل اختلافا مع التجربة، وتصاغ القواعد التي وضعها كالآتي^[2]:

- ✦ لا يرتبط الأكسجين بأكثر من كاتيونين (أيونين موجبين).
- ✦ يجب أن يكون الجوار الأقرب للكاتيون صغير.
- ✦ متعددات الوجوه تشترك فقط برؤوسها.
- ✦ تكون متعددات الوجوه مشتركة على الأقل بثلاث رؤوس منها مع متعددات الوجوه الأخرى.

في عام 1971 في مدينة (Leningrad) أكد العلماء على اعتماد نموذج (Zacharain) الذي يقسم الأكاسيد إلى ثلاثة أنواع وذلك حسب وظائفها داخل الشبكة^[2]:

1.4.I الأكاسيد المشكلة:

يكفي توفرها بمفردها لتشكيل الزجاج، والأكثر استعمالاً: السيليس (SiO_2)، البور (B_2O_3)، الفوسفات (P_2O_5)، الجيرمانيوم (GeO_2)، الأرسينيك (As_2O_3) ... ، وتصنف إلى نوعين حسب بنيتها الفراغية:

✦ أكاسيد ذات هندسة مستوية: (As_2O_3 ، P_2O_3 ، B_2O_3) ...

✦ أكاسيد ذات هندسة فضائية: (P_2O_5 ، GeO_2 ، SiO_2) ...

وتتميز هذه الأكاسيد بطاقة ربط كبيرة ودرجة انصهار عالية^[1].

2.4.I الأكاسيد المغيرة:

لا يكفي توفرها بمفردها لتشكيل الزجاج، وتستعمل عادة لتغيير خصائص الزجاج كتحسين صلابته، والأكثر شيوعاً: أكاسيد الألكانات وأكاسيد الألكانات الترابية، أكاسيد المعادن.

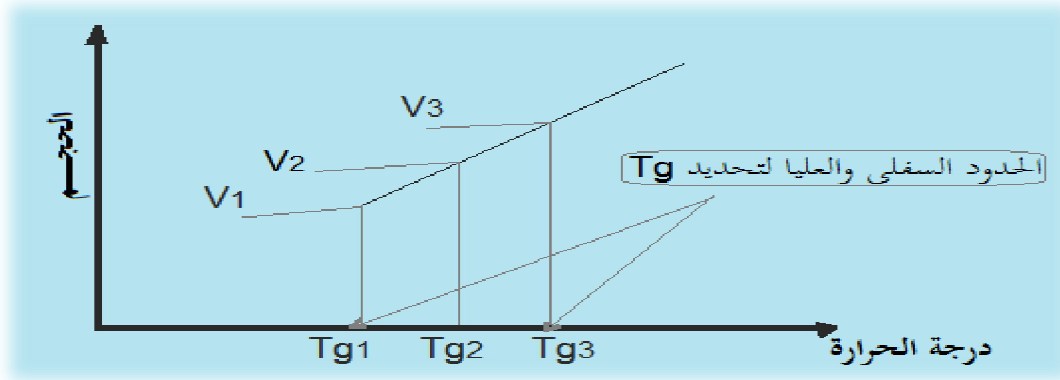
3.4.I الأكاسيد الوسطية:

هي الأكاسيد التي يمكن أن تكون مشكّلة أو مغيرة وذلك حسب الزجاج الذي تضاف إليه، والأكثر استعمالاً: الألمنيوم (Al_2O_3)، الحديد (Fe_2O_3)، الزنك (ZnO)... وتتميز بخصائص مختلفة حسب تكوينها.

5.I التحول الزجاجي:

أثناء تبريد سائل عندما تصل اللزوجة إلى 10^{13} Poises، فإن التصلب يمنع الحركة الميكروسكوبية والمرحلة التي يحدث فيها هذا التحول تسمى بمرحلة الانتقال الزجاجي وتكون درجة الحرارة عندها (T_g) ^[1]. لما تكون درجة الحرارة أقل من (T_g) فالمادة تكون صلبة وترتيب الجزيئات يكون فوضوي كما كان عليه في الحالة السائلة وتوصف ب: 'الحالة السائلة المتصلبة'، الزجاج الذي يبرد بسرعة أكبر تكون له (T_g) أعلى

وبالتالي فله حجم مولي أكبر ونتيجة لذلك يكون أقل كثافة^[2]. المنحنيات المولالية تمثل تغير الحجم المولي بدلالة تغير درجة الحرارة من أجل سرعات تبريد مختلفة. من العوامل التي تتحكم في درجة حرارة التحول الزجاجي كثافة الماء والشوائب.



الشكل (2-1): تغير الحجم بدلالة درجة الحرارة من أجل سرعات تبريد مختلفة^[2]

6.1. أنواع الزجاج الضوئي:

هناك ثلاث أنواع رئيسية للزجاج الضوئي وهي^[1]: الزجاج الأكسيدي والزجاج الهالوجيني والكالوجيني سنهتم في دراستنا بالزجاج الفلوري و الذي يعتبر من أهم أنواع الزجاج الهالوجيني.

1. الزجاج الأكسيدي:

يتكون عادة من أكسيدين أو أكثر والعناصر المشكلة للزجاج الأكسيدي وأكثرها شيوعا هي $SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5$.

2. الزجاج الهالوجيني: Verres Halogènes

الزجاج الهالوجيني (فلوريد - كلوريد - برومير - إيودير)، نحصل عليه باستبدال الأكسجين بعناصر أخرى أثقل منه وأقل شحنة مثل الفلور - الكلور - اليود - البور. أغلب أنواع الزجاج الهالوجيني غير مستقرة كيميائيا فقط الزجاج الفلوري الذي يتميز بخواص ميكانيكية وكيميائية مهمة^[3].

1.2 الزجاج الكلوري: Verres Chlorures

الزجاج الكلوري الأكثر شهرة حيث هذا النوع من الزجاج يعتمد على $ZnCl_2$ الذي يملك بنية رباع السطوح أي عبارة عن Te مثل الزجاج السيلسي^[3].

$ZnCl_2$: تشكل بنية القاعدة للشبكة الزجاجية، العديد من مركبات الزجاج التي أساسها الكلور تم اكتشافها مثل (ThCl₄, NaCl, KCl) و (CdCl₂, BaCl₂, NaCl) هذه الأنواع من الزجاج غير مستقرة و عمليا ليست ذات فائدة^[3]. الدراسات الحديثة تعمل على استعمال الكاديوم Cd وعلى إضافة الفوسفور من أجل تحسين الاستقرار الكيميائي لها. عدم الاستقرار اتجاه الماء ناتج عن التبادل الأيوني Cl و OH على سطح الزجاج مما يؤدي إلى تغلغل شوارد OH داخل الزجاج^[3].

2.2. الزجاج الفلوري: Verres fluorés

من أهم أنواع الزجاج الهالوجيني، حيث هذا النوع تطور تطورا ملحوظا خلال السنوات الأخيرة حيث تم انتقل خلال الثلاثين سنة الأخيرة من حالة الفضول المخبري إلى مواد للتطبيق في مجال البصريات.

الزجاج الفلوري مثل ما يدل على ذلك من تسميته يتكون من خليط من الفلوريدات يختلف عن الزجاج الأكسيدي في كونه لا يحتوي على أي من العناصر المألوفة (البورون B و الجرمانيوم Ge و الفوسفور P والسيلسيوم Si) وأنها مزيج من الفلوريدات ومن المعادن الثقيلة^[1]. وأن زجاج الفلوري الذي أساس المعادن الثقيلة هو زجاج يتشكل من واحد أو أكثر من الفلوريدات التالية: ZrF_4 , HfF_4 , BaF_2 , ThF_2 , ZnF_2 , AlF_3 . إن الاستقطابية الضعيفة للفلور ينتج عنها قرينة انكسار ضعيفة لهذا النوع من الزجاج^[2].

في سنة 1975 تم اكتشاف زجاج الفلوريد (les verres fluorés) في مخبر الكيمياء غير العضوية في جامعة Rennes في باريس فرنسا من طرف العالمين (شقيقين) مارسيل و ميشيل بولان عن طريق الصدفة وذلك لأن الحالة الزجاجية لمثل هذه المواد ليست حالة طبيعية من خلال تسخين أنبوب من النيكل يحوي الفلوريدات من الزركونيوم و الباريوم والصوديوم والانتانيدات حتى 950°، بدل الحصول على مركب بلوري تم الحصول على مادة شفافة شبه سائل بعد تجميدها تبين أنها زجاج^[4]، يشمل زجاج الفلوريد عدة عائلات: فلوريدات زركونيوم و فلوريدات ألمنيوم و فلوريدات الباريوم. بنية زجاج الفلوريد لا تخضع لقواعد Zachariasen (باستثناء BeF_2)، أغلب الكاتيونات les cations تترتب على شكل متعدد الوجوه مثل AlF_6 . ZrF_8 , BaF_{10} حيث تشارك متعدد الوجوه بحوافها أو بقممها، هذا النموذج هو المشترك لجميع أنواع زجاج الفلوري وهو مماثل لنموذج زجاج المعادن^[3]، والجدير بالملاحظة في هذا النوع من الزجاج انه لا يحتوي على أي أثر من العناصر المألوفة (المشكلة) مثل أكسيد البورون، الجرمانيوم والفوسفو، انه نتيجة مزيج من الفلوريدات والمعادن الثقيلة (في مجالات تركيب محدودة نوعا ما)، يستند زجاج الفلوريد على نظام ثلاثي يستخدم فيه مزيج من ثلاثة فلوريدات الزركونيوم والباريوم والصوديوم^[4].

كان الباحثين ميشيل ومارسيل يعتقدان أن تشكيل زجاج الفلوريد مرتبط بوجود عنصر الزركونيوم والذي كان بطريقة أو بأخرى مماثل للسليسيوم في مجموعة الأكسيد، يبدو في الواقع أن بنية الزجاج يمكن الحصول عليها بسهولة في كثير من مجموعات الفلوريد مع أو بدون عنصر الزركونيوم .

يمكن تمييز عائلتين رئسنتن من زجاج الفلوريد (verres fluorés)^[1] :

- المعادن الثقيلة، تسمى كذلك (Heavy Metal Fluoride Glasses) HMFG المعادن الثقيلة لزجاج الفلوريد مثل (ZBLA(ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃) و (ZBLAN (53ZrF₄-20BaF₂-4LaF₃-3AlF₃-20NaF هذا الزجاج هو الأكثر استخداما على نطاق واسع في مجال البصرييات . هذه العائلة اكتشفت سنة 1975 في جامعة Rennes.
- المعادن الانتقالية، تسمى أيضا (Transition Metal Fluoride Glasses) TMFG لزجاج الفلوريد مثل الزجاج (PbF₂-Mn(Zn)Fe-GaF₃) PM(Z)G و (PbF₂-BaF₂-InF₃) PBI وأخيرا زجاج (BaF₂-YbF₃-ZnF₂-InF₃-HF₄) BYZIT، تم اكتشاف هذه السلالة في سنة 1978^[1].

المجموعتان لهما خواص فيزيائية مختلفة، دراسات عديدة أثبتت أن البنية الزجاجية للفلوريدات HMFG تتشكل من متعدد سطوح ZrF₇, ZrF₈ متصلة بواسطة رؤوسها و أضلاعها بينما الأيونات Ba⁺² تكون موزعة عشوائيا. بالنسبة للزجاج TMFG الدراسات دلت على أنه يتكون من ثماني وجوه M⁺²F₆(M=Zn,Mn) مرتبطة فيما بينها برؤوسها من أجل الشبكة الزجاجية.

3. الزجاج الكالكوجيني:

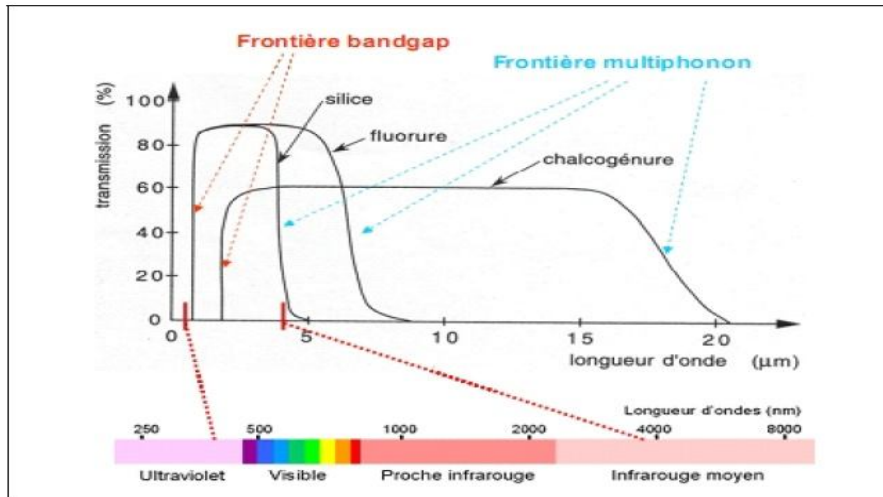
تم اكتشاف هذا النوع من الزجاج في سنة 1950^[5]، حيث يحتوى الزجاج الكالكوجيني على عنصر واحد على الأقل من احد عناصر المجموعة السادسة مثل الكبريت والسليسيوم والتيرتيوم (S, Se, Te)، ترتبط عادة مع عناصر المجموعة الرابعة ك: الجرمانيوم والسليسيوم (Ge, Si) أو عناصر المجموعة الخامسة ك: (Sb, As) من الجدول الدوري بواسطة روابط تساهمية. الروابط التساهمية ناتجة من تلك الإلكترونات المنفردة (زوج إلكترون واحد من الكالكوجيني والأخر من المجموعتين IV أو V القادرين على تشكيل رابطة تساهمية)^[5]، لكن هذه الأزواج ليست لها دورا هاما في الخصائص البصرية للزجاج من خلال تركيب حيث تشكل بذلك عدة أنواع من الزجاج نذكر منها^[5]:

(Ge-S, As-Se, Ge-Se, Ge-As-Se, Ge-P-S, La-Ga-Ge-Se, Ge-Sb-Se, Ge-Se-Te).

الأكاسيد هي مركبات عازلة كهربائيا Eg=10ev الروابط فيها روابط كيميائية أيونية بينما في الكالكوجين الروابط تكافؤية ولهذا فإن الزجاج الكالكوجيني يعتبر مركبات نصف ناقل Eg=1-3ev^[5].

هذه المركبات لها أهمية كبرى لعدة أسباب نذكر منها خصوصا سهولة الحصول على هذه المركبات بشكل زجاج بالتقنيات المعروفة لتشكيل الزجاج و كذلك سهولة تشكيله بإشكال مختلفة ونشير كذلك إلى الاستقرار الكبير الذي تتميز به المركبات (S-Se) وأيضا ميولاتها الضعيفة إلى التبلور^[5]. هذا الزجاج ليس هيدروسكوبي ويتميز بخواص فيزيائية وضوئية معتبرة والتي تفتح المجال هذا النوع من الزجاج لتحتل مكانا مرموقا في التطبيقات العلمية والتكنولوجية.

نافذة إرسال أو شفافية الزجاج تحدد بواسطة حدين في الطيف الكهرومغناطيسي. حد الفاصل الطاقى بالنسبة لموجات القصيرة والتي توافق امتصاص الضوء بالانتقالات الالكترونية. و الحد الثاني هو حد متعدد الفوتونات و الذي يوافق أشعة الطويلة ويسببه اهتزاز الروابط الكيميائية، هذين النوعين للامتصاص تعتبر خاصية للمادة. الشكل الموالي يمثل منحنى الشفافية لأنواع الزجاج التالية: الزجاج الأكسيدي والزجاج الهالوجيني والزجاج الكالكوجيني.



الشكل (1-3): منحنى الشفافية لأنواع الزجاج التالية: زجاج الأكسيدي والزجاج الهالوجيني والزجاج الكالكوجيني

7.1. خواص الزجاج:

1. قرينة الانكسار:

المقدار الأساسي الذي يميز وسط شفاف من وجهة نظر ضوئية هو قرينة الانكسار. 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^[1]:

$$(1.1) \quad n = \frac{c}{c_v}$$

حيث:

• n: قرينة انكسار الزجاج.

• c: سرعة انتشار الضوء في الفراغ.

• c_v : سرعة انتشار الضوء في الزجاج.

يعتبر الزجاج من الأوساط المشتتة (المبددة) للضوء، إذا قرينة انكسار الزجاج تتعلق بالطول الموجي للضوء الوارد (λ). نسمي هذا التغير بالتشتت ويعطى بالعلاقة^[2]:

$$(2.I) \quad D = \frac{dn}{d\lambda}$$

• D معامل التشتت للزجاج.

2. اللزوجة:

تعرف اللزوجة على أنها المقاومة للجريان المنتظم لنظام غير مضطرب حيث أن الزيادة في اللزوجة يقلل من حركة المائع (سرعة الجريان)، وبالتالي فهي مقدار يعبر عن مدى تماسك وثلادة الزجاج.

3. التمدد الحراري:

إن الذرة التي تكتسب طاقة حرارية ثم تبدأ بالاهتزاز تسلك سلوك ذرة ذات قطر أكبر، وبالتالي فإن المسافة المتوسطة بين الذرات تزداد وكذلك الحجم الكلي، تسمى هذه الظاهرة بظاهرة التمدد الحراري.

4. الاستقرار الكيميائي:

الاستقرار الكيميائي هو قدرة المادة على مقاومة تأثير العوامل الجوية، وهذه الأخيرة كثيرا ما تؤثر كمحاليل حمضية أو ملحية (قاعدية) أو كغازات... الخ.

• تأثير المحاليل الحمضية:

يعتبر الزجاج من المواد الحساسة للمحاليل الحمضية المائية. إذ يتم الهجوم الكيميائي عليه بألية 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 تحته على الحركة فيها من جهة أخرى^[3].

• تأثير المحاليل الملحية:

الزجاج حساس أيضا للمحاليل الملحية خاصة محاليل المعادن القلوية. يمكن أن يحدث الهجوم الكيميائي كذلك بالماء أو بخاره، حيث يتم ذلك حسب إحدى الآليتين السابقتين، أي حالة المحلول الحمضي أو حالة المحاليل لقلوية، ذلك مرتبط بطبيعة الزجاج ودرجة الحرارة^[2].

5. الخصائص الميكانيكية:

يعد الزجاج جسم هش سريع التحطم، ولا يتغير عند الضغط أو الصدم كالفلزات، ويتميز بالمتانة عند السحب بين 5 إلى 14 kg/mm²، وتتأثر بالسطح الخارجي، مثل وجود فقاعات أو انقطاعات. حيث تتأثر هذه الأخيرة بالتركيب الكيميائي، وتزداد في وجود أكاسيد الكالسيوم والرصاص والمغنيسيوم والألمنيوم. كما تتراوح قساوة الزجاج ما بين 5 إلى 7 في جدول "موس"^[1].

6. الناقلية الحرارية:

تمثل السرعة التي تنتشر بها الحرارة عبر مادة ما، وهي مرتبطة باهتزازات الذرات حول وضع توازنها. إن البنية الأمورية للزجاج تعيق سهولة انتشار اهتزازات الشبكة عند استقبال ذراتها للفوتونات مما يجعل الزجاج ذو ناقلية حرارية ضعيفة^[3].

7. الناقلية الكهربائية:

يتولد تيار كهربائي في الزجاج من انتقال حاملات الشحنة⁺ أيونات أو إلكترونات أو الفجوات الحرة المتحررة من الذرات المعدنية والعناصر الانتقالية المتواجدة في الزجاج كشوائب، 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.

الخلاصة:

الزجاج مادة صلبة أمورية، الشفافية هي من أكثر الخواص الملاحظة في الزجاج. وهو من المواد غير المستقرة لإملاكه طاقة داخلية إضافية، كما يتميز أيضا بأنه إذا سخن إلى درجة حرارة أعلى من درجة حرارة انتقاله الزجاجي فإنه يصبح لزجا للحد الذي يسهل تشكيله (سحب الألياف، القولية...). وبالتالي فإنه يمكن تصنيعه بسهولة وبأبعاد كبيرة. إن الخصائص الفيزيوكيميائية للزجاج شديدة الارتباط ببنيته هي كذلك متداخلة فتغير إحداها يعني تغير الأخر، وبالتالي نحاول الحفاظ على الإيجابيات ومقاومة السلبيات.

II. الفصل الثاني: الايونات الترابية النادرة

1.II. مقدمة:

تتميز العناصر الترابية النادرة بعدد من الخصائص البصرية المهمة التي تؤهلها لأن تدخل في العديد من الاستخدامات كعوامل محفزة و تستخدم الأيونات الترابية النادرة كوسيلة نشطة في العديد من المواد المضيفة الصلبة نظرا للانتقالات الضوئية العديدة ضمن المجال المرئي وتحت الأحمر، هذه الخصائص البصرية لهذه العناصر تعتمد بشكل كبير على الحقل المحلي الذي يميز كل بيئة و تكوين وسط مضيف. فما هي البنية الإلكترونية لهذه العناصر؟ وما هي مطيافيتها من رموز وقواعد اصطفاء؟ وما هي المستويات الطاقية لها؟ وكيف يتم تفاعل هذه الأيونات مع الضوء؟

2.II. لمحة تاريخية:

في سنة 1794 السويدي Gadolin اكتشف عنصر ترابي جديد (على شكل أكسيد) في خام من محجر يتربي (Ytterby) بالقرب من استكهولم، أطلق عليه اسم ytteria. كانت هذه بداية اكتشاف العناصر الترابية النادرة^[1]. في سنة 1900 تم إدراك أن هذه المركبات ليست عناصر ولكنها مركبات تتكون من أكاسيد فلزات خواصها الكيميائية متشابهة جدا يصعب فصلها كيميائيا^[3]. أطلق اسم العناصر الترابية النادرة على الأكاسيد أولا تم بعد ذلك أطلق على العناصر نفسها^[1]. في بداية القرن العشرين اعتبرها علماء المطيافية أنها العناصر التي تتميز بالمليء التدريجي للمدارين 4f و 5f، من هذا التعريف فإنها تشمل سلسلة اللانثانيدات تبدأ من عنصر السيريوم (Z=58) وتنتهي باليسيوم (Z=71) وسلسلة الاكتينيدان تبدأ من عنصر التوريوم (Z=90) وتنتهي باللورونسيوم (Z=103). الكيميائيون أضافوا اللانثانيد إلى السلسلة الأولى والاكينيوم إلى السلسلة الثانية. أخيرا تم اعتبار السكنديوم والليثيوم من العناصر الترابية النادرة لتشابه خواصهما الكيميائية معها^[1].

3.II. الايونات الترابية النادرة:

في هذه المذكرة العناصر الترابية هي اللانثانيدات من عنصر اللانثانيد (Z=57) إلى عنصر اللوتيسيوم (Z=71).

الطبقة 4f هي المسؤولة عن الخواص الكيميائية المميزة لهذه العناصر الترابية^[6].
الجدول التالي يبين التشكيل الالكتروني للذرات والايونات، الحالة الأساسية العناصر الترابية.

N°atom	Elément	Symbole	Confi- électro d'atomes	Confi- électro d'ions	Niveau fond ⁱ
57	Lanthane	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	¹ S ₀
58	Cérium	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}
59	Praséodyme	Pr	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ³	³ H ₄
60	Néodyme	Nd	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁴	⁴ I _{9/2}
61	Prométhium	Pm	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁵	⁵ I ₄
62	Samarium	Sm	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁶	⁶ H _{5/2}
63	Europium	Eu	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁷	⁷ F ₀
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}
65	Terbium	Tb	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	⁷ F ₆
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	⁶ H _{15/2}
67	Holmium	Ho	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹¹	⁵ I ₈
68	Erbium	Er	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹²	⁴ I _{15/2}
69	Thulium	Tm	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹³	³ H ₆
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	² F _{7/2}
71	Lutécium	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀

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

جدول (1.11): يمثل التشكيل الالكتروني لللانثانيدات

الرموز الطيفية:

كل مستوي يتميز بالثلاثية (L, S, J)، يعرف الأزواج L-S بالا زوج Russell – Saunders يمثل بالشكل التالي^[6]:

$$L \rightarrow \text{العزم الزاوي المداري الكلي. } 2S+1L_J$$

$$\vec{L} = \sum l_i \quad \rightarrow \text{العزم الزاوي اللفي الكلي S:}$$

$$\vec{S} = \sum s_i$$

L يمثل بالحروف S, P, D, F, G, H, I والتي توافق قيم L على الترتيب: L= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6.

J يمثل العزم الحركي الكلي.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

ومنه يمكن كتابة:

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

الرمز الطيفي للمستوي الأساسي الذي يحدد حسب قاعدة هوند وكذلك حسب مبدأ الاستبعاد لباولي.

قاعدة هوند:

- اكبر قيمة لـ S
- اكبر قيمة لـ L
- $J = J_{\min} = |L-S|$ من اجل الطبقة مملوءة اقل من نصف تشبع.
- $J = J_{\max} = |L+S|$ من اجل الطبقة مملوءة أكثر من نصف تشبع.

مبدأ استبعاد لباولي:

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

4.II مستويات الطاقة:

كل ايون ترابي نادر له شكل من الطاقة يتميز به ومن اجل تحديد وضع مستويات الطاقة له من الضروري إيجاد حل معادله شرودنجر^[7]:

$$(1.II) \quad H\psi = E\psi$$

حيث H : يمثل هاملتون التفاعل. ψ : دالة الموجة المرتبطة بالذرة. E : طاقة السوي

من اجل ايون حر موجود مع N إلكترون ونواة شحنتها Ze وبفرض كتلتها لا نهائية نستطيع كتابة الهاميلتون علي الشكل التالي^[7]:

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

H_{conf} : هاملتون التشكيل حسب تقريب الحقل المركزي يمثل مجموع الطاقة الحركية الممكنة لإلكترون حول النواة، يسمح بالحصول علي وضع الطاقة تشكيلات الالكترونية:

H_{el} : يعبر عن التفاعل الكولومبي

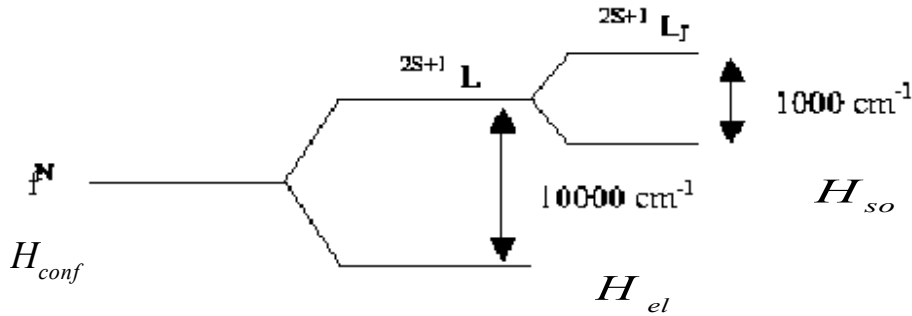
$$(3.II) \quad H_c = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right)$$

H_{el} : يعبر عن التفاعل الكولومبي بين لالكترونات في الطبقة (التنافر الالكترونات فيما بينها) هذا التفاعل يرفع التطابق في المستويات الالكترونية $4F$ من خلال الرموز الطيفية وهي تدل علي المسافة بين الالكترونات i و j [7]:

$$(4.II) \quad H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

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 الكمي J ، وتعطى بالعلاقة [7]:

$$(5.II) \quad H_{so} = \lambda_i \sum_i S_i \cdot J_i$$



الشكل (1.II): تمثل تخطيطي لرفع التوالد للتفاعلات الكهربائية للازدواج سبين مدار المستويات الطاقة لأيون HO^{3+} .

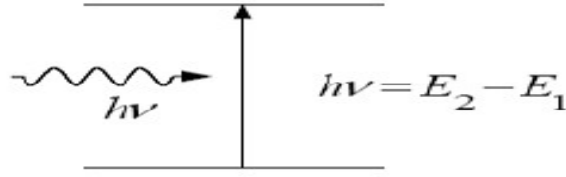
5.II تفاعل أيونات العناصر الترابية النادرة مع الضوء:

أثناء الانتشار في المواد الفوتونات الواردة تمتص من طرف الأيونات الترابية النادرة تفاعل الفوتونات مع الأيونات يكون وفق إحدى الآليات التالية وهي:

1. الامتصاص:

وفيها تقوم أيونات العناصر الترابية بامتصاص فوتونات الإشعاع المسلط عليها وتعمل طاقة الإشعاع الممتص على رفع الإلكترونات من الحالة الأساسية إلى المثارة حيث الفرق بينهما هو:

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



الشكل (2.II): مبدأ الامتصاص.

ليكن $N_1(t)$ و $N_2(t)$ الإسكان في المستويين الطاقويين للحالة الأساسية والمثارة على التوالي تغيير نسبة الإسكان في المستوي الأساسي بدلالة الزمن الناتج عن الامتصاص فقط [1].

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

✦ W_{21} احتمالية الإثارة في وحدة الزمن.

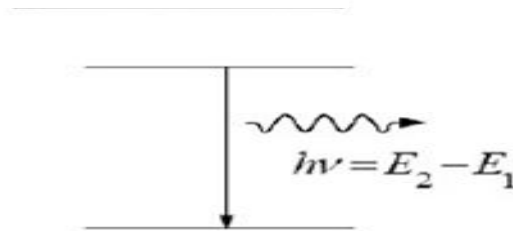
✦ معامل أنشتاين وحدته $(m^3.s^{-2}.j^{-1})$.

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

نقول انه حدث انقلاب سكاني إذا تحقق: $N_1 < N_2$

2. الانبعاث التلقائي:

إن أيونات العناصر الترابية النادرة لا تبقى نهائياً في الحالة المثارة بل تعود من جديد بصفة تلقائية إلى الحالة الأساسية محررة طاقة على شكل فوتونات. تسمى مدة الحياة متوسط المدة التي تبقى فيها الأيونات في الحالة المثارة.



الشكل (3.II): مبدأ الانبعاث.

تغيير نسبة الإسكان في المستوي N_2 بدلالة الزمن الناتج عن الانبعاث التلقائي فقط [1].

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

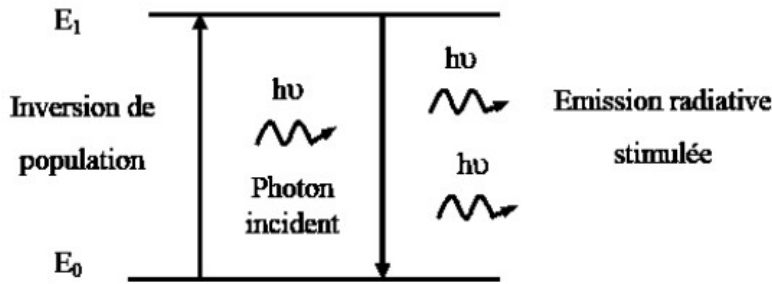
◆ A_{12} : معامل أينشتاين من أجل الانبعاث التلقائي (احتمال الانبعاث التلقائي في وحدة الزمن).

◆ τ_{rad} : مدة حياة في الحالة المثارة. ويكون لدينا:

$$(9.II) \quad \tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}}$$

3. الانبعاث المحرض:

بوجود إشعاع ساقط يمكن أن يحدث ذرة مثارة على إرسال فوتون له نفس خصائص الفوتونات القادمة (نفس الطول الموجي، نفس الاتجاه ونفس الاستقطاب). هذا على شرط إن يكون للفوتونات طاقة مساوية للفرق بين طاقتي المدارات العالية الطاقة و المدارات منخفضة الطاقة.



الشكل (4.II) : مبدأ الانبعاث المحرض.

من أجل حدوث الانبعاث المحرض يجب أن يكون الإسكان في مستوى الحالة المثارة N_2 أكبر منه في مستوى الحالة الأساسية N_1 يعني ذلك أن يحدث انعكاس للإسكان بالنسبة للتوازن الحراري ويمكن تحقيق ذلك باستعمال محفزة خارجية تدعى الضخ. الانبعاث المحرض يقلل سكان مستوى الحالة المثارة وفق [1]:

$$(10.II) \quad \frac{dN_2}{dt} = -B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 = -W_{21} \cdot N_2$$

◆ B_{12} : معامل أينشتاين من أجل الانبعاث المحرض وحدته (m3:s-2.J-1).

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

4. الآليات غير الإشعاعية:

أيون عنصر ترابي متواجد في وسط، إن الانتقالات الإشعاعية تكون في تنافس مع الانتقالات غير الإشعاعية التي تساهم في زيادة ونقصان التعداد السكاني لمستويات الطاقة.

التفاعل بين ذرة في الحالة المثارة وأنماط الاهتزاز في المادة يمكن أن يسبب استرخاء غير إشعاعي للذرة في الكثير من الحالات.

إذا كانت طاقة الانتقالات الإلكترونية بين الحالة المثارة والحالة الأساسية المحولة إلى الشبكة أعلى بكثير من طاقة الفونونات وبالتالي فإن الاسترخاء غير إشعاعي بواسطة الفونونات سيولد العديد من الفونونات ويطلق عليه عملية متعدد الفونونات [5]. احتمال حدوث استرخاء متعدد الفونونات يتعلق بالفرق الطاقى بين مستويات الانتقال ويعطى بالعلاقة [7]:

$$(11.II) \quad W_{MP} = W_0 [n(\nu) + 1]^P$$

حيث P: هو عدد الفونونات اللازمة للانتقال غير الإشعاعي بين المستويين المعبرين
 W_0 : هو احتمال الانتقال عند 0K حيث :

$$(12.II) \quad W_0 = B \cdot e^{-\alpha \Delta E}$$

ΔE : هو فرق الطاقة بين مستويات الانتقال.

α : هي ثابت موجبة مميزة للمادة لا تتعلق بالأيونات الترابية النادرة ولا بمستويات الطاقة المعتمدة.

$$(13.II) \quad p = \Delta E / \hbar \omega \quad \text{لدينا:}$$

احتمالية الانتقال غير الإشعاعي اقل إذا كان عدد الفونونات المحررة أكثر. من العلاقة الأخيرة نلاحظ أن احتمالية الانتقال غير الإشعاعي متناقص مع زيادة فرق الطاقة، عندما يكون هذا الفرق بحيث يكون عدد الفونونات P اللازم للانتقال أقل من 4 فإن احتمالية الانتقال غير إشعاعي تزداد مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي يؤدي إلى انخفاض في مدة الحياة [7].

احتمالية الانتقال تتناقص بسرعة عندما يتزايد عدد الفونونات اللازم p و هي بالتالي تختلف من مادة إلى أخرى ذلك أن أنماط الاهتزاز تختلف من مادة إلى أخرى. الجدول الموالي يعطي الثوابت W_0 و α وكذلك طاقة الفونون لبعض أنواع الزجاج^[7].

Verre	$W_0(10^7 s^{-1})$	$\alpha(10^{-3} cm)$	$E_{phonons}(cm^{-1})$
ZBLAN	9.3	5.2	500
TeO ₂	9.3	4.5	770
Sb ₂ O ₃	6.2	4.7	700
B ₂ O ₃	7.8	3.8	1400
Al ₂ O ₃	6.2	4.7	860
GeO ₂	0.55	4.9	900
SiO ₂	7.8	4.7	1100
P ₂ O ₅	7.6	4.7	1320

جدول (3.II): الموالي يعطي الثوابت W_0 و α وكذلك طاقة الفونون لبعض أنواع الزجاج^[7].

نلاحظ إن طاقة فونون الزجاج الفليبيوري هي الأصغر وبالتالي فهو الأفضل كوسط ملائم للايونات الترابية النادرة، بحيث يزداد عدد الفوتونات ومنه ينقص احتمالية الانتقال غير الإشعاعي، وبالتالي يزداد احتمال الانتقال الإشعاعي ومنه زيادة عدد الفوتونات.

خلاصة:

لقد رأينا 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. وقد رأينا أن الزجاج الفليبيوري هو الأفضل كوسط ملائم للايونات الترابية النادرة لهذا السبب وقع اختيارنا على هذا الزجاج. في الفصل القادم سنتطرق إلى كيف تشارك هذه الانتقالات في تضخيم الضوء الساقط.

III. الفصل الثالث: الزجاج المطعم بالايونات الترابية النادرة

1.III. مقدمة:

يصبح الزجاج نشطا عندما يطعم بكميات صغيرة من الأيونات المضيفة، مثل الأيونات الترابية النادرة (TR) لتحقيق أجهزة نشطة مثل الليزر والمضخات الضوئية. الايريبيوم الذي يتميز بطيف امتصاص على مدى واسع من الأطوال الموجية بدءا من الأشعة فوق البنفسجية إلى الأشعة تحت الحمراء، وتستخدم بلورات الايريبيوم في عمل أشعة الليزر والمضخات البصرية أو الضوئية وبخاصة عند الطول الموجي 1550 نانومتر. المواد التي توضع فيها الأيونات النشطة، يمكن أن تغير الكثير من خصائص تلك الأيونات، لذلك فهناك عدد محدود من المواد المفيدة التي يصلح تطعيمها ب (TR)، كما سنرى خلال هذا الفصل العوامل و الشروط التي تتحكم في عملية التطعيم كما سنتطرق الى دور وطريقة عمل المضخات الضوئية.

2.III. المادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة:

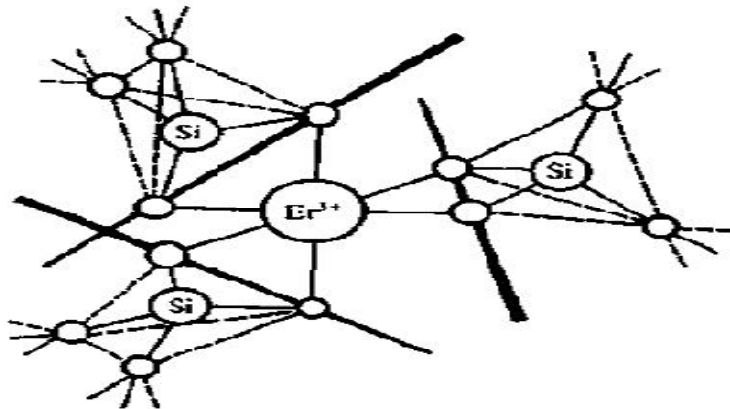
التطعيم مصطلح يستخدم ليصف عملية إدخال عناصر مختلفة بتراكيز منخفضة في مواد أخرى. في محاولة لتغيير الخصائص الضوئية والكهربائية لها، للحصول على نتائج مرغوبة، والعناصر التي يتم استعمالها في مثل هذه العمليات يطلق عليها مطعمات. المواد المضيفة للعناصر الترابية النادرة يمكن تجميعها في مجموعتين رئيسيتين: زجاجية ومواد صلبة بلورية، هذه المواد يجب أن تكون لها خصائص بصرية جيدة، وكذلك خصائص ميكانيكية وحرارية مناسبة لمقاومة ظروف عملية التطعيم وأيضا علينا الأخذ بعين الاعتبار حجم ذرات الأيونات النشطة، وخصائصها الطيفية بطريقة مثالية تتوافق مع أيونات المادة المضيفة، ومقارنة الفرق بين مستويات الطاقة للأيونات النشطة، وتردد الأقصى لاهتزاز الشبكة للمادة المضيفة، إن إضافة الأيونات النشطة بكميات كبيرة قد تؤثر على خصائص المادة المضيفة، لذا فإن إضافتها للمواد الصلبة البلورية، أو زجاجية، تكون بكميات صغيرة جدا لتفادي تلك التأثيرات (تشكل عناقيد من الايونات الترابية)^[1].

يعتبر الزجاج مضيف جيد للأيونات العناصر الترابية النادرة، وذلك لقابليته على التكييف من ناحية الحجم و الشكل والخصائص البصرية الممتازة، بالإضافة إلى وجود مرونة في تغيير بعض خواصه الفيزيائية وخاصة قرينة الانكسار التي يمكن تغييرها من حوالي 1.5 إلى 2.0، كما يمكن ضبط معامل التغيير الحراري لكي نحصل على فجوة بصرية مستقرة حراريا، ويتميز أيضا بمعامل ربح ثابت في أطوال موجية مختلفة، وله قدرة تخزين كبيرة للطاقة مقارنة مع المواد الصلبة البلورية. زجاج الفوسفات و الجرمانيوم، والسيليكات والفلوريد يمكن ترشيحهم لإعطاء انبعاث ليزر في منتصف الأشعة تحت الحمراء وأفضلهم الزجاج الفلوري كما رأينا في الفصل الثاني.^[6]

3.III. ذوبانية أيونات العناصر الترابية النادرة:

أيونات العناصر الترابية النادرة تميل إلى تشكيل رواسب في أغلب المواد الصلبة، لذا فإنه لا يمكن إدراجها في المادة المضيفة بطريقة عشوائية، بل يجب أن تكون قابلية الذوبان في الطور الصلب. بنية الزجاج تسهل إدراج التعديلات فيها، تفاعلات أيون-أيون والتفاعلات أيون-مادة، تحدث تأثيرات على الخصائص الطيفية للأيونات الترابية النادرة مثل المقطع الفعال، شكل خطوط الامتصاص والانبعاث، مدة الحياة. عند درجة الحرارة الانتقال الزجاجي، تنتج الاهتزازات في الشبكة الزجاجية، فمن المهم معرفة طاقة للمواد المضيفة لهذه الأيونات^[17].

في المادة المضيفة أيونات العناصر الترابية النادرة تتطلب ربط العديد من الذرات حيث يكون نوع الرابطة هنا الرابطة الأيونية. في الزجاج السيليكاتي على سبيل المثال في الشكل (2.III)، أيون الأوكسجين O^{2-} يوفر اثنين من الشحنات السالبة وبالتالي ثلاث ذرات أكسجين اللازمة لربط اثنين من أيونات الترابية النادرة ثلاثية التكافؤ. وتكون لها رابطة لا جسمية مع الأكسجين في مادة زجاجية، وترتبط معا لتشكيل رواسب لذا فإن هناك حدود للتطعيم^[1].



الشكل (1.III): يمثل إمكانية إدماج أيون في مادة السيليكات دون تعديل الشبكة^[1].

◆ ذوبانية أيونات العناصر الترابية النادرة في الزجاج الفلوري:

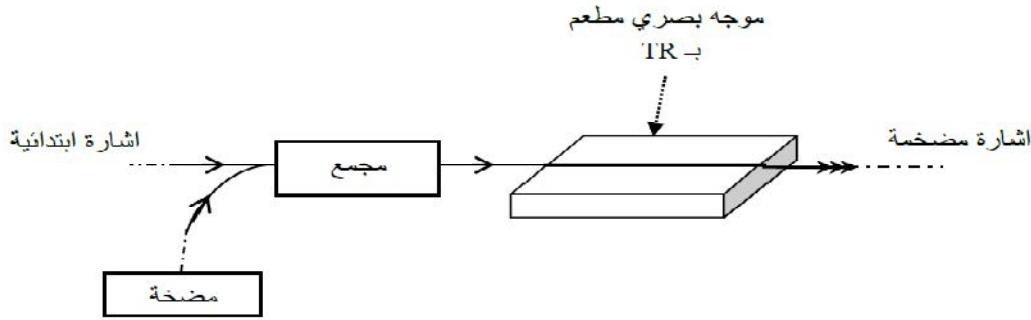
يستعمل الفلور من أجل للتقليل من قرينة الانكسار، عند ارتباطه مع الفوسفور نحصل على زجاج ضوئياً شبيه بالسيليكات، لكن درجة حرارة انصهاره منخفضة كثيراً قياساً بالسيليكات، وطاقة فونون هي الأصغر قياساً بالسيليكات والفوسفوفات. بفضل تركيبته الكيميائية ومجال استقراره هذا الزجاج يمكن أن يطعم بتراكيز مرتفعة من الأيونات النشطة دون تشكل عناقيد من الأيونات الترابية (Cluster)^[17]، لأن تشكل عناقيد الأيونات الترابية يؤدي إلى نقصان مدة الحياة مما يقلل احتمال حدوث الانتقال المحفز وبالتالي تراجع

عملية التضخيم. هذا الذوبان يرتبط كثيرا باستقرار هذا الزجاج، وبالتالي فهو الأفضل كوسط ملائم للايونات الترابية النادرة.

4.III. التضخيم الضوئي:

1.4.III. التضخيم الضوئي:

المضخم الضوئي هو جهاز يسمح بتضخيم الإشارة الضوئية باستخدام مبدأ الانبعاث المحفز للشعاع وبالتالي البقاء في المجال الضوئي، أي أنه يتم تضخيم الإشارة الضوئية الموهنة دون اللجوء إلى تحويلها إلى إشارة كهربائية لتضخيمها ثم إعادة تحويلها إلى إشارة ضوئية. هذا الجهاز يؤدي إلى زيادة الاستطاعة الضوئية بنسبة معينة والتي تسمى الريح. ومنه يكون عدد الفوتونات التي تخرج منه أكبر من تلك التي أدخلت إليه. المكونات الأساسية لجهاز التضخيم الضوئي هي: وسط مضخم - موجه بصري-وهو عبارة عن زجاج مطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة، ومضخة (ديود ليزري) التي تحقن في الموجة البصري بواسطة مجمع.



الشكل (2.III): رسم تخطيطي لمبدأ المضخم الضوئي [17].

في نظام ثلاثي مستويات الطاقة، E_1 هو المستوي الأرضي (الأساسي) والمستوي E_2 هو مستوي الإثارة، والمستوي E_3 هو مستوي شبه مستقر عمره الزمني طويل نسبياً.

عندما يسقط الضوء المنبعث من ديود ليزر على الزجاج المطعم بلإيريبيوم، وعندما تكون الطاقة مناسبة تثار معظم ذرات الأيريبيوم الموجودة في المستوي الأرضي E_1 لتنتقل إلى مستوي الإثارة E_2 ويطلق على هذه العملية اسم عملية "الضخ". تعود ذرات الأيريبيوم من مستوي الإثارة E_2 إلى المستوي الأرضي E_1 كالتالي:

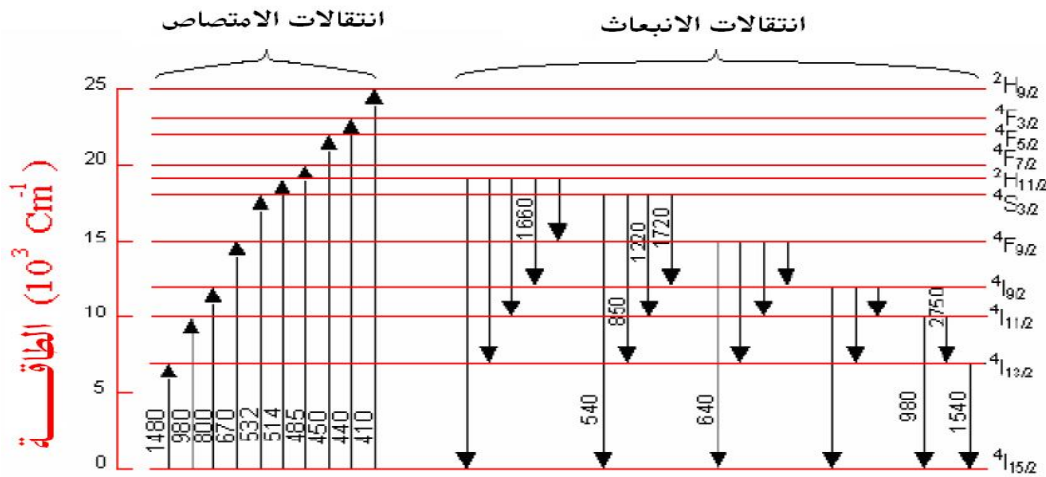
- الذرات المثارة في المستوي E_3 تفقد بعض طاقتها إلى الوسط على شكل فونونات، وبذلك تنزل إلى المستوي E_2 شبه المستقر. ونظراً لطول عمره الزمني، يزداد فيه عدد الذرات المثارة حتى يصبح

أكبر من عددها في المستوى الأساسي E_1 ، أي حدث انقلاب سكاني. وهذا هو شرط الحصول على التضخيم.

- تنتقل فوتونات الإشارة المراد تضخيمها داخل الوسط، وعندما تمر بالذرات المثارة في المستوى E_2 فإنها تستحثها على الانتقال من المستوى E_2 إلى المستوى E_1 قبل أن يحين زمن عودتها تلقائياً. ويتولد نتيجة لذلك عدد من الفوتونات المستحثة. ومنه يكون عدد الفوتونات التي تخرج من الموجة البصري أكبر من تلك التي أدخلت إليه، أي أن الإشارة تم تضخيمها داخل الموجة.

2.4.III. التطعيم بالايربيوم:

الايربيوم اسمه مشتق من قرية يتربي السويدية التي يوجد فيها بكثرة، وقد اكتشف عام 1843، وهو عنصر فلزي فضي اللون، ويمتاز بالكثير من الصفات والخصائص الكيميائية والفيزيائية المميزة^[1]. ما يهنا هنا تميزه بطيف امتصاص واضح في الضوء المرئي وفوق البنفسجي والأشعة قرب تحت الحمراء. ويستعمل الايربيوم في عمل أشعة الليزر والمضخمات الضوئية وبخاصة عند الطول الموجي 1550 نانومتر، الذي يعد مهما في الاتصالات الضوئية إذ أن للألياف الضوئية فقدا ضئيلا عند هذا الطول الموجي، وأيضا هذا الطول الموجي غير ضار بالصحة^[4]. الايربيوم Er^{+3} : من اجل الانتقال $4I_{13/2} \leftarrow 4I_{15/2}$ هذا الايون اختير للتضخيم للطول الموجي 1550 نانومتر داخل العصابة (1530 - 1570) نانومتر. مستويات طاقة $4f$ الموافقة لكل حالة ممكنة L_j^{2s+1} لايون الايربيوم يوضحها الشكل الموالي.



الشكل (3.III): مخطط مستويات الطاقة لايون الايربيوم Er^{+3} .

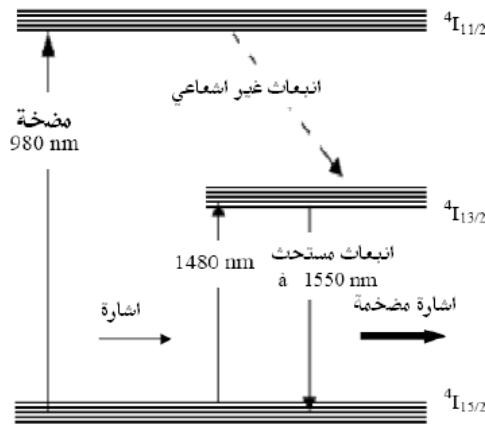
إن الانبعاث على الطول الموجي 1550 نانومتر نحصل عليه من خلال شكل ثلاث مستويات للطاقة. هذا الانبعاث يوافق الانتقال من المستوى الشبه المستقر $4I_{13/2}$ إلى المستوى الأساسي $4I_{15/2}$. للحصول على الإشعاع فمن الأفضل أن نستعمل الإثارة إما على الطول الموجي 1480 نانومتر (الانتقال $4I_{13/2} \leftarrow 4I_{15/2}$) أو على الطول الموجي 980 نانومتر (الانتقال $4I_{11/2} \leftarrow 4I_{15/2}$). أن استعمال الإثارة على الطول الموجي

1480 نانومتر عيبه انه قريب من الطول الموجي للانبعاث. وبالتالي فان استعمال الإثارة على الطول الموجي 980 نانومتر هو الأفضل [1].

3.4.III. نظام المستويات الثلاثية:

يتكون من ثلاث مستويات المستوي الأساسي الذي يمثل المستوي السفلي ومستوي الإثارة الذي يمثل المستوي العلوي و المستوي شبه المستقر. في حالة التوازن الحراري تكون اغلب الذرات في الحالة الأساسية. تثار الذرات من المستوي الأساسي إلى المستوي الثالث بواسطة مصدر ضوئي.

(ديود ليزر)، بعد ذلك تعاني الذرات انتقال سريع إلى المستوي الثاني (المستوي شبه المستقر)، وتبقى فترة زمنية أطول في هذا المستوي مما يسهل حدوث عملية التوزيع العكسي، أي يكون عدد الذرات في المستوي شبه المستقر أكبر منه في المستوي الأساسي، من هنا تكون الذرات مهيأة لحدوث الانبعاث المحرض، و بالتالي حدوث عملية تضخيم الإشارة ذات الطاقة الموافقة للفرق بين المستوي شبه المستقر والمستوي الأساسي [17].



الشكل (3.III): نظام دو ثلاث مستويات طاقة [6].

3.4.III.1. التوزيع المعكوس في إسكان الذرات:

في الحالة الطبيعية للمادة يكون عدد الذرات في الحالة الأساسية أكبر منه في أي مستوي أعلى وذلك حسب قانون بولتزمان الذي يحدد توزيع الذرات في الطاقة للوسط في توازن حراري، وتبعاً له يكون عدد الذرات في المستويات الطاقة الدنيا أكبر من عدد الذرات في مستويات الطاقة الأعلى أي أن: $(N_2 < N_1)$ يحدد القانون النسبة بين العددين كالتالي [6]:

$$(1.III) \quad \frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{K_B T}\right)$$

ولكي يحدث التوزيع المعكوس في إسكان الذرات في مستوي الطاقة فإن ذلك يتطلب إثارة الذرات عن طريق توفير طاقة تصب في الوسط بهدف تقليل عدد الذرات في المستوي الأدنى N_1 وزيادة عددها في المستوي الأعلى N_2 .

III.2.3.4. الريح:

في الذرات ذات مستويين 1 و 2 لهما الإسكان على التوالي N_1 ، N_2 ، في وجود موجة كهرومغناطيسية توزيعها الطيفي مركز على الانتقال من 2 نحو 1، يؤدي إلى زيادة الاستطاعة الضوئية بنسبة معينة والتي تسمى الريح. إن التغير في الشدة الضوئية I بدلالة اتجاه الانتشار (وليكن OZ)، تعطى بالمعادلة التالية^[7]:

$$(2.III) \quad \frac{dI}{dZ} = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1 - \alpha)I$$

حيث:

◆ I : الشدة الضوئية للإشارة المارة خلال الموجه.

◆ σ_{21} ، σ_{12} : المقطع الفعال للامتصاص وللانبعث على الترتيب.

◆ N_2 ، N_1 : الإسكان للمستويين 1 و 2.

◆ α : ضياع الانتشار للطول الموجي المعتبر (m^{-1}).

استعملنا هنا التقريب الذي يعتبر إن كثافة التوزيع المعكوس للإسكان، والذي يكون ثابت في وسط التضخيم ويمثل بالعبارة:

$$(3.III) \quad \gamma(\nu) = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1)$$

بمكاملة المعادلة (1.3) نحصل^[7]:

$$(4.III) \quad I(Z) = I(0) \exp[(\gamma(\nu) - \alpha)Z]$$

الريح هو النسبة بين الشدة عند مخرج الوسط و الشدة عند المدخل و تعطى:

$$(5.III) \quad G = \frac{I(l)}{I(0)}$$

حيث: l : هو طول العينة التي يجتاها الضوء.

بما أن الضوء الواقع في الوسط الفعال ليس موزع بالتساوي وكذلك توزيع الايونات النشطة في المادة ليست منتظما أيضا، يمكننا إدخال عامل الحجز Γ ^[7]، ويتم التعبير عن الربح بواسطة المعادلة التالية:

$$G = \exp[(\Gamma\gamma(v) - \alpha)L] \quad (6.III)$$

وبالتالي من اجل زيادة الربح لابد من زيادة معامل الربح والتقليل من الضياع (معامل الخسارة) وهناك ملاحظة أخرى وهي انه يمكن الحصول على نفس الربح عن طريقة تركيز مرتفع دون الوصول إلى حد تشكل العناقيد أو طول كبير للمضخم على غرار ما يحدث في الليف البصري النشط. ويعطى الربح

$$G_{dB} = 10 \log(G) \quad \text{بالديسيبال بالعلاقة [6]:} \quad (7.III)$$

$$G_{dB} = 4.34[(\Gamma\gamma(v) - \alpha)L] \quad \text{ومنه فإن الربح هو:} \quad (8.III)$$

إن معامل الربح يتعلق بمقادير بعضها مرتبط بالمطيافية التي تميز الوسط وأخرى ترتبط بالموجه الضوئي، من العبارة الأخيرة لمعامل الربح يمكن أن نستنتج:

- يزداد الربح بزيادة الطول إلى قيمة معينة للطول، ثم يتناقص من جديد بسبب الامتصاص الذي يحدث للإشعاع و لهذا نستخدم طول معين من أجل معامل ربح أكبر.
- بزيادة تركيز الإيريبيوم يزداد معامل الربح إلى حد التركيز الأعظمي و الذي لا يجب تجاوزه و إلا حدث تناقص في معامل الربح و هذا يعود إلى تشكل العناقيد.
- معامل الربح يتعلق بنصف القطر فكلما كان أصغر كان احتجاز الضوء أفضل و بالتالي زيادة معامل الربح.
- كلما كان المقطع الفعال للامتصاص أكبر كان الربح أكبر، حتى أن الكثير يفضل إضافة الإيتربيوم Yb للإيريبيوم لزيادة معامل الربح، نظرا لأن للإيتربيوم مقطع فعال للامتصاص كبير.

خلاصة:

يعتبر الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة من أفضل المواد المضخمة، وذلك لقابليته على التكيف من ناحية الحجم و الشكل و تكافؤ الذرات والخصائص البصرية الممتازة بطريقة مثالية، وأيضا سهولة إجراء التعديلات عليه، ومع ذلك يجب أن يكون نسبة التطعيم بـ TR محدودة، لتجنب التأثيرات الجاذبية التي تؤدي إلى انخفاض في مدة الحياة الإشعاعية وبالتالي انخفاض معامل الربح... الخ.

الخلاصة العامة

يتمحور هذا العمل على الدراسة الطيفية لزجاج المطعم بالإرييوم وفق ثلاث فصول:

قمنا في الفصل الأول بدراسة مفاهيم عامة حول زجاج بشكل عام ، إذ يعرف على أنه مادة صلبة لا بلورية تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي، و إن لمكوناته تأثير على خصائصه المختلفة، وكذلك تطرقنا إلي أهم أنواعه الاكسيدي والزجاج الهالوجيني و الكالكوجيني، وخصصنا في دراستنا إلي الزجاج الفلوريد والذي يعتبر من أهم أنواع الزجاج الهالوجيني لئلانه يتميز بكثير من الخصائص البصرية حيث يستخدم زجاج الفلوريد في كل ما يتعلق بتحليل طيفي لأشعة تحت الحمراء ، و كذلك في المجال الطبي لجراحة بالمنظار الموجات المعنية هي (2.9 إلى 5.5) ميكرون لأن هذه الأمواج تتميز بقوة امتصاصها من طرف الأنسجة وأيضا يستخدم في إنتاج الألياف البصرية حيث يتم تطوير الألياف زجاج الفلوريد لتصنيع مضخمات ضوئية ، هذه الأنظمة تستعمل لتحديد إشارة الإرسال عبر مسافات طويلة .

وقمنا في الفصل الثاني بدراسة الخصائص الطيفية للأيونات العناصر الترابية النادرة، ورأينا أن التركيب الإلكتروني لذرات العناصر الترابية النادرة يلعب دورا مهما في إبراز بعض الصفات الكيميائية والفيزيائية لها، إذا أن التوزيع الكتروني لمعظمها يكون ضمنا مدار الذي له دور مهم في إكسابها لعديد من الخصائص الفريدة، وكيفية تفاعلها مع الأشعة الكهرومغناطسية ويمكن ان تحدث عن هذا التفاعل ظواهر كالامتصاص والانبعاث التلقائي و المحفز للفوتونات وهناك أيضا آليات غير إشعاعية، وتطرقنا إلي، المرودية وتعد الايونات العناصر الترابية النادرة عناصر منشطة عند إضافتها لمواد زجاجية وذلك من اجل المضخمات الضوئية.

وفي الفصل الثالث والأخير هذا العمل حولنا إعطاء بعض خصائص الزجاج المطعم بالايونات الترابية النادرة ومدا تحسين هذه الايونات من الخصائص الزجاج الضوئية وخصصنا ذلك بدراسه الزجاج الهالوجي الفلوريدي المطعم باللايرييوم حيث يعتبر من أهم المواد المستعملة في التنشيط الضوئي وذلك بتضخيمه ويكسبه قدرة كبيرة علي التعامل مع معدل الإشارة المختلفة، واستخدامه في الموجات الضوئية.

قائمة المراجع الأجنبية

- [1] B. Azzeddine Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares pour les applications laser et amplification optique. Magister Centre Universitaire D'.El-Oued /2010.
- [2] J. Barton et C. Guillemet. Le verre science et technologie (2005).
- [3] 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 (2010).
- [4] I. Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium spectroscopie et amplification optique, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard -Lyon I, (2003).
- [5] V. BALAN. Verres chalcogénures pour l'optique intégrée, Thèse Doctorat, Université Montpellier II, (2003).
- [6] D. Hewak. Properties, Processing and Applications of Glass and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibres.(1998).
- [7] Y. Jestin, Verres fluorés à base de fluoroindates et fluorogallates pour l'amplification optique: fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare, thèses doctorat, Université du Maine, (2002).