الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

# ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاعات

من إعداد: حليلات وليد – قدوري بوبكر

الموضوع:

# دراسة بعض الخصائص الطيفية لأيونات الاربيوم في الزجاج "الانتيموان"

نوقشت يوم: 2021/06/21

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

| | | |
|---|---|---|
| حاج عمار محمد علي | أستاذ محاضر ب | رئيسا |
| غوقالي مبروك | أستاذ محاضر ب | مناقشا |
| تيوة بلخير | أستاذ محاضر ب | مؤطرا |

الموسم الجامعي 2021/2020

# الإهداء

إلى من وضع المولى – سبحانه وتعالى – الجنة تحت قدميها، ووقَّرها في كتابه العزيز

أمي الحبيبة أطال الله في عمرها ورزقها الصحة والعافية.

نسير في دروب الحياة، ويبقى من يُسيطر على أذهاننا في كل مسلك نسلكه

صاحب الوجه الطيب، والأفعال الحسنة

فلم يبخل عليَّ طيلة حياته

والدي العزيز أطال الله في عمره ورزقه الصحة والعافية .

إلى إخوتي، من كان لهم بالغ الأثر في كثير من العقبات والصعاب.

إلى أساتذتي وأصدقائي، وجميع من وقفوا بجواري وساعدوني بكل ما يملكون، وفي أصعدة كثيرة.

أُهدي لكم هذا العمل، وأتمنَّى أن يحوز على رضاكم.

داعيًا المولى – عزَّ وجلَّ – أن يُطيل في أعماركم، ويرزقكم بالخيرات.

بوبكر قدوري

# الإهداء

إلى من أُفضِّلها على نفسي، ولِمَ لا، فلقد ضحَّت من أجلي

ولم تدَّخر جُهدًا في سبيل إسعادي على الدَّوام

أُمِّي الحبيبة "بشيره نفطي" حفظها الله.

إلى صاحب السيرة العطرة، والفكر المُستنير،

فلقد كان له الفضل الأوَّل في بلوغي التعليم العالي

والدي الحبيب "السعيد حليلات" أطال الله في عُمره.

إلى إخوتي وأخواتي، من كان لهم بالغ الأثر في الكثير من العقبات والصعوبات، ومعارفي وأصدقائي الذين أُجلُّهم وأحترمهم..

إلى صديقي والأخ الغالي الذي أهدته لي الحياة ورفيق الدراسة وشريكي في هذا العمل

"بوبكر قدوري"

أُهدي لكم هذا العمل

سائلاً المولى – عزَّ وجلَّ – أن يرزقكم بالخيرات، ويمددكم بالصحة والعافية.

وليد حليلات

# شكر و عرفان

نحمد الله عزّ وجل الذي وفقنا في إتمام هذا العمل، والذي ألهمنا الصحة والعافية والعزيمة

فالحمد لله حمدا كثيرا

نتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الأستاذ المؤطر " الدكتور تيوة بلخير " على كل ما قدمه لنا من توجيهات ومعلومات قيمة ساهمت في إثراء موضوع مذكرتنا في جوانبها المختلفة، كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقرة، دون نسيان جميع مسؤولي قسم الفيزياء.

كما أننا نتوجه بخالص الشكر إلى كل من ساهم في إتمام هذا العمل وقدم لنا العون ومد لنا يد المساعدة وزودنا بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا العمل فقد كانوا عونا لنا في بحثنا هذا ونورا يضئ الظلمة التي كانت تقف أحيانا في طريقنا.

فلهم منا كل الشكر

# فهرس المحتويات


| المحتوى | الصفحة |
|---|---|
| الإهداء..... | I |
| شكر وعرفان..... | III |
| فهرس المحتويات..... | IV |
| فهرس الأشكال..... | VIII |
| فهرس الجداول..... | X |
| فهرس الرموز..... | XI |
| مقدمة عامة..... | 2 |
| المراجع ..... | 4 |
| **الفصل الأول: عناصر الأتربة النادرة في الوسط المضيف "الزجاج"** | |
| I-1 مقدمة..... | 6 |
| I-2 لمحة تاريخية..... | 6 |
| I-3 مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة..... | 6 |
| I-3-1 خصائص العناصر الترابية النادرة..... | 7 |
| I-3-2 الخصائص الضوئية..... | 8 |
| I-3-3 آليات التعريض للمستويات الطاقوية..... | 8 |
| I-4 تطبيقات أيونات عناصر الأتربة النادرة..... | 12 |

I-5 تفاعلات الإشعاع مع أيونات عناصر الأتربة النادرة..... 13

I-5-1 الآليات الإشعاعية..... 14

I-5-1-1 الامتصاص ..... 14

I-5-1-2 الانبعاث التلقائي..... 16

I-5-1-3 الانبعاث المحرض..... 18

I-5-2 آليات غير إشعاعية..... 20

I-6 المواد المضيفة للعناصر الترابية النادرة..... 21

I-7 ذوبانية العناصر الترابية النادرة..... 22

I-8 التأثير على خصائص الاستضاءة..... 24

I-8-1 تركيز الإطفاء الذاتي..... 24

I-8-2 التفاعل مع الفنونات..... 25

I-8-3 تفاعل أيون – أيون..... 25

I-8-4 تفاعل مع جزيئات $OH^-$..... 25

I-9 خلاصة..... 26

المراجع ..... 27

**الفصل الثاني: طرق ونظريات المستخدمة في توصيف المعلمات الطيفية**

II-1 مقدمة ..... 30

II-2 مطياف الامتصاص البصري..... 30

II-3 المقطع الفعال للامتصاص..... 32

II–4 كمية قوة الهزاز الانتقالي..... 32

II–4–1 حساب قوى الانتقال ..... 33

II–4–2 مراحل مختلفة من الحساب..... 34

II–4–3 جودة التعديل..... 36

II–4–4 احتمالية الانتقال الإشعاعي..... 36

II–4–5 نسبة التفريغ..... 37

II–4–6 مدة الحياة..... 37

II–4–7 المقطع الفعال التكاملي للانبعاث..... 37

II–5 مطيافية الانبعاث الضوئي..... 37

II–6 المقطع الفعال للانبعاث..... 39

II–7 تقدير المقطع الفعال للانبعاث (طريقة ماك كومبير MC–Cumber)..... 40

II–8 فترة الحياة الإشعاعية $\tau_{rad}$..... 44

II–9 خلاصة..... 45

المراجع ..... 46

**الفصل الثالث: بعض المعلمات الطيفية لأيونات الاربيوم المطعمة في زجاج الانتيموان**

III–1 مقدمة..... 49

III–2 العينات الزجاجية المستخدمة في الدراسة..... 49

III–3 مطيافية الامتصاص في المنطقة (1530 nm)..... 51

III–3–1 معامل الامتصاص α..... 51

III–3–2 المقطع الفعال الامتصاص $\sigma_a$..... 52

III–3–3 قوى الاهتزاز $f_{mes}$ للانتقال الالكتروني $^4I_{15/2} \leftarrow {}^4I_{13/2}$..... 54

III–4 المقطع الفعال للانبعاث وكسب نطاق التردد Gain bandwidth..... 54

III–5 فترة الحياة لمستوى $^4I_{13/2}$ ..... 57

III–6 خلاصة..... 58

المراجع ..... 59

خاتمة عامة..... 63

الملاحق..... 66

ملخص

# فهرس الأشكال


| ترتيب الشكل | عنوان الشكل | الصفحة |
|---|---|---|
| | **الفصل الأول** | |
| (I–1) | الجدول الدوري للعناصر..... | 7 |
| (I–2) | عمليات الفونون التي تؤدي إلى التعريض المتجانس..... | 9 |
| (I–3) | آثار التعريض لأيونات $RE^{3+}$ في الوسط المضيف..... | 11 |
| (I–4) | آلية تفاعل اشعاع – مادة..... | 14 |
| (I–5) | ظاهرة الامتصاص..... | 14 |
| (I–6) | ظاهرة الإصدار التلقائي..... | 17 |
| (I–7) | ظاهرة الانبعاث المحرض..... | 18 |
| (I–8) | طيف الامتصاص والانبعاث لأيون نيوديوم $Nd^{+3}$ في بلور YAG وزجاج الفوسفات. | 22 |
| (I–9) | أيون $Er^{+3}$ في مادة السيليكا دون تعديل الشبكة..... | 23 |
| | **الفصل الثاني** | |
| (II–1) | صورة فوتوغرافية لمقياس الطيف الضوئي Jasco طراز V–670 UV–vis–NIR | 31 |
| (II–2) | رسم تخطيطي للنظام البصري الخاص بمقياس الطيف الضوئي..... | 31 |
| (II–3) | رسم تخطيطي للنظام الكهربائي لمقياس الطيف الضوئي..... | 32 |
| (II–4) | صورة لمقياس الفلورة الطيفي (JobinYvon Fluorolog–FL3–11)..... | 38 |
| (II–5) | رسم تخطيطي لمقياس الفلورة الطيفي طراز Fluorolog 3..... | 38 |
| (II–6) | مخطط يمثل مستويين(الأساسي والمثار) للطاقة مع التسميات المستخدمة سابقا | 43 |

**الفصل الثالث**

(1-III) الصورة الفوطوغرافية لزجاج الانتيموان مُطعم بأيونات الاربيوم $Er^{3+}$ بتراكيز مختلفة من أكسيد التنجستين 50

(2-III) منحنى بياني يمثل تغيرات معامل الإمتصاص α لأيونات $Er^{3+}$ بدلالة الطول الموجي λ 51

(3-III) منحنى بياني يمثل تغيرات المقطع الفعال للإمتصاص $\sigma_a$ لأيونات $Er^{3+}$ بدلالة الطول الموجي λ 52

(4-III) منحنى بياني يمثل تغيرات المقطع الفعال للإنبعاث $\sigma_e$ لأيونات $Er^{3+}$ بدلالة الطول الموجي λ 55

# فهرس الجداول


| ترتيب الجدول | عنوان الجدول | الصفحة |
|---|---|---|
| | **الفصل الأول** | |
| (I–1) | الطاقة القصوى للفونون في بعض أنواع الزجاج..... | 23 |
| | **الفصل الثالث** | |
| (III–1) | ترميز العينات الزجاجية المدروسة والمعاملات المولية للمركبات الموافقة لها | 49 |
| (III–2) | قرينة الانكسار وسمك العينة والكتل المولية والحجمية للعينات المدروسة..... | 50 |
| (III–3) | القيم العظمى للمقطع الفعال للامتصاص والتعريض FWHM للانتقال $^4I_{13/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$ | 53 |
| (III–4) | قوى الاهتزاز $f_{mes}$..... | 54 |
| (III–5) | القيم العظمى للمقطع الفعال للانبعاث وكسب نطاق التردد..... | 56 |
| (III–6) | فترة الحياة $\tau_{rad}$..... | 58 |

# فهرس الرموز

| الرمز | معناه |
|---|---|
| $n$ | قرينة الانكسار |
| $\tau$ | مدة الحياة |
| $\Delta E$ | الفرق الطاقوي بين المستويات الانتقالية |
| $\hbar$ | ثابت بلانك المخفض |
| $H$ | هاملتون التفاعل |
| $H_0$ | هاملتون للأيون الحر والمعزول |
| $H_{électron-électron}$ | الهاملتون الذي يصف التفاعل بين الإلكترونات |
| $H_{spin-orbite}$ | الهاملتون الذي يصف التفاعلات بين اللف وعزم المداري |
| $H_{Crystal\ field}$ | الهاملتون الذي يصف تفاعل الحقل البلوري |
| $N_1$ | كثافة التعداد في المستوى الأساسي |
| $N_2$ | كثافة التعداد في المستوى المثار |
| $E_1$ | طاقة المستوي الأساسي |
| $E_2$ | طاقة المستوي المثار |
| $W_{12}$ | احتمال حدوث عملية الامتصاص |
| $W_{21}$ | احتمال حدوث عملية الانبعاث المحفز |
| $A_{21}$ | احتمال حدوث عملية الانبعاث التلقائي |
| $h$ | ثابت بلانك |

| | |
|---|---|
| $\nu$ | التردد |
| $\sigma_a$ | المقطع الفعال للامتصاص |
| $DO$ | الكثافة الضوئية |
| $N_0$ | تركيز الأيونات الترابية النادرة في وحدة الحجم |
| $d$ | سمك العينة |
| $\alpha$ | معامل الامتصاص |
| I | شدة الإضاءة |
| ρ | الكثافة الحجمية |
| M | الكتلة المولية |
| $N_A$ | عدد أفوجادرو |
| $Z$ | العدد الذري |
| $D$ | تدفق الفوتون في وحدة المساحة |
| $B_{12}$ | معامل أينشتاين لاحتمال الامتصاص لوحدة الزمن |
| $\rho(\nu)$ | كثافة الطاقة لكل وحدة مساحة للإشعاع الساقط |
| $t$ | الزمن |
| $\tau_{rad}$ | فترة الحياة الاشعاعية |
| $\beta$ | نسبة التوصيل للانتقال m → j |
| $\sigma_e$ | المقطع الفعال للانبعاث |
| $I_p$ | شدة الإشعاع الساقط |

| | |
|---|---|
| $g_1$ | التوالد في المستوي الطاقة $E_1$ |
| $g_2$ | التوالد في المستوي الطاقة $E_2$ |
| $E_i$ | التوالد في المستوي الطاقة $E_i$ |
| $K_B$ | ثابت بولتزمان |
| T | درجة الحرارة |
| $c$ | سرعة انتشار الضوء في الخلاء |
| $k$ | العدد الموجي |
| $W_{MP}$ | احتمال حدوث الاسترخاء متعدد الفونونات |
| $W_0$ | احتمال الانتقال عند $0°K$ |
| $n(v)$ | عدد بوز |
| P | عدد الفونونات |
| $\tau_{nr}$ | مدة الحياة غير الإشعاعية |
| $W_{nr}$ | احتمالية الانتقال غير الإشعاعي |
| $\tau_{obs}$ | مدة حياة الاستضاءة |
| $\tau_0$ | مدة حياة الاستضاءة عند انعدام التركيز |
| $Q$ | تركيز الإطفاء الذاتي |
| ρ | تركيز التطعيم |
| $P$ | أس نوعي |
| $J$ | العزم الزاوي الكلي للمستوى المثار |

| | |
|---|---|
| $J'$ | العزم الزاوي الكلي للمستوى الأساسي |
| $S_{ed}(J,J')$ | قوة الانتقال لثنائي القطب الكهربائي |
| $S_{md}(J,J')$ | قوة الانتقال لثنائي القطب المغناطيسي |
| $f(J,J')$ | قوى الاهتزاز |
| $m_e$ | كتلة الإلكترون |
| $\lambda_P$ | الطول الموجي لمتوسط الانتقال |
| $\chi_{ed}$ | تصحيح الحقل الكهربائي |
| $\chi_{md}$ | تصحيح الحقل المغناطيسي |
| $L$ | العزم المداري |
| $S$ | اللف المغزلي |
| $S_{ed}^{adc}$ | قوة الانتقال لثنائي القطب الكهربائي للانتقالات الاشعاعية |
| $e$ | شحنة الإلكترون |
| $\Omega_K$ | وسائط جود – اوفلت |
| $U^{(\mathrm{K})}$ | قيم المصفوفة لمكونات المؤثرة التنسوري المختزل |
| $f_{\mathrm{mes}}$ | قوى الاهتزاز النظرية |
| $f_{ed}^{mes}$ | قوى الاهتزاز النظرية لثنائي القطب الكهربائي |
| $f_{md}^{mes}$ | قوى الاهتزاز النظرية لثنائي القطب المغناطيسي |
| $RMS$ | جودة التعديل |
| $f_{calc}$ | قوى الاهتزاز المحسوبة |

| | |
|---|---|
| $A_{red}(J,J')$ | احتمالية الانتقال الإشعاعي |
| $\Sigma$ | المقطع الفعال التكاملي للانبعاث |
| $\Delta\lambda_{\mathrm{eff}}$ | العرض الفعال لذروة الانبعاث |
| $\mathrm{I}\ (\lambda)$ | شدة الانبعاث لطيف الفلورة عند الطول الموجي $\lambda$ |
| $\mathrm{I}_{\mathrm{max}}$ | القيمة العظمى لشدة الانبعاث |
| $g_{\mathrm{ij}}(\nu)$ | دالة شكل الخط المرتبطة بالانتقال |
| FWHM | التعريض «Full Width at Half Maximum» |

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة:

الزجاج مادة موجودة في الطبيعة واستخدمه الإنسان منذ آلاف السنين. يستخدم على نطاق واسع في حياتنا اليومية، سواء على طاولاتنا، في المباني، في التعبئة والتغليف والأثاث.... الخ. يعتبر الزجاج أيضا المادة الأكثر استخداما في البصريات. حيث يظهر ثباتا كيميائيا وميكانيكيا عاليا، وتوهينا معتدلا في الأشعة المرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة بالإضافة إلى قرينة الانكسار التي يمكن تعديلها بسهولة[1]. مما جعلته مادة مفضلة للعديد من التطبيقات الحديثة مثل المضخمات البصرية والمواد الليزرية[2−3].

بهدف تحسين الأداء التقني والاقتصادي لأنظمة الاتصالات السلكية واللاسلكية الحالية، فقد تم العمل في مجال البصريات النشطة وغير النشطة بشكل كبير منذ السبعينيات، ويتعلق هذا العمل بشكل أساسي بأكاسيد الزجاج المطعمة بعناصر اللانثانيد التي تستخدم في الاتصالات السلكية واللاسلكية.

إن تطوير مواد مطعمة بعناصر الأتربة النادرة $RE$ لتطبيقها في الأجهزة الضوئية ممكن فقط من خلال التوليف والتوصيف الميكانيكي، البنيوي، الحراري، والبصري لها. يعد تحسين الخصائص البصرية للمواد المضيفة مهم جدا قبل تطبيقه في الأجهزة البصرية ولهذا يعتبر التحليل الطيفي من ضمن التقنيات المهمة لشرح خصائص الامتصاص والانبعاث للمواد المطعمة بأيونات العناصر الترابية النادرة $RE^{3+}$. تختلف الخصائص الطيفية لأيونات $RE^{3+}$ بشكل كبير من مضيف إلى مضيف، كما هو الحال مع اختلاف تركيزها في المضيف. دفع سلوك أيونات $RE^{3+}$ الباحثين إلى البحث عن مواد جديدة ذات تركيبات مختلفة لدراسة وتوضيح سلوكها في مضيفات مختلفة وبتراكيز مختلفة.

ومن ضمن المواد المضيفة المستخدمة على نطاق واسع في التطبيقات البصرية يوجد الزجاج وهو ذو بنية امورفية. يعتبر زجاج السيليكا $SiO_2$ من بين المواد الواسعة الاستخدام في تصنيع الألياف البصرية، العدسات(التلسكوب) وأشباه النواقل البصرية لأنه يمتلك شفافية عالية وقرينة انكسار مقاربة $n_D = 1.4584$، ومع ذلك نجد أن هذا الزجاج غير مرغوب فيه في بعض الصناعات، لأنه يتميز بقرينة انكسار منخفضة وبطاقة فونون عالية التي تؤدي إلى امتصاص الأشعة تحت الحمراء القريبة والوسطى في مجال التضخيم البصري، مما ينجم عنه إضعاف مردود الفلورة الضوئية لأيونات $RE^{3+}$، كما أن حجبها عن الأشعة تحت الحمراء القريبة والوسطى يجعلها غير قابلة للاستخدام مع العناصر النشطة. يعتبر زجاج الانتيموان من الحلول الممكنة للبحث عن مرشح للأجهزة البصرية غير الخطية، بسبب طاقة

**الفونونات المنخفضة التي تجعله مضيفاً فعال للتطعيم بعناصر الأتربة النادرة، مما يتيح لها بيئة أفضل للتحولات الإشعاعية.**

**يهدف هذا العمل إلى ايجاد بعض المعلمات الطيفية (معامل الامتصاص، المقطع الفعال للامتصاص وللانبعاث، كسب نطاق التردد، فترة الحياة الاشعاعية) لأيونات الاربيوم $Er^{+3}$ المطعمة في زجاج الانتيموان المعدل بأكسيد التنجستين.**

**تم تقسيم هذه المذكرة إلى ثلاث فصول وهي:**

- **الفصل الأول الذي بعنوان " عناصر الأتربة النادرة في الوسط المضيف« الزجاج» " سيتم في هذا الفصل التعرف على مطيافية وخصائص الأيونات الترابية النادرة، وتطبيقاتها، وآليات التعريض وتفاعل الإشعاع مع الأيونات $RE^{3+}$ .**
- **الفصل الثاني الذي بعنوان "طرق ونظريات المستخدمة في توصيف المعلمات الطيفية" سنتطرق في هذا الفصل إلى دراسة الآليات والوسائل التي تمكن من تعيين الوسائط الطيفية، وذلك بالاستعانة بأجهزة التحليل الطيفي.**
- **الفصل الثالث الذي بعنوان "بعض المعلمات الطيفية لأيونات الاربيوم في زجاج الانتيموان" سنحاول في هذا الفصل تحديد بعض الوسائط الطيفية (معامل الامتصاص، المقطع الفعال للامتصاص والانبعاث، كسب نطاق التردد، فترة الحياة الاشعاعية) لعينات الاربيوم $Er^{+3}$ المطعمة في زجاج الانتيموان المعدل بأكسيد التنجستين، واستخراج النتائج ثم مناقشتها وتفسيرها.**

## المراجع:

[1] J.Zarycki, *Book, no. BOOK*. Masson, 1982.

[2] F. Auzel and P. Goldner, “Towards rare-earth clustering control in doped glasses,” *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 16, no. 1–2, pp. 93-103,2001, doi: 10.1016/S0925-3467(00)00064–1, 2001.

[3] M. JOINDOT and I. JOINDOT, “Fibres optiques pour télécommunications,” *J. Tech. l’Ingénieur, vol. E 7 110, no. 110, p. 5*, 1999.

# الفصل الأول

## عناصر الأتربة النادرة في الوسط المضيف "الزجاج"

## I-1 مقدمة :

تعتبر العناصر الترابية النادرة من الفلزات الانتقالية الداخلية التي تقع أسفل الجدول الدوري. لم تكن هذه العناصر محل اهتمام العلماء، إلا البعض منهم، ثم تضافرت الجهود تدريجيا، وازداد توجه الأنظار إلى هذه الأتربة قصد معرفة عناصرها وفصلها عن بعضها البعض من الناحية التجريبية من جهة، والبحث عن خصائصها الفيزيائية والكيميائية من جهة أخرى.

تتميز هذه العناصر بخصائص بصرية مهمة وتعتمد بشكل كبير على الحقل المحلي الذي يخضع لها، هذه الخصائص تؤهلها لأن تدخل في العديد من الاستخدامات، تستخدم أيوناتها كوسيلة نشطة ووسيط فعّال عند دمجها في العديد من المواد الصلبة المضيفة نظرًا لانتقالاتها الضوئية العديدة ضِمن المجال المرئي وتحت الأحمر، كما أنها تمتلك مستويات طاقوية غير مستقرة والتي تُسهل الانقلاب السكاني[1].

## I-2 لمحة تاريخية :

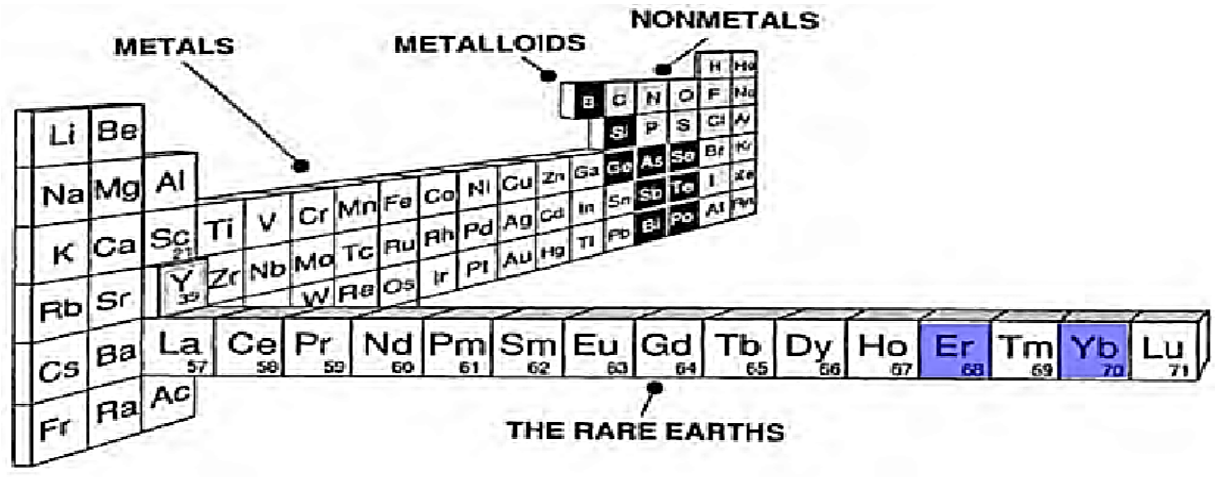
يعود اكتشاف اللانثانيدات إلى الربع الأخير من القرن 18م، وبالتحديد في سنة 1794م، عرفت العناصر اللانثانيدات بأنها عناصر ترابية نادرة وذلك لندرة وجودها حرة ويصعب فصلها بسبب تقارب حجمها الذري، كما عرفت كذلك بالعناصر الانتقالية من النوع f لمشابهتها بالعناصر الانتقالية في بعض الخواص الطبيعية والكيميائية وتسمى كذلك بالعناصر الانتقالية الداخلية.

## I-3 مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة :

من الضروري نمذجة وتوقع سلوك الوسائط الزجاجية المطعمة بعناصر الأتربة النادرة لفهم الخصائص الطيفية للأيونات العناصر الترابية النادرة « Rare Earth »، يفحص هذا الجزء من موضوعنا فيزياء التركيب الذري الأساسي لأيونات العناصر الترابية النادرة وتفاعلها مع المواد المضيفة التي من بينها الزجاج[2].

تتكون عائلة عناصر الأتربة النادرة من 15 عنصرًا تدعى باللانثانيدات، وهي الأكثر استقرارًا في شكل ثلاثي التكافؤ، بنيتها الكهربائية مماثلة لعنصر الزينون « xenon » بالإضافة إلى المدارين 6s و 4f الذي يحتوي عدد من الإلكترونات تتراوح من 1 إلى 14 إلكترون. كمثال عنصر الاربيوم « Erbium »

يمتلك بنية إلكترونية على شكل $[Xe]:4f^{12}\ 6S^2$، في حالة التأين ثلاثي التكافؤ يكون $[Xe]:4f^{11}\ 6S^0$، المدار 4f يعتبر داخلي ومحمي بمدارات الخارجية 5s، 5p و 6s التي تكون بمثابة درع للمدار 4f على البيئة المحيطة مما ينتج عنه انتقالات بصرية $4f \rightarrow 4f$ حادة نسبيًا وغير حساسة للتغيرات في المواد المضيفة أو المستقبلة لهذه أيونات. يمثل الشكل (I–1) عناصر الأتربة النادرة في الجدول الدوري للعناصر الكيميائية[2].




**الشكل (I–1):** الجدول الدوري للعناصر[2].

## I–3–1 خصائص العناصر الترابية النادرة :

تظهر العناصر الترابية النادرة عددًا من الخصائص في تركيبتها الكيميائية والتي تميزها عن معادن الكتلة D من الجدول الدوري. العناصر الترابية النادرة لها الخصائص التالية[3]:

- بشكل عام العناصر الترابية النادرة عبارة عن معادن بيضاء فضية، تتلاشى عند تعرضها للهواء لتكوين أكسيدها.
- العناصر الترابية النادرة هي معادن لينة نسبيًا. تزداد صلابتها قليلاً مع زيادة العدد الذري.
- يتناقص نصف قطر كل أيون من العناصر الترابية النادرة الثلاثية التكافؤ تدريجياً أثناء انتقال من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري خلال الوقت الذي يزداد فيه العدد الذري. يُعرف هذا باسم "انكماش اللانثانيد".
- العناصر الترابية النادرة لها نقاط انصهار وغليان عالية كما أنها نشطة للغاية.
- تتفاعل مع الماء لإطلاق الهيدروجين ($H_2$).

- مركباتها لها طبيعة أيونية بشكل عام.
- عناصر الأتربة النادرة ذات مغناطيسية قوية (باستثناء $La^{+3}$ و $Lu^{+3}$ ).
- تتعارض العزوم المغناطسية لعناصر الأتربة النادرة وأيونات الحديد مع بعضها البعض.
- عدد الترابط لعناصر الأتربة النادرة كبيرة (أكبر من 6، عادةً 8 أو 9 أو عالية مثل 12).
- لا تشارك المدارات 4f في أيون $RE^{3+}$ بشكل مباشر في الربط، نظرًا لحماية 5s و 5p وبالتالي فإن خصائصها الطيفية والمغناطيسية لا تتأثر إلى حد كبير بالرابط.

## I-3-2 الخصائص الضوئية :

هناك العديد من الخصائص الضوئية التي تجعل أيونات العناصر الترابية النادرة مناسبة لتطبيقات الفلورة والمضخمات الضوئية نذكر منها[4]:

- تعطي انبعاثات محددة بخطوط ضيقة وأحادية اللون تقريبًا، وتمتلك إعمار المكوث لدى مستويات المثارة طويل.
- يمتد أطياف الفلورة لأيونات عناصر الأتربة النادرة$RE^{3+}$ من نطاق الطيفي الفوق البنفسجي إلى نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة « N-IR ».
- توفر الحالات الإلكترونية للترتيب الأساسي الخاص بمستوى $^{N}4f$، بنية معقدة لمستوى الطاقة الضوئية. مما يتيح لنا العديد من مخططات الليزرية الممكنة ذو ثلاثة وأربعة مستويات.
- تمتلك العديد من مستويات الطاقوية المتحمسة المناسبة للضخ البصري. عند الإثارة تتلاشى بطريقة غير إشعاعية إلى حالات غير مستقرة ذات كفاءة كمومية إشعاعية عالية.
- توافر نماذج نظرية متطورة لتحليل دقيق لمستوى الطاقة وشدة الانتقال مما يسمح بالتنبؤ / فهم ديناميات الحالة المثارة.
- توافر نماذج نظرية مطورة جيدًا لتحليل دقيق لمستوى الطاقة وكثافات الانتقال لأيونات $RE^{3+}$ للتنبؤ وفهم ديناميكيات الحالة المثارة.

## I-3-3 آليات التعريض للمستويات الطاقوية :

عندما يكون لأيون $RE^{3+}$ معزول أي غير مدرج ضمن مواد مضيفة، فإن طيف الفلورة الخاص به يكون شديد وذو خطوط طيفية ضيقة. لكن مجموعة مستويات الطاقة المحددة جيدًا لا يمكن وصفها بالكامل

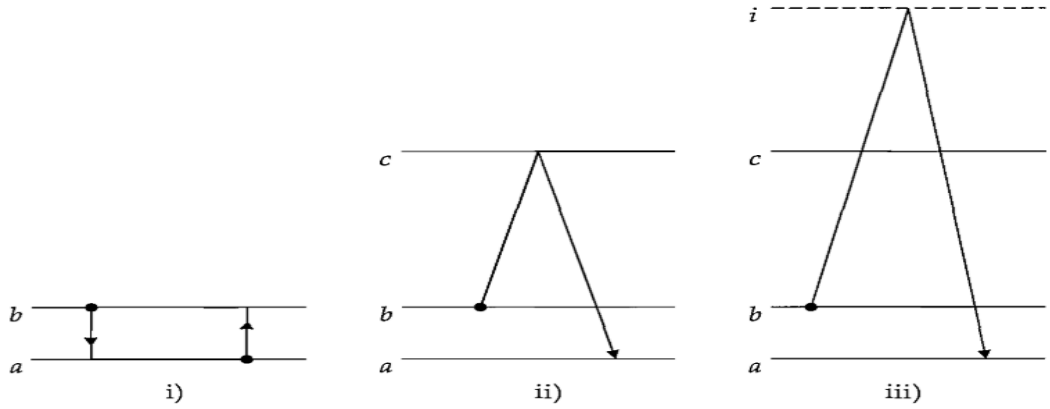
عند تناولها في مواد مضيفة مختلفة. يطرأ على الخطوط الطيفية تعريض وتوسيع من خلال عدة آليات نذكر منها[5]:

آلية التعريض المتجانس:

التي تنطبق بالتساوي على جميع الأيونات بغض النظر عن موقعها في تركيبة النظام (المادة المضيفة). غالبًا ما تكون أكبر مساهمة في تعريض المتجانس للخطوط الطيفية ناتجة عن عمليات التحول الطورية «dephasing processus». عندما تنتقل الفونونات (طاقة الاهتزاز لجزيئات الغالبة في المادة المضيفة) عبر مادة ما، سوف تتشتت بشكل مرن بواسطة المراكز البصرية [3].

تسبب هذه التصادمات بتغيرات طفيفة في تردد انبعاث الأيونات $RE^{3+}$ من خلال تفاعل حقل البلوري مع أيونات النشطة أو مركز البصري. وبالتالي ينخفض الاتساق الزمني ويتسع عرض خط الانبعاث. تعتمد هذه العملية على درجة الحرارة، لأنها تعتمد على وجود الفونونات في المادة المضيفة.

تزيد آليات التعريض المتجانس الأخرى من عرض الخطوط الطيفية عن طريق تقليل عمر الحالات المثارة. يقلل الاضمحلال متعدد الفونون غير الإشعاعي الخاص من عمر الحالة المثارة من خلال توفير مسار بديل للاسترخاء. هناك عمليات فونون أخرى يمكن أن تحدث والتي تقلل من عمر مستويات ستارك ذات الانزياحات القريبة. هذه العمليات موضحة في الشكل(I-2).




**الشكل(I-2)**: عمليات الفونون التي تؤدي إلى التعريض المتجانس.

i) انتقال المباشر ii) استرخاء ارباخ iii) عملية رامان

انتقال المباشر الخاص بالفونون الفردي كما هو الموضح في الشكل I–2–i) يحدث بين مستويات الطاقة المجاورة، وبسبب اختلاف الطاقة الصغير، يتم حدوثه بواسطة فونونات مفردة في المادة المضيفة. هذه العملية تؤدي إلى تسخين سريع لمستويات ستارك، مع شغل مستويات الطاقوية وفقا لتوزيع بولتزمان. لذلك، عندما تكون درجة حرارة المادة المضيفة تميل نحو 0 كلفن، فإن جميع الأيونات ستشغل مستويات ستارك الدنيا في مشعب الطاقوي.

استرخاء أورباخ هو عملية لثنائية الفونون الموضحة في الشكل I–2–ii) هنا يبدأ الاسترخاء من مستوى b عبر حالة وسيطة c إلى مستوى الأساسي $a$، على الرغم من أن هذه العملية يمكن أن تعمل أيضًا على إثارة أيون من الحالة $a$ إلى b. يُفترض هنا أن تكون فجوة الطاقة بين النطاق c، والفرق بين c و $a$ أقل من الطاقة الاهتزازية القصوى التي تدعمها المادة المضيفة. بالنسبة لوصف العملية مباشرة لفونون الفردي أعلاه وعمليات أورباخ فهما يعتمدان أساسا توافر الفونونات في الوسط المضيف.

هناك مساهمة أخرى للتعريض التي تتمثل في عمليات رامان، كما هو موضح في شكل I–2–iii) تشبه هذه العمليات عملية أورباخ، إلا أنها تنطوي على إثارة الأيونات إلى حالة وسيطة افتراضية i).

كل العمليات السالفة الذكر، مرتبطة ارتباطا وثيقا بعمر المكوث لدى المشعبات الطاقوية في المستويات المثارة، ووفقا لمبدأ عدم اليقين لهيزنبرغ «Heisenberg» الذي ينص على أن العمر المكوث $\tau$ المميز لمشعب طاقة معين و فاصل طاقته « $\Delta E$ » يكون لهما علاقة معروفة جيدًا بـ [6]:

$$\Delta E \times \tau \geq \hbar/2 \qquad (1-I)$$

نظرًا لأن مشعبات الطاقة في أيونات $RE^{3+}$ لها عمر قياسي بين $10^{-4} - 10^{-3}$ ثانية، فإن مقدار التعريض عندئذٍ عدد يتراوح بين $10^{-4} - 10^{-8}\ cm^{-1}$. بينما الجزء الاكبر المساهم في آليات التعريض المتجانس هو النطاق الطاقوي للمشعب، الذي يحدث بداخله إنتقالات الكترونية بين مستويات ستارك. وعليه فإن ابعاد هذا الاخير «Stark levels»، يحدد لنا إمكانية حدوث الانتقال الطاقوي بين الأيونات النشطة والمواد المضيفة. على سبيل المثال، اذا كانت كمية الفواصل الطاقوية في مشعب صغيرة بمقدار $100\ cm^{-1}$، وعندما يكون هناك عملية امتصاص أو إنبعاث فإنه يمكن حدوث انتقال طاقوي من المشعب إلى شبكة المادة المضيفة على صيغة اهتزازات[7].

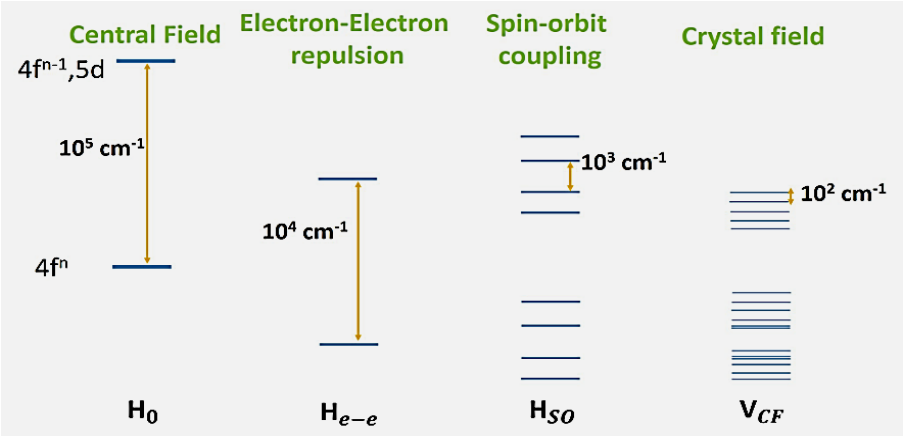
آلية التعريض غير المتجانس:

ينشأ التعريض غير المتجانس لخطوط الطيفية، بسبب عدم تماثل مساهمة أيونات عناصر الأتربة النادرة في شبكة المادة المضيفة جراء عدم تطابق المواقع التي تشغلها. يمكن ملاحظتها بسهولة في البلورات خاصة عند وجود كمية كبيرة من العيوب أو النواقص في التركيب البلوري. لكن هذا التأثير في الواقع صغير جدًا مقارنةً بتأثير المواد الامورفية الخاصة منها الزجاجية[8].

في الزجاج، يصبح التعريض غير المتجانس آلية التعريض الأكثر هيمنة. توفر طبيعة التوزيع غير المنتظم في بنية الزجاجية جميع البيئات الممكنة لأيونات $RE^{3+}$، ولكل منها مجموعة مميزة من معلمات الحقل. يمكن تفضيل هذا التعريض أو الاستغناء عنه في نفس الوقت. بالنسبة للأنظمة EDFA (التضخيم البصري بواسطة الاربيوم المطعم)، يفضل استخدام نطاق ربح عريض بينما يكون عكس بالنسبة للوسائط النشطة الليزرية.

يُظهر كل من أطياف الامتصاص والانبعاث لأيونات $RE^{3+}$ المقاسة في الزجاج طيفًا عريض النطاق مستمرًا حيث يتم إخفاء موضع مستويات ستارك الفردية للمشعب بواسطة عرض خط طيفي غير متجانس وهذا يظهر أيضًا اختلافات كبيرة في البلورات.

يوضح الشكل التالي اثر المادة المضيفة على أيون فردي من الأتربة النادرة[9]:




**الشكل(I−3)**: آثار التعريض لأيونات $RE^{3+}$ في الوسط المضيف.

يمكن كتابة هاملتون لأيون $RE^{3+}$ فردي ضمن المادة المضيفة ويكون كالتالي:

$$H(t) = H_0 + H_{électron-électron} + H_{spin-orbite} + H_{Crystal\ field} \qquad (2-I)$$

$H_0$ : الهاملتون للأيون $RE^{3+}$ الحر ومعزول.

$H_{électron-électron}$ : الهاملتون الذي يصف التفاعل بين الإلكترونات 4f مع بعضها البعض بشكل تفاعل كولوم مرة واحدة وقد تم إزالة مساهمة متناظرة مركزيا.

$H_{spin-orbite}$ : الهاملتون الذي يصف التفاعلات بين اللف وعزم المداري.

$H_{Crystal\ field}$ : الهاملتون الذي يصف تفاعل الحقل البلوري.

## I-4 تطبيقات أيونات عناصر الأتربة النادرة :

بسبب الخصائص التي تمتلكها عناصر الاتربة النادرة، جعلتها مهمة في عديد تطبيقات التكنولوجيا العالية والتي شملت الاتصالات واللإلكترونيات والضوئيات وحساسات السيارات.....الخ[10]. وتستخدم أيضا كمحفزات في انتاج البترول والمنتجات الإصطناعية، كما تستخدم هذه العناصر بشكل خاص في جميع التقنيات المبتكرة المصاحبة للفلورة خاصة في مجال المرئي من بينها شاشات العرض الملونة، وأجهزة التلفزيون، وشاشات الكمبيوتر، والهواتف المحمولة. على سبيل المثال، يتم استخدام أكاسيد اليوروبيوم ($Eu_2O_3$) والإيتريوم ($Yb_2O_3$) لإنتاج الألوان الحمراء على شاشة التلفزيون كما تستخدم كما عناصر (RE) الأخرى في أضواء الشوارع، والكشافات، والإضاءة عالية الكثافة الموجودة في الملاعب الرياضية[9].

إن الارتباط بين الصناعات المدنية والعسكرية قوي للغاية لدرجة أن هذا يؤدي إلى تواجد هذه المواد في العديد من أنظمة الأسلحة العسكرية مثل الذخائر دقيقة التوجيه وأنظمة الكشف عن الألغام تحت الماء وأنظمة الدفاع الليزرية المضادة للصواريخ، مما يجعل عناصر الأتربة النادرة مواد مهمة من الناحية الإستراتيجية[9].

كما تدخل عناصر الأتربة النادرة في العديد من المجالات الصناعية نذكر منها :

- تستخدم صناعة السيراميك أكاسيد عناصر الأتربة النادرة لتلوين السيراميك والزجاج.
- تستخدم العدسات البصرية المصنوعة من أكاسيد عناصر الأتربة النادرة في الكاميرات والمناظير.

- تستخدم مركبات البراسيوديميوم ($Pr_2O_3$) والنيوديوم ($Nd_2O_3$) في الزجاج، مثل شاشات التلفزيون للحد من التوهج.
- يستعمل أكسيد السيريوم ($CeO_2$) لتلميع الزجاج.
- للعناصر الترابية النادرة أيضا مجموعة متنوعة من التطبيقات النووية. نظرًا لفاعليتها في امتصاص النيوترونات، فقد تم استخدامها في قضبان التحكم المستخدمة لتنظيم المفاعلات النووية. كما تم استخدامها كمواد واقية و كمكونات هيكلية في المفاعلات.
- بعض عناصر الأتربة النادرة لها خصائص مغناطيسية غير عادية. على سبيل المثال، مغناطيس الكوبالت–السماريوم (SmCo) عبارة عن مغناطيس دائم قوي جدًا.
- تستخدم معظم عناصر الأتربة النادرة على نطاق واسع في الليزر. هذه العناصر لها ميزة امتصاص وتحريف الأشعة الكهرومغناطيسية الفوق البنفسجية منها وتحت الحمراء كما تستخدم بشكل شائع في صناعة النظارات الشمسية.
- تسهاهم عناصر الأتربة النادرة بشكل اساسي في تطبيقات التقنيات الخضراء حيث تكون من المكونات النشطة في الألواح الشمسية وبطاريات المركبات الهجينة ومصادر الإضاءة منخفضة الاستهلاك للطاقة.

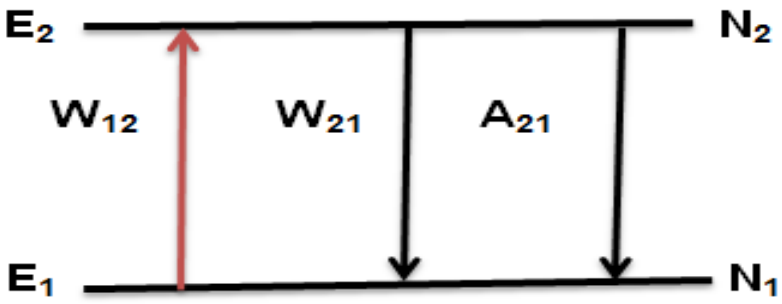
## I–5 تفاعل الاشعاع مع ايونات عناصر الأتربة النادرة :

إن أصل ظاهرة التضخيم البصري هي تفاعل أيونات عناصر الأتربة النادرة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي، ومن شأن هذا التفاعل أن يؤدي إلى الانتقال بين مستويات الطاقة المختلفة للأيونات، والتي يمكن تصنيفها إلى فئتين، اعتمادا على ما إذا كان أولم يكن مصحوبا بتبادل الفوتون وهما[11]:

- تحولات اشعاعية.
- تحولات غير اشعاعية.

## I-5-1 الآليات الاشعاعية :

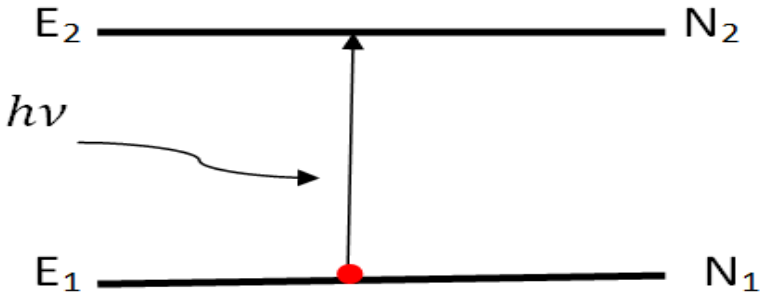
خلال انتشار إشعاع كهرومغناطيسي في المواد، يمكن امتصاص الفوتونات من قبل أيونات عناصر الأتربة النادرة، فيؤدي ذلك إلى انتقالها إلى مستويات طاقة أعلى. الأيونات في مستوي الإثارة تعود إلى مستوي الاستقرار، فتعطي الفائض من الطاقة على شكل فوتون. فكل هذه الظواهر لديها الخصائص المشتركة امتصاص أو انبعاث فوتون. لذا فهي آليات إشعاعية[12].




**الشكل(I-4)**: آلية تفاعل إشعاع – مادة.

### I-5-1-1 الامتصاص :

عندما يحدث تفاعل الاشعاع مع المادة الساقط عليها، فإنه يمكن ان تتم عملية امتصاص لطاقة الاشعاع مما يسبب في انتقال إلكترونات الذرات المكونة للمادة إلي مستويات أعلى أي مثارة. ومنه فإن الامتصاص هي الآلية التي يمر بها أيون من المستوي $E_1$ الى المستوي $E_2$ [13].




**الشكل(I-5)**: ظاهرة الإمتصاص .

يمكن أن تصاغ هذه العملية بطريقتين مختلفتين، اعتمادا على تغير شدة الإشعاع خلال الانتشار، أو تغير عدد الأيونات المثارة في الزمن. في كلتا الحالتين نحن بحاجة إلى ادخال المقطع الفعال للإمتصاص $\sigma_a$، وهو معامل التناسب بين احتمال امتصاص الفوتون لعدد الأيونات في وحدة الحجم. وتعطى عبارته كالتالي[14]:

$$\sigma_a = \frac{2.3DO}{N_0 d} = \frac{\alpha}{N_0} \qquad (3-I)$$

حيث $DO$ هي الكثافة الضوئية وتعطى:

$$DO = log\frac{I_0}{I} = \frac{\alpha\, d}{ln\,10} = \frac{\sigma_a\, N_0\, d}{2{,}3} \qquad (4-I)$$

$d$ : سمك العينة $(cm)$.

$I$ : شدة الإضاءة المارة خلال عينة سمكها$d$، وتعطى بالعلاقة التالية[15]:

$$I(d) = I_0 e^{-\sigma_a N_0 d} = I_0\, e^{-\alpha d} \qquad (5-I)$$

حيث:

$\alpha(\lambda)$: يعبر عن احتمال حدوث الامتصاص لكل وحدة الطول ويدعى بمعامل الامتصاص.

$N_0$: تركيز ايونات العناصر الترابية النادرة في وحدة حجم ويعطى :

$$N_0 = \frac{(TR\ mol\%).\rho.N_A}{\mathrm{M}} \qquad (6-I)$$

ρ: الكثافة الحجمية للعينة ( $g.cm^{-3}$ ).

$N_A$ : عدد أفوجادرو$(mol^{-1})$.

M: الكتلة المولية للمادة $(g.mol^{-1})$.

إذا ما أخذ نظام فيزيائي بسيط لتصادم مرن بين الايونات والفوتونات، تنخفض شدة الإشعاع أثناء انتشارها في المادة بفعل الامتصاص:

$$\frac{dI(Z)}{dZ} = -\sigma_a I(Z)N_1 = -\frac{\alpha}{N_0} I(Z)N_1 \qquad (7-I)$$

بإفتراض وجود انخفاض الامتصاص، يكون الاسكان في مستوى الاثارة $E_2$ ضئيل جدا مقارنة مع التركيز الكلي للأيونات أي $N_1 \approx N_0$. تغير الإسكان في مستوى $E_2$ مع مرور الزمن يحدد باحتمال إثارة في وحدة الزمن $W_{12}$ [16]:

$$\frac{dN_2(dt)}{dt} = \sigma_a D N_2(dt) = W_{12} N_2(dt) \qquad (8-I)$$

$D$: هو تدفق الفوتون في وحدة المساحة، أي أن عدد الفوتونات التي تمر عبر المقطع الفعال في الثانية هي:

$$D = \frac{I}{hv} \qquad (9-I)$$

حيث:

$h$: ثابت بلانك $(g.cm^2.s^{-1})$.

$v$: التردد $(s^{-1})$.

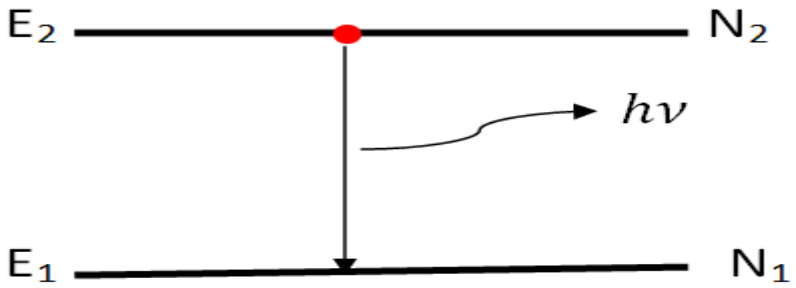
إحتمال الإنتقال يمكن ان يعرف أيضا باستخدام معامل أينشتاين $B_{12}(m^3.s^{-2}.J^{-1})$:

$$W_{12}(v) = B_{12}\, \rho(v) \qquad (10-I)$$

$\rho(v)$: هي كثافة الطاقة لكل وحدة مساحة للإشعاع الساقط $(J.s.m^{-3})$.

### I-5-1-2 الانبعاث التلقائي :

تعود الأيونات بصورة تلقائية إلى حالتها الطاقية الدنيا (الحالة الأساسية) عند الانتقال لأي حالة مثارة، مما يؤدي إلى فقدان تلك الطاقة الزائدة في شكل انبعاث فوتوني، وهذا ما يسمى بظاهرة الانبعاث التلقائي، ذلك بانتقال الأيونات من المستوى $E_2$ إلى $E_1$ [13].




**الشكل( I-6)**: ظاهرة الإصدار التلقائي.

يسمى متوسط عمر $\tau$ الذي تبقى فيه الأيونات في الحالة المثارة بمدة حياة الحالة المثارة، وهي عبارة عن كمية إحصائية التي يتم تعريفها كالتالي [17]:

$$\tau = \frac{1}{N_0}\sum_{i=1}^{N_0} t_i \qquad (11-I)$$

حيث: $N_0$ هي عدد الأيونات في الحالة المثارة عند اللحظة t= 0.

يعرف احتمال الانبعاث التلقائي لوحدة الزمن بعامل أينشتاين $A_{21}$، ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية [17]:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \qquad (12-I)$$

حيث: $N_2 = -N_0 e^{-A_{21}t}$

في الحالة البسيطة ( نظام ذو مستويين)، تعرف مدة الحياة الإشعاعية بـ [13]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \qquad (13-I)$$

العمليات الأخرى من الإثارة، لا تتضمن انبعاث فوتون، فيصبح لدينا ما يسمى بمدة الحياة غير الإشعاعية. فالذرة يمكن أن يكون لها عدة مستويات الطاقة $E_j$ ومستوى الإثارة $E_m$ تحدث الانتقالات التلقائية إلى هذه المستويات.

وتتميز هذه الانتقالات التي لها احتمال الإصدار التلقائي $A_{mj}$، بالاحتمال الكلي للإثارة ومن ثم مجموع هذه الاحتمالات، ومدة الحياة الإشعاعية يساوي[17]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \qquad (14-I)$$

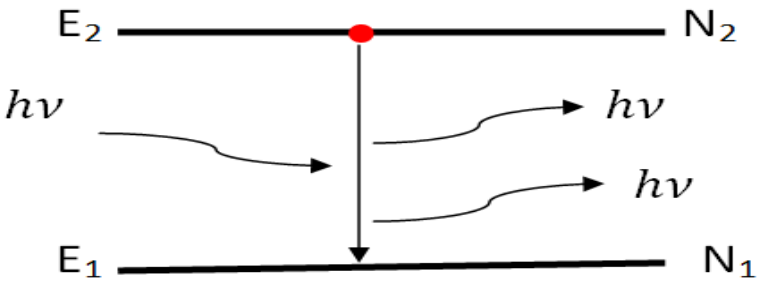
تعرف نسبة التوصيل للانتقال $m \leftarrow j$ التي تعطى بالعلاقة التالية[18]:

$$\beta = \frac{A_{mj}}{\sum_j A_{mj}} = A_{mj}\tau_{rad} \qquad (15-I)$$

### I-5-1-3 الانبعاث المحرض :

الإنبعاث المحرض (المحفز) هو ظاهرة يسببها التفاعل بين ايون في حالة مثارة وإشعاع الليزر مع فوتونات الطاقة المقابلة للانتقال $2 \leftarrow 1$.

يحدث هذا الإنبعاث بواسطة مصدر طاقة خارجية، وذلك عن طريق تحفيز الأيونات المثارة للانتقال من مستوي طاقة عال إلى مستوي طاقة أدنى، بواسطة فوتون يمتلك طاقة مساوية إلى فرق الطاقة بين المستويات وينتج عن هذا الانتقال إنبعاث فوتون آخر يمتلك نفس التردد وطور الفوتون الأول (المحفز) كما هو موضح في الشكل (I-7) [14].




**الشكل(I-7):** ظاهرة الانبعاث المحرض.

وهذه العملية هي اساس عمل إشعاع الليزر، ويمكن التعبير عن احتمال حدوث عملية الانبعاث المحفز باستخدام معامل أينشتاين $B_{21}$ [11]:

$$W_{21}(\nu) = B_{21}\rho(\nu) \qquad (16-I)$$

تغير الاسكان $N_2$ بدلالة الزمن في حالة الإثارة من قبل الانبعاث المحفز هو:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho(\nu)N_2 \qquad (17-I)$$

وأيضا يعرف المقطع الفعال للانبعاث $\sigma_e$:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}N_2 = -\frac{\sigma_e I_p}{h\nu} \qquad (18-I)$$

حيث $I_p$ هي شدة الإشعاع الساقط وحدته $(w/cm^2)$، من أجل نظام ذو مستويين تكون الإثارة الإشعاعية[15]:

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{12}N_1 - (W_{21} + A_{21})N_2 = -\frac{dN_1}{dt} \qquad (19-I)$$

في حالة توازن حراري، ترتبط نسبة الاسكان لمستويين بمعامل بولتزمان:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{\frac{h\nu}{K_B T}} \qquad (20-I)$$

حيث : $g_i = 2J_i + 1$ هو التواليد في مستوي الطاقة $E_i$، T هي درجة الحرارة و $K_B$ ثابت بولتزمان.

في حالة $N_i$ ثابت أي $\frac{dN_i}{dt} = 0$، يكون لدينا :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{W_{12}}{W_{21} + A_{21}} = \frac{g_2}{g_1} e^{\frac{h\nu}{K_B T}} \qquad (21-I)$$

من هذه العلاقة، يمكن التعبير عن $\rho(\nu)$ كثافة الطاقة للحزمة في وحدة المساحة كالتالي:

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}(\frac{B_{12}\, g_1}{B_{21} g_2} e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1)} \qquad (22-I)$$

وفقا لقانون بلانك لدينا:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1} \qquad (23-I)$$

بالمطابقة بين طرفي المعادلتين نجد:

$$g_1 B_{21} = g_2 B_{12} \qquad (24-I)$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} \qquad (25-I)$$

## I-5-2 آليات غير اشعاعية :

يمكن للذرة ان تنتقل من مستوي مثار $E_2$ إلى مستوي اساسي $E_1$ دون ان تشع موجات كهرومغناطيسية، هذا الانتقال يمكن أن يسبب استرخاء غير مشع للذرة، يذهب هذا الفرق في الطاقة للانتقال بين المستويين على شكل اهتزازات (فوتونات)، وتكون طاقة ذبذبات الشبكة مكممة، وعادة ما يمثل انتقال ازاحة موجية في مادة بانتقال فوتون واحد أو أكثر، يحمل طاقة قدرها $\omega\hbar = \nu h$ وكمية حركة $\hbar\kappa$، وتقدرطاقة الفونون الواحد بالقيمة $0.1$ eV، في كثير من الحالات التي تهمنا (المرئية وتحت الحمراء القريبة) طاقة الانتقالات الإلكترونية بين الحالة المثارة والحالة الاساسية اعلى بكثير بكثير من طاقة فونونات، وبالتالي فإن الاسترخاء غير الاشعاعي بواسطة الفونونات هو اذا عملية متعددة الفونونات، احتمال حدوث الاسترخاء متعدد الفونونات يتعلق بالفرق الطاقي بين مستويات للانتقال وذلك بـ [12]:

$$W_{MP} = W_0[n(\nu)+1]^{\mathrm{P}} \qquad (26-I)$$

حيث:

P هو عدد فونونات اللازمة لملئ فجوة الطاقة بين المستويات، و $W_0$ هو احتمال الانتقال عند $0$°K حيث:

$$W_0 = Be^{-a\Delta E} \qquad (27-I)$$

$\Delta E$ : هو فرق الطاقة بين المستويات الانتقالية، $a(cm)$ و $B(\mathrm{s}^{-1})$ ثوابت موجية مميزة للشبكة، ولا تتعلق بأيونات العناصر الترابية النادرة، أو مستويات الطاقة المعتبرة، و$n(\nu)$ هو عدد بوز يعطى:

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1} \qquad (28-I)$$

تجدر الإشارة إلى أن احتمالية الانتقال غير الإشعاعي تتناقص مع زيادة فرق الطاقة، عندما يكون هذا الفرق بحيث يكون عدد الفونونات P اللازم للانتقال اقل من 4، فإن احتمالية الانتقال غير الاشعاعي

تدخل في تنافس مع العمليات الاشعاعية، إذ ان احتمالية الانتقال غير الاشعاعي تزداد مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي يؤدي انخفاض في مدة الحياة، احتمالية الانتقال تتناقص بسرعة عندما يتزايد عدد الفونونات الازم $P = \frac{\Delta E}{h\nu}$، وهي بالتالي تختلف من مادة الى اخرى ذلك ان انماط الاهتزاز هي الاخرى تختلف من مادة الى اخرى، بشكل عام تأثير هذه التفاعلات تؤدي إلى تغيير الاسكان في المستويات، اذ يمكن كتابة هذا التغيير بسبب الانتقالات غير المشعة بالصيغة التالية[16]:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_{nr}} \qquad (29-I)$$

حيث: $\tau_{nr}$ ثابت زمني مميز يعبر عن مدة الحياة غير المشعة وتعطى عبارته كالتالي:

$$\tau_{nr} = \frac{1}{W_{nr}} \qquad (30-I)$$

وفي الاخير يمكننا تعريف مدة الحياة الاجمالية للانتقالات المشعة وغير المشعة كالتالي:

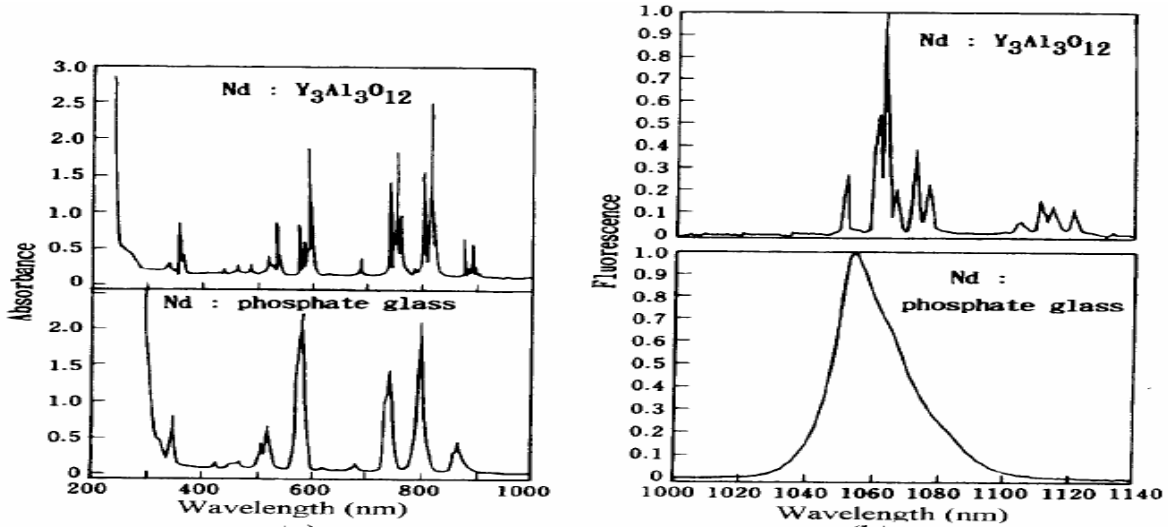
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{1}{\tau_{nr}} \qquad (31-I)$$

## I-6 المواد المضيفة للعناصر الترابية النادرة :

المواد المضيفة للعناصر الترابية النادرة يمكن تجميعها في مجموعتين رئيستين (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، والتردد الاقصى لاهتزاز الشبكة للمادة المضيفة ( فونون)، ان اضافة الايونات النشطة بكميات كبيرة قد تؤثر على خصائص المادة المضيفة، لذا فإن اضافتها للمواد الصلبة البلورية، أو زجاجية، تكون بكميات صغيرة جدا لتفادي تلك التأثيرات الجانبية[12].

يعتبر الزجاج مضيف جيد لأيونات العناصر الأتربة النادرة، وذلك لقابليته على التكييف من ناحية الحجم والشكل أو من ناحية الخصائص البصرية الممتازة، بالاضافة الى وجود مرونة في تغيير بعض

خواصه الفيزيائية، وخاصة قرينة انكساره التي يمكن تغيرها من حوالي 1.5 الى 2، كما يمكن ضبط معامل التغير الحراري، لكي نحصل على فجوة بصرية مستقرة حراريا، ويتميز ايضا أن الزجاج بمعامل ربح ثابت وواسع في أطوال موجية مختلفة، بسبب التعريض غير المتجانس لشريط الانبعاث الشكل(I-8)، مما يؤهله بان يكون وسط مضيف جيد خاصة في التطبيقات المتعلقة بالالياف البصرية التي من بينها تقنية ممازجة الطول الموجي « WDM »، زجاج الانتيموان، الفوسفات، الجرمانيوم، السليكا والفلورايد يمكن ترشيحهم لإعطاء انبعاثات ليزيرية جيدة في منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة [19].




**الشكل( I-8):** طيف الامتصاص والانبعاث لأيون نيوديوم $Nd^{+3}$ في بلور YAG و زجاج الفوسفات[19].

## I-7 ذوبانية العناصر الترابية النادرة :

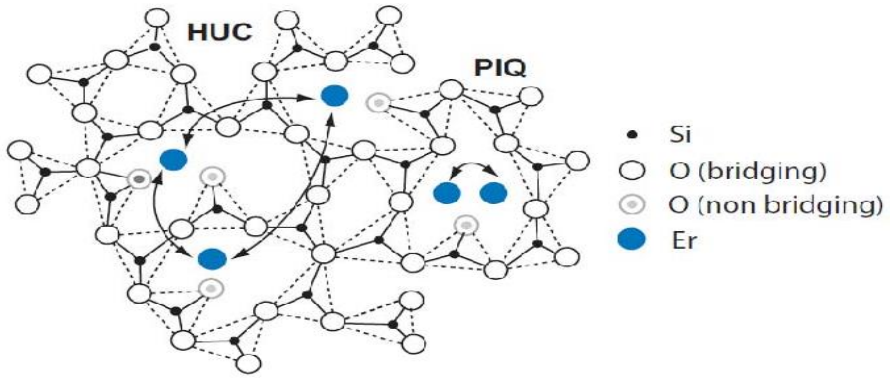
أيونات العناصر الترابية النادرة تميل إلى تشكيل رواسب في أغلب المواد الصلبة[16]، لذا فإنه لا يمكن إدراجها في المادة المضيفة بطريقة عشوائية، بل يجب أن تكون قابلة للذوبان في الطور الصلب. ومن ضمن المواد المضيفة والتي تعتبر مذيب جيد للأتربة النادرة هو الزجاج لما له من خصائص يسهل التعديل فيها، وعليه فإن الخصائص الطيفية لأيونات عناصر الأتربة النادرة $RE^{3+}$ كالمقاطع الفعالة للأمتصاص والانبعاث، شكل خطوط الامتصاص والفلورة، فترة الحياة لمستويات المثارة تتأثر بشكل مباشر ووثيق بالتفاعلات أيون-أيون وتفاعلات أيون- مادة [20].

من بين تفاعلات أيون – مادة نذكر طاقة الفونون المادة المضيفة، كل نوع من الزجاج يمتلك طاقة فونون تميزه، كلما كانت الطاقة فونونه اضعف كلما كان لدينا انبعاث بصري قوي خاصة في منطقة الاشعة تحت الحمراء القريبة، في الجدول(I–1) نذكر طاقات فونون لبعض مواد المضيفة الخاصة بالزجاج .

**الجدول(I–1):** الطاقة القصوى للفونون في بعض أنواع الزجاج[16].

| نوع الزجاج | طاقة الفونون$(cm^{-1})$ |
|---|---|
| الفوسفات | 1200 |
| السليكا | 1100 |
| التيلوريت $T_eO_2$ | 750 |
| الانتيموان | 700 |
| ZBLAN | 590 |
| الفلورايد $ZrF_4$ | 500 |
| كالكوجيني | 350 |

في المادة المضيفة، أيونات العناصر الترابية النادرة تتطلب ربط العديد من الذرات، تكون نوع الرابطة هنا الرابطة الأيونية. في الزجاج سيليكاتي على سبيل المثال في الشكل(I–9)، ايون الأكسجين$O^{-2}$ يوفر اثنين من الشحنات السالبة، وبالتالي ثلاث ذرات أكسجين اللازمة لربط اثنين من أيونات عناصر الأتربة النادرة ثلاثية التكافؤ. وتكون لها رابطة لا جسرية مع الأكسجين في مادة زجاجية، وترتبط معا لتشكيل رواسب. لذا فإن هناك حدود في تراكيز للتطعيم[19].




**الشكل(I–9):** أيون $Er^{+3}$ في مادة السيليكا دون تعديل الشبكة[20].

## I-8 التأثير على خصائص الاستضاءة :

عند تطعيم مادة زجاجية بأيونات العناصر الترابية النادرة تظهر عدة تأثيرات جانبية، ناتجة عن تفاعل أيون – أيون، أو أيون – مادة مضيفة، فمثلا نظريا مدة حياة الاستضاءة لأيونات العناصر الترابية النادرة تكون ما بين $10^{-6}\ s$ – $10^{-3}$، أما تجريبيا تكون القيم أقل من ذلك بكثير، اضافة الى ذلك عدة مستويات لأيونات العناصر الترابية النادرة لا تتسبب في انبعاث فوتون بعد الإثارة، فقد تبين أن هناك الانتقالات غير المشعة تكون حساسة للمادة المضيفة، كل ذلك يؤدي الى تقليل الاستضاءة[12]، ومن أهم هذه التأثيرات نجد:

### I-8-1 تركيز الاطفاء الذاتي :

تركيز الإطفاء الذاتي هو التأثير الذي تقلل من كفاءة الاستضاءة، يحدث ذلك عند تركيز عالٍ للأيونات النشطة، فيؤدي الى انخفاض في مدة حياة الحالة المثارة، نظرا لتفاعل أيون – أيون، هذا التفاعل يعتمد كثيرا على نوع المادة المضيفة، مدة حياة الاستضاءة يمكن التعبير عنها بدلالة التركيز باستخدام المعادلة التالية[21]:

$$\tau_{obs} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{\rho}{Q}\right)^P} \qquad (32 - I)$$

حيث:

$\tau_0$: مدة حياة الاستضاءة عند انعدام التركيز.

$Q$: تركيز الإطفاء الذاتي.

ρ: تركيز التطعيم.

$P$: أس نوعي،( في حال النيوديوم يساوي 2)[22].

## I-8-2 التفاعل مع الفنونات :

إن الطاقة المنقولة ليست فقط إلى الأيونات المجاورة، ولكن أيضا جزء منها يعطى إلى الفونونات، مما يؤدي إلى فقدان الطاقة. إن الاسترخاء غير الإشعاعي بواسطة فونونات هو عملية متعددة الفونونات. هذا النوع يحدث عندما تتوفر عدد من الفنونات اللازمة من اجل عبور الفرق الطاقي بين المستوى المثار والمستوى ادنى الذي يليه مما يؤثر على فترة الحياة للمستويات المثارة ويقلل من كفاءة ومردودية الانبعاثات

من جهة اخرى، فمن اجل طاقات فونون محصورة بين 0.1 و 0.25 من الطاقة الانتقالية، فإن فترة حياة الاستضاءة تكون مرتبطة بدرجة الحرارة. أما بالنسبة لطاقات الفونونات الضعيفة، فإن الاسترخاء متعدد الفونونات سيصبح ضئيلا [16].

## I-8-3 تفاعل أيون – أيون :

عندما يزيد تركيز أيونات العناصر الترابية النادرة، إما لنفس النوع أو نوعين من الأيونات أو أكثر، تحدث التفاعلات أيون – أيون أي يحدث التحويل الطاقوي غير إشعاعي ما بين الأيونات خاصة عند المستويات الطاقوية المتقاربة ممَا يؤدي إلى تقليل مدة الحياة المميزة للمستويات المتفاعلة مقارنة مع الأيونات المعزولة[12].

## I-8-4 تفاعل مع جزيئات $OH^-$ :

توجد عملية أخرى تؤدي إلى انخفاض إسكان المستويات في الحالة المثارة، وبالتالي تسبب انطفاء الاستضاءة، الناتجة عن وجود مجموعات $OH^-$ في المواد. تواجد هذه المجموعات تؤثر على انبعاث الأشعة تحت الحمراء. أنماطها الاهتزازية تقع في عصابة طاقة عريضة عند حوالي $3300\ cm^{-1}$ [21].

## I-9 خلاصة :

تم التطرق في هذا الفصل إلى المفاهيم الأساسية لمطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة وآليات تفاعلها مع الاشعاع الكهرومغناطيسي، بحيث ينتج عن هذا التفاعل ثلاث ظواهر اشعاعية (امتصاص، انبعاث تلقائي، انبعاث محرض)، وآليات غير اشعاعية ممكنة الحدوث. يعتبر الزجاج أفضل مضيف للأيونات الترابية النادرة، ولمعرفة ذلك يجب تعيين بعض المعلمات الطيفية، باستخدام طرق ونظريات والتي ستكون محل دراستنا في الفصل الموالي.

## المراجع :


[1] E. Tanguy, “Développement d’un laser verre codopé erbium et ytterbium compact à sécurité oculaire pour des applications de télémétrie.” Thèse Doctorat, Université Paris XI Orsay, 1996.

[2] J. Yoann, “Verres fluorés à base de fluoroindates et fluorogallates pour l’implification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d’onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare.” Thèses Doctorat, Université du Maine, 2002.

[3] J. E. Aronson, “A Spectroscopic Investigation of Novel Doped Glasses for Active Infrared Devices,” University of Southampton, 2006.

[4] R. L. Thomas, “Synthesis and characterization of Tellurium oxide glasses for photonic applications Thesis,” Cochin University of Science & Technology, India, 2013.

[5] Y. R. Rao, “Studies on up-conversion luminescence of Er3+/Yb3+ codoped lead bismuth borate glasses mixed with some IIIA group sesquioxides,” Osmania University, 2014.

[6] D. A. Simpson, “Spectroscopy of Thulium doped Silica Glass,” Victoria University Australia, 2008.

[7] C. Xia, “Concentration Quenching Effect in Rare-earth Doped Glasses Rare-Earth Doped Glasses,” The University of Arizona, 2017, p. 78.

[8] P. R. Rao, *Spectroscopic and Electrical Properties of Na2SO4–BaO–P2O5: Fe2O3 Glass System*. Acharya Nagarjuna University, India, 2012, p. 256.

[9] S. Koneru, “Absorption and Emission Characteristics of Dy3+, Sm3+, Eu3+, Tb3+ and Er3+ ions doped Zinc Alumino Bismuth Borate Glasses,” no. October. Thèse ,K L University, India, p. 234, 2014.

[10] S.B. Castor and J.B. Hedrick, “Rare Earth Eelements.” pp. 769–792, 2009.

[11] I. Vasilief, “Guides d’onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopéeserbium: spectroscopie et amplification optique.” thèse de doctorat,Université Claude Bernard - Lyon I, 2003.

[12] O. Bentouila, “Etude de l’effet des terres rares dans les verres Applications : Lasers et Amplificateurs Optiques,” mémoire de magisters,Université Kasdi Merbah,Ouragla, 2005.

[13] O. Peron, “Guides d’ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés.” thèse de doctorat,Université du Maine, 2007.

[14] د.سعود اللحياني, “الليزر وتطبيقاته.” كلية العلوم التطبيقية, ام القرى.

[15] L. Zhang, S. Feng, L. Hu, J. Zhang, and Y. Tian, “2~m Emission of Ho+3 -doped fluorophosphate glass sensitized by Yb+3.” Optical Materials ,vol.32,pp 1508–1513, 2010.

[16] V. Balan, “Verres chalgogénures pour l’optique intégrée.” thèse de doctorat, université Sciences et Techniques du Longuedoc-Montpellier II, 2003.

[17] د. محمد كوسا, “فيزياء الليزر وتطبيقاته.” منشورات جامعة دمشق كلية العلوم, 2005.

[18] K. J. Malone, “Neodymium-Doped phosphate Glass Waveguide Laser.” Ph.D. thesis, University of Colorado, Boulder, 1994.

[19] M. Yamane and Y. Asahara, “Glasses for photonis.” Cambridge university press, 2000.

[20] T. Wächtler, “Conception of an integrated optical waveguide amplifier.” Project report, Technische Universität Chemnitz, 2002.

[21] X. Orignac, “fabrication et caractérisation de guides d’ondes sol -gel dopés terres-rares pour réalisation d’amp lificateurs optiques intégrés.” Rapport de thèse doctorat, Institut national polytechnique de gronoble, 1997.

[22] L. Antonio, J. A. Sampaio, É. Pecoraro, M. L. Baesso, and S. Gama, “Estudo espectrosc ỏ pico de vidros a base de aluminato de c ả lcio contendo Nd3+.” Quimica Nova, 2000.

# الفصل الثاني

## طرق ونظريات المستخدمة في توصيف المعلمات الطيفية

## II-1 مقدمة :

إن تحديد الوسائط الطيفية لأيون العناصر الترابية النادرة (المقطع الفعال للامتصاص والانبعاث وفترة الحياة الإشعاعية...إلخ) أهمية كبيرة لمعرفة مدى ملائمة زجاج معين من أجل استعماله في التطبيقات الضوئية كالمضخمات الضوئية والليزر والألياف البصرية وغيرها. في هذا الفصل سنتطرق إلى عرض تفصيلي لطرق المستخدمة وتوصيف بعض الأجهزة المعتمدة في تقدير بعض المعلمات الطيفية للعناصر الترابية النادرة.

## II-2 مطياف الامتصاص البصري[1] :

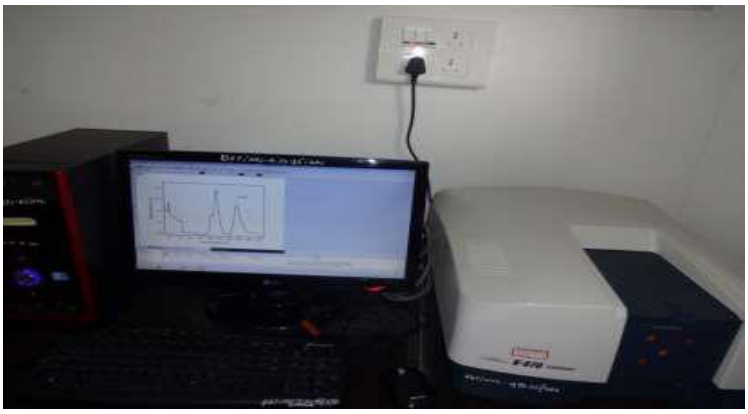
أطياف الامتصاص المسجلة في هذا العمل كانت تحت درجة حرارة الغرفة ضمن نطاق طيفي 1350-1750 نانومتر بدقة طيفية تبلغ 0.1 نانومتر، باستخدام جهاز مقياس الطيف الضوئي طراز JASCO V – 670 UV-vis-NIR كما موضح في شكل(II-1). يظهر الرسم التخطيطي الشكل(II-2) لترتيب المعدات في جهاز مقياس الطيف الضوئي، ويكون مبدأ عمل جهاز مقياس الطيف الضوئي كالتالي:

ينعكس شعاع الضوء المنبعث من مصدر الضوء بواسطة المرآة M1 ويوجه إلى أحادي اللون، يستخدم مصباح الديوتيريوم $D_2$ كمصدر للضوء من 200 نانومتر إلى طول موجة تبديل مصدر الضوء (الذي تبلغ قيمته الأولية 350.5 نانومتر) ومصباح الهالوجين WS الذي يعطي طيف واسع من الأضواء إلى طول موجة تبديل مصدر الضوء الثاني 1100 نانومتر، والتي يتم تبادلها تلقائيًا وفقًا لنطاق الطول الموجي.

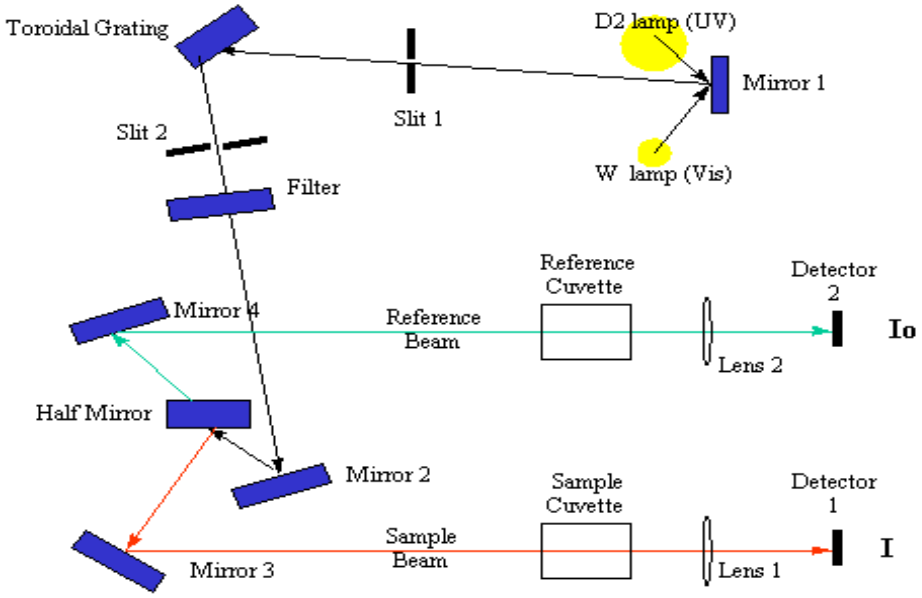
يتم تمرير شعاع الضوء القادم من أحادي اللون من خلال مرشح لتصفية الحزمة من الأضواء الشاردة F، حيث تنعكس بواسطة المرآة M2 ثم تنقسم بواسطة نصف المرآة إلى العينة والحزم المرجعية، يمر كل شعاع عبر الخلية المعنية إلى كاشف الصمام الثنائي الضوئي.

يوضح الشكل(II-3) النظام الكهربائي الخاص بمقياس UV-VIS NIR حيث يتكون من عنصر التحكم الرئيسي هو وحدة المعالجة المركزية للكمبيوتر الصغير التي تتحكم في إضاءة مصدر الضوء، وتبديل مصدر الضوء، وتبديل المرشح، ومسح الطول الموجي، وشاشة CRT، ولوحة المفاتيح والطابعة يتم الكشف عن العينة والحزم المرجعية بواسطة كاشفات الثنائي الضوئي. ثم يتم تحويل هذه الحزم لوغاريتميًا ويتم الحصول على اختلافها بواسطة مكبر تفاضلي. تمر الإشارة عبر مكبرات 1 و2. يعمل مكبر 1 على ضبط

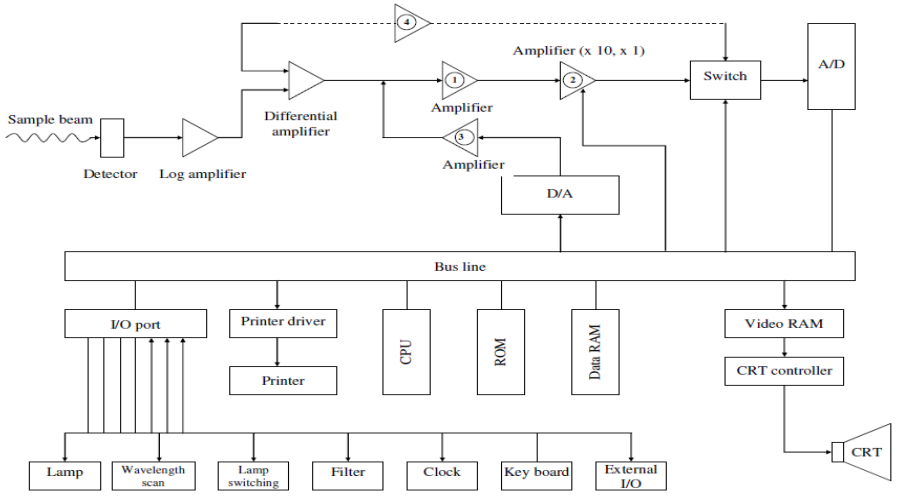
مستوى الإشارة بدقة ويعمل مكبر 2 لتطبيق الربح حتى 10 أضعاف على الإشارة. حينها تمر الإشارة بمحول (A / D) أي المنطقي / الرقمي لتقرأ بعدها من طرف وحدة المعالجة المركزية. قوة دقة الجهاز هي 0.1 نانومتر.



**الشكل(II-1):** صورة فوتوغرافية لمقياس الطيف الضوئي Jasco طراز V-670 UV-vis-NIR.




**الشكل(II-2):** رسم تخطيطي للنظام البصري الخاص بمقياس الطيف الضوئي.




**الشكل(II–3):** رسم تخطيطي للنظام الكهربائي لمقياس الطيف الضوئي.

## II–3 المقطع الفعال للامتصاص :

يمكننا حساب المقطع الفعال للامتصاص انطلاقا من معامل الامتصاص بالعلاقة التالية التي تطرقنا إليها في الفصل الأول والتي لها أهمية كبيرة في المعادلات التي تليها:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{DO(\lambda)\, ln(10)}{N_0 d} = \frac{\alpha(\lambda)}{N_0} \qquad (1-II)$$

## II–4 كمية قوة الهزاز الانتقالي :

قوة الانتقال بين عنصري ستارك يرمز لها ب $S(J,J')$، يعرف بأنه عنصر المصفوفة لمربع مؤثر الانتقال لثنائي القطب الكهربائي (DE) أو ثنائي القطب المغناطيسي (MD):

$$S_{ed}(J,J') = |< J|DE|J' >|^2 \qquad (2-II)$$

$$S_{md}(J,J') = |< J|DM|J' >|^2 \qquad (3-II)$$

قوى الانتقال بين مستويين هي مجموع القوى الانتقالية بين مستويات ستارك:

$$S_{ed,md}(J,J') = \sum S_{ed,md}(J,J') \qquad (4-II)$$

القوى الاهتزاز تعرف[2]:

$$f(J,J') = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h(2J+1)n^2\lambda_p}[\chi_{ed}S_{ed}(J,J') + \chi_{md}S_{md}(J,J')] \qquad (5-II)$$

حيث $\chi_{ed} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ و $\chi_{md} = n^3$، هما التصحيحين للحقل المحلي حول أيونات العناصر الترابية النادرة، $m_e$ هي كتلة الإلكترون، $c$ هي سرعة انتشار الضوء في الخلاء، $n$ هي قرينة الانكسار في الوسط، $h$ ثابت بلانك و $\lambda_p$ الطول الموجي لمتوسط الانتقال.

## II-4-1 حساب قوى الانتقال :

قيم قوى الانتقال $S_{md}$ وقوى الاهتزاز $f_{md}$ في انتقالات ثنائي القطب المغناطيسي، لا تعتمد على مادة المضيفة، بل تعتمد فقط على أيون العنصر الترابي النادر، وتعرف قوى الانتقال التجريبية $S_{md}$ بالعلاقة التالية [3] :

$$S_{md} = \left(\frac{h^2}{4\pi m_e c}\right)|\langle J|L+2S|J'\rangle|^2 \qquad (6-II)$$

$|\langle J||L+2S||J'\rangle|$: مؤثر عنصر المصفوفة، ويتعلق فقط بأيونات العناصر الترابية النادرة والانتقال $|J\rangle \rightarrow |J'\rangle$ ولدينا [3]:

$$J = J': \begin{cases} |\langle J||L+2S||J'\rangle| = g\hbar[J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}} \\ g = 1 + \left\{\frac{[J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}\right\} \end{cases} \qquad (7-II)$$

$$J = J-1: |\langle J||L+2S||J-1\rangle| = \hbar\left\{\frac{(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S+L)(J+L-S)}{4J}\right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (8-II)$$

$$J = J+1: |\langle J||L+2S||J+1\rangle| = \hbar\left\{\frac{(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J-S)(S+L-J)}{4(J+1)}\right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (9-II)$$

وفقا لنظرية جود–اوفلت، قوى الانتقال لثنائي القطب الكهربائي بين مستوى $|J'\rangle$ و $|J\rangle$ تعطى عن طريق المعادلة [3]:

$$S_{ed}^{adc} = e^2 \sum_{K=2,4,6} \Omega_K \left|\langle J'||U^{(K)}|J\rangle\right|^2 \qquad (10-II)$$

$\Omega_K$ هي معاملات تعكس تأثير المادة المضيفة على احتمالية الانتقالات الإشعاعية، وهي معرفة تحت اسم وسائط جود_اوفلت " judd–Ofelt" $U^{(K)}$ تمثل قيم المصفوفة لمكونات المؤثرة التنسوري المختزل «l'opérateur tensoriel réduit»، وهي قيم ثابتة مستقلة عن المادة المضيفة، تتعلق بعنصر التطعيم [4].

يمكن التعبير عن $f_{\text{mes}}$ اعتمادا على معامل الامتصاص $\alpha(\lambda)$ في الطول الموجي $\lambda$ عن طريق المعادلة [3]:

$$f_{mes} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N_0} \int \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} \qquad (11 - II)$$

حيث:

$$f_{mes} = f_{ed}^{mes} + f_{md}^{mes} \qquad (12 - II)$$

وأيضا:

$$f_{ed}^{mes}(J,J') = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N_0} \int_{J \to J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} f_{md}^{mes} \qquad (13 - II)$$

ويكون لدينا:

$$S_{ed}^{mes}(J,J') = \frac{9n}{(n^2+2)^2} \left[ \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^2 e^2 N_0} \int_{J \to J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - S_{md}^{mes} \right] \qquad (14 - II)$$

تكون قوى الانتقال محصورة في مجال بين $10^{-8}$ و $10^{-6}$ للعناصر الترابية النادرة في المادة المضيفة الصلبة[5].

## II-4-2 مراحل مختلفة من الحساب :

نضع:

$$S_{ed} = \begin{pmatrix} S_{ed1} \\ \vdots \\ S_{edi} \\ \vdots \\ S_{edq} \end{pmatrix} ; \qquad f_{ed} = \begin{pmatrix} f_{ed1} \\ \vdots \\ f_{edi} \\ \vdots \\ f_{edq} \end{pmatrix} ; \qquad \Omega = \begin{pmatrix} \Omega_2 \\ \Omega_4 \\ \Omega_6 \end{pmatrix} \qquad (15 - \text{II})$$

$$A = \begin{pmatrix} \langle \|U^{(2)}\| \rangle_1^2 & \langle \|U^{(4)}\| \rangle_1^2 & \langle \|U^{(6)}\| \rangle_1^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \|U^{(2)}\| \rangle_i^2 & \langle \|U^{(4)}\| \rangle_i^2 & \langle \|U^{(6)}\| \rangle_i^2 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \langle \|U^{(2)}\| \rangle_q^2 & \langle \|U^{(4)}\| \rangle_q^2 & \langle \|U^{(6)}\| \rangle_q^2 \end{pmatrix} \qquad (16-II)$$

حيث: q , . . . ,i, . . . ,1 تمثل الانتقال.

وأيضا:

$$C = \begin{pmatrix} C_1 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & 0 & . & . & . \\ . & . & 0 & C_i & 0 & . & . \\ . & . & . & 0 & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & 0 & C_q \end{pmatrix} = \xi \times \begin{pmatrix} \lambda_1^{-1} & 0 & . & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & 0 & . & . & . \\ . & . & 0 & \lambda_i^{-1} & 0 & . & . \\ . & . & . & 0 & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & 0 & \lambda_q^{-1} \end{pmatrix} = \xi \times C' \quad (7-II)$$

حيث:

$$\xi = \frac{8\pi^2 m_e c(n^2+2)^2}{27hn(2J+1)} \qquad (18-II)$$

ثم:

$$f_{ed} = C \times S_{ed} \qquad (19-II)$$

و:

$$S_{ed} = A \times \Omega \qquad (20-II)$$

قيم الوسائط $\Omega$ تعطى بمعادلة المصفوفة التالية:

$$\Omega_s = (A^T A)^{-1} A^T S_{ed} \qquad (21-II)$$

ومع:

$$f_{ed} = c \times S_{ed} \Rightarrow f_{ed} = c \times A \times \Omega = A' \times \Omega \qquad (22-II)$$

و:

$$A' = C \times A \qquad (23-II)$$

وبالتالي:

$$\Omega_f = (A''^T A')^{-1} A'^T f_{ed} \qquad (24-II)$$

يمكن تقييم الارتياب بين تعديلين باستخدام الصيغ التالية:

$$\Omega_S - \Omega_f = M_S\left[S_{ed}^{calc} - S_{ed}^{mes}\right] \qquad (25-II)$$

$$\Omega_S - \Omega_f = \xi^{-1} M_f\left[f_{ed}^{calc} - f_{ed}^{mes}\right] \qquad (26-II)$$

$M_S$ و $M_f$ هما مصفوفتي المرور وتعريف:

$$M_S = (A^T C^2 A)^{-1} A^T C^2 \qquad (27-II)$$

$$M_f = (A^T A)^{-1} A^T C'^{-1} \qquad (28-II)$$

للحصول على قيم $\Omega_K$، نقوم بحساب القوة الاهتزاز باستخدام المعادلة$(5-II)$.

### II-4-3 جودة التعديل :

تقيم مدى صحة هذه الوسائط، والتي تعطى عبارتها بواسطة:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum(f_{calc} - f_{mes})^2}{q-p}} \qquad (29-II)$$

حيث $q$ هو عدد العصابات الطيفية المحللة و$p$ هو عدد مجهول في هذه الحالة $p$ يساوي 3.

### II-4-4 احتمالية الانتقالات الإشعاعية :

وسائط جود–اوفلت نحصل عليها بالمقارنة بين قوة الاهتزاز المقاسة$f_{calc}$ والنظرية $f_{mes}$، لحساب القوة الانتقالية بين الحالتين $J$ و$J'$ نستخدم المعادلة$(10-II)$. واحتمالية الانتقال الإشعاعي تعطى بالمعادلة:

$$A_{rad}(J,J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3}\left[\frac{n(n^2+2)^2}{9}\right] S_{ed} \qquad (30-II)$$

$\frac{n(n^2+2)^2}{9}$ هو التصحيح الحقل المحلي في الحالة الأساسية $J$ والمثار $J'$، $n$ هي قرينة الانكسار عند الطول الموجي للانتقال و $S_{ed}$ هي القوة الانتقالية لثنائي القطب الكهربائي التي يعبر عنها بالمعادلة$(10-II)$.

### II-4-5 نسبة التفريغ :

ويمكن الحصول على نسبة التفريغ من احتمالية الانتقالات الإشعاعية $A_{rad}$ وفق المعادلة التالية:

$$\beta = \frac{A_{rad}(J,J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J,J')} \qquad (31-II)$$

### II-4-6 مدة الحياة الإشعاعية :

مدة الحياة الإشعاعية $\tau_{rad}$ للمستوى $J$ تعطى بالعلاقة:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J,J')} \qquad (32-II)$$

### II-4-7 المقطع الفعال التكاملي للانبعاث :

يستعمل هذا المقدار بشكل خاص من أجل تحديد إمكانية حدوث مفعول الليزر في الزجاج ويعطي بالعلاقة:

$$\Sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi c n^2} A_{rad}(J,J') \qquad (33-II)$$

عندما تكون قيمة المقطع الفعال التكاملي للانبعاث قريبة أو أكبر من $10^{-20} cm$ هذا يعني إمكانية حدوث فعل الليزر[6].

## II-5 مطيافية الانبعاث الضوئي :

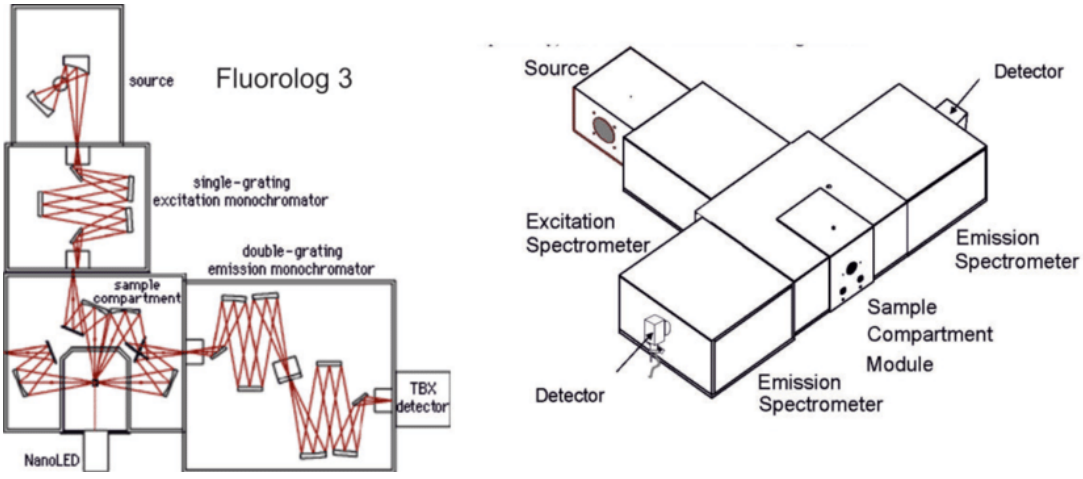
نستعرض هنا أحد أجهزة قياس طيف الفلورة لعينات الزجاج، مقياس طيف عالي الدقة في Jobin Yvon Fluorolog-FL3-11 من Horiba Yvon، يعمل بمصباح زينون Xenon المستمرة التوهج باستطاعة 450W والنبضية التوهج باستطاعة 35 W كمصدر للإثارة [7]. يظهر الشكل (II -4) صورة لجهاز Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 والشكل (II-5) يعرض تخطيطها البصري حيث يكون مبدأ عمله كالتالي:

يتم ترشيح شعاع الضوء المنبعث من مصدر Xe بواسطة موحد اللون الخاص بضوء الإثارة التي تسمح لطول موجي واحد من الضوء بالوصول إلى العينة. في حجرة العينة، تستجيب العينة للإشعاع الوارد.

يتم ترشيح الإشعاع الناتج من العينة عن طريق موحد اللون الخاص بالانبعاثات الذي يغذي الإشارة إلى كاشف المضاعف الضوئي «PMT».

يمكن ضبط شقوق الخاصة بموحد اللون اعتمادًا على نوع التجارب التي يتم إجراؤها كذلك يتم وضع مرشح أمام الكاشف لمنع دخول الضوء من المصباح وإلا فإن ضوء من الدرجة الثانية سيشوه الأطياف. أخيرًا، يتم توصيل مقياس الانبعاث الطيفي بجهاز كمبيوتر مزود ببرنامج خاص به يعطي كثافة الإخراج من خلال دمج القيمة المسجلة بواسطة PMT خلال فترة معينة. تم تغيير وقت التكامل يدويًا. يتم تصدير البيانات وتحليلها باستخدام البرنامج الأصلي.

**الشكل (II-4):** صورة لمقياس الفلورة الطيفي (JobinYvon Fluorolog-FL3-11).




**الشكل(II-5):** رسم تخطيطي لمقياس الفلورة الطيفي طراز Fluorolog 3.

كما يمكن باستخدام جهاز مقياس طيف الفلورة من الحصول على منحنيات اضمحلال الخاص بالفلورة التي تعطي معلومات حول فترة الحالات المثارة لأيونات $RE^{3+}$ في أي تركيبة مضيفة من خلال التحكم في الطول الموجي للانبعاث عند أطوال موجات الإثارة المحددة، كما يمكننا تحديد فترة الحياة المستوى المثار ببساطة من خلال إجراء خاصية مقاربة المنحنيات «Fitting» لمنحنى الاضمحلال باستخدام برنامج OrginLab.

## II-6 المقطع الفعال للانبعاث :

توجد طريقتين من اجل تحديد المقاطع الفعالة للإصدار وهما على التوالي طريقة فوشتاباور-لادنبورغ «Füchtbauer-ladenburg» وطريقة ماك كومبر (Mc-Cumber) [8] .

تعتمد طريقة فوشتاباور-لادنبورغ على المنحنيات الطيفية للانبعاث اعتمادا على العلاقة التالية [9] :

$$\sigma_{emis} = \frac{\lambda_P^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A(J \to J') \qquad (34-II)$$

حيث $\lambda_p$ يمثل الطول الموجي عند ذروة الانبعاث.

$n$ : قرينة الانكسار العينة.

$A\ (J \to J')$ : تمثل احتمالية الانتقال الإشعاعي.

$\Delta\lambda_{eff}$ : يمثل العرض الفعال لذروة الانبعاث الذي يحسب بالعلاقة التالية:

$$\Delta\lambda_{eff} = \int \frac{I(\lambda)d\lambda}{I_{max}} \qquad (35-II)$$

$I(\lambda)$: يمثل شدة الانبعاث لطيف الفلورة عند الطول الموجي $\lambda$.

$I_{max}$: تمثل القيمة العظمى لشدة الانبعاث.

تبقى هذه الطريقة صعب تحقيقها لعدم توفر أجهزة لقياس طيف الفلورة، فمن اجل التحايل على صعوبة الحصول على المقاطع الفعالة للانبعاث أو الانبعاث من القياس التجريبي، نستخدم هنا طريقة ماك كومبر.

## II-7 تقدير المقطع الفعال للانبعاث (طريقة ماك كومبير MC-Cumber)[10] :

وضعت هذه الطريقة من طرف ماك كومبر(Mc-Cumber)، وتعتمد على استنتاج المقطع الفعال للانبعاث $\sigma_e(\mathcal{V})$ من طيف الامتصاص $\sigma_a(\mathcal{V})$، وقد قام بعمل حساب أكثر دقة لتعيين المقطع الفعال للانبعاث مع الأخذ بعين الاعتبار رفع التوالد في المستويات الفرعية لستارك خلافا لنظرية أينشتاين.

تكون كثافة التعداد في المستويات $N_1$ و $N_2$ لدينا طاقات منخفضة وعالية على الترتيب، وتضم هذه المستويات مستويات فرعية $i_{max}$ و$j_{max}$ هذه المستويات متباعد بنسبة ضعيفة قدرها $K_BT$ بحيث يمكن أن تكون مشغولة بسبب التفاعلات مع الشبكة البلورية التي سوف تساعد على ملئ المستويات حراريا، تعتبر المستويات الفرعية داخل كل مستوى في حالة إتزان ترموديناميكي، من ناحية أخرى يفترض أن الفرق في الطاقة بين المستويين المثارة والأساسي كبير مقارنة بالمقدار $K_BT$. إذا كان $n_{1i}$ و$n_{2j}$ هما كثافتا التعداد في المستويات الفرعية i وj للمستويات الأساسية والمثارة على التوالي:

$$N_1 = \sum_{i=1}^{i_{max}} n_{1i} \quad , N_2 = \sum_{j=1}^{j_{max}} n_{2j} \qquad (36-II)$$

حيث $N_1$ هي كثافة التعداد في المستوى الأساسي، و$N_2$ هي كثافة التعداد في المستوى المثار.

إن كثافة التعداد في المستوى المثار $N_2$ تكون كبيرة بسبب عمليات الضخ الخارجية، (مثل مصدر الضوء، الذي يحمل الأيونات في الحالة المثارة لها)، وبالتالي فإن كثافة التعداد النسبية للمستويات لا تتوافق مع الاتزان الترموديناميكي بين المستويات ويمكن أن تأخذ أي قيمة، ويطلق على الطاقة المنخفضة لطاقة المستوى الأساسي والأخرى طاقة المستوى المثار، إذا كنا نعرف تموضع المستويات الفرعية، يمكننا معرفة نسبة التعداد باستخدام توزيع ماكسويل بولتزمان، ومنه كثافة التعداد لكل مستوى فرعي تعطى كما:

$$n_{1i} = \frac{N_1}{Z_1} exp(-\beta \Delta_{1i}) \qquad (37-II)$$

$$n_{2j} = \frac{N_2}{Z_2} exp(-\beta \Delta_{2j}) \qquad (38-II)$$

حيث:

$$\beta = \frac{1}{K_B T} \qquad (39-II)$$

والطاقات $\Delta_{1i}$ و $\Delta_{2j}$ هي طاقات المستويات الفرعية i وj المقاسة من أدنى مستوياتها كل على حدى، وتتم كتابة دوال التوزيع المتعلقة بكل مستوى على النحو التالي:

$$Z_1 = \sum_{i=1}^{i_{max}} exp(-\beta \Delta_{1i}) \qquad (40-II)$$

$$Z_2 = \sum_{j=1}^{j_{max}} exp(\beta \Delta_{2j}) \qquad (41-II)$$

من الناحية التجريبية، نقوم بقياس معامل الامتصاص α وفقا للتردد ν (أو الطول الموجي).

سيكون لدينا:

$$\alpha(\nu) = \sum_{i=1}^{i_{max}} \sum_{j=1}^{j_{max}} (n_{1i} - n_{2j}) \sigma_{ij}(\nu) \qquad (42-II)$$

حيث ij يمثل المقطع الفعال للانتقال بين المستويات الفرعية i وj للمستويات الأساسية والمثار على التوالي, وبتعويض المعادلة$(37-II)$ و$(38-II)$ في $(42-II)$ نجد:

$$\alpha(\nu) = \sum_{i=1}^{i_{max}} \sum_{j=1}^{j_{max}} \left( \frac{N_1}{Z_1} exp(-\beta \Delta_{1i}) - \frac{N_2}{Z_2} exp(-\beta \Delta_{2j}) \right) \sigma_{ij}(\nu) \qquad (43-II)$$

تكتب معدلات الامتصاص والانبعاث المحثوث كالتالي:

$$W_a = \frac{N_1 \sigma_a I}{h\nu} \qquad (44-II)$$

$$W_{st} = \frac{N_2 \sigma_e I}{h\nu} \qquad (45-II)$$

ويعبر عن معامل الامتصاص كالتالي:

$$\alpha(\nu) \equiv N_1 \sigma_a(\nu) - N_2 \sigma_e(\nu) \qquad (46-II)$$

المعادلة$(46-II)$ مماثلة لمعادلة نظام ذي مستويين، إلاَ أن المقاطع الفعالة للامتصاص والانبعاث $\sigma_a$ و $\sigma_e$ غير متساوية ولكنها مرتبطة ببعضها البعض.

بالمقارنة بين المعادلتين $(46-II)$ و$(43-II)$ نجد:

$$\sigma_a(\nu) = \sum_{i=1}^{i_{max}} \sum_{j=1}^{j_{max}} \frac{\sigma_{ij}(\nu)\, exp(-\beta \Delta_{1i})}{Z_1} \qquad (47-II)$$

$$\sigma_e(\nu) = \sum_{i=1}^{i_{max}} \sum_{j=1}^{j_{max}} \frac{\sigma_{ij}(\nu)\, exp(-\beta \Delta_{2j})}{Z_2} \qquad (48-II)$$

والنسبة بين المقاطع الفعالة هي:

$$\frac{\sigma_a(\nu)}{\sigma_e(\nu)} = \frac{Z_2}{Z_1} \frac{\sum_{i,j} \sigma_{ij}(\nu)\, exp(-\beta \Delta_{1i})}{\sum_{i,j} \sigma_{ij}(\nu)\, exp(-\beta \Delta_{2j})} \qquad (49-II)$$

من أجل كل زوج من المستويات الفرعية نرفع طيفا من المقطع الفعالة، بحيث:

$$\sigma_{ij} = B \frac{h\nu}{c} g_{ij}(\nu) \qquad (50-II)$$

حيث:

$g_{ij}(\nu)$ : هي دالة شكل الخط المرتبطة بالانتقال.

وبما أن الخطوط المختلفة عُرضها محدود $\Delta\nu_{ij}$، فإن الانتقالات ij التي يكون من أجلها $|\nu_{ij} - \nu| \leq \Delta\nu_{ij}$ هي الوحيدة التي سوف تسهم بشكل فعال في المقاطع الفعالة للامتصاص والانبعاث عند التوتر $\nu$، ومنه تكتب المعادلة$(18-II)$ بالشكل التالي:

$$\frac{\sigma_a(\nu)}{\sigma_e(\nu)} = \frac{Z_2}{Z_1} \frac{\sum_{i,j,tels\ que|\nu_{ij}-\nu| \leq \Delta\nu_{ij}} \sigma_{ij}(\nu)\, exp(-\beta \Delta_{1i})}{\sum_{i,j,tels\ que|\nu_{ij}-\nu| \leq \Delta\nu_{ij}} \sigma_{ij}(\nu)\, exp(-\beta \Delta_{2j})} \qquad (51-II)$$

نلاحظ أن الشرط $|\nu_{ij} - \nu| \leq \Delta\nu_{ij}$ يمكن أيضا أن يكتب على الشكل $|E_{ij} - h\nu| \leq \Delta\nu_{ij}$, حيث اكتشف ماك كومبر أنه من خلال فرضية بسيطة، والتي تبين أنها صالحة في كثير من الحالات، يمكن ربط المقطع الفعال للامتصاص $\sigma_\alpha$ والمقطع الفعال للانبعاث $\sigma_e$ بطريقة بسيطة جدا مع وسيط واحد قابل للتعديل.

الفرضية هي كما يلي: نفترض أن عرض الخط المرتبط بكل انتقال بين مستويين فرعيين(j↔i $h\Delta\nu_{ij}$) صغيرة جدا بالمقارنة مع $K_BT$:

$$\beta h \Delta\nu_{ij} \ll 1 \qquad (52-II)$$

في هذه الحالة، بما أن العلاقة $(51-II)$ لا تعتمد إلا على الانتقالات التي تحقق:

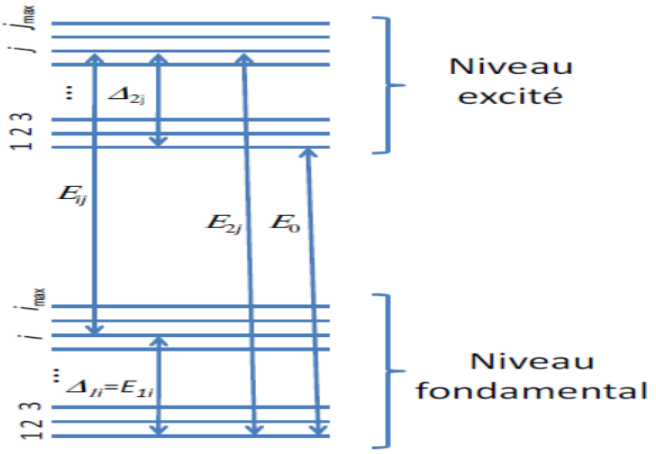
$$\left|E_{ij} - h\nu\right| \leq h\Delta\nu_{ij} \qquad (53-II)$$

بالجمع بين $(52-II)$ و $(53-II)$ نجد:

$$\beta\left|h\nu - E_{ij}\right| \ll 1 \qquad (54-II)$$

منه يمكننا كتابة العلاقة التالية أنظر الشكل (II-6):

$$\Delta_{1i} = E_0 + \Delta_{2j} - E_{ij} \qquad (55-II)$$




**الشكل(II-6):** مخطط يمثل مستويين (الأساسي والمثار) للطاقة مع التسميات المستخدمة سابقا.

الفرق في الطاقة بين أدنى مستويين فرعيين من المستويين (الأساسي والمثار)، والذي يرمز له بـ $E_0$، يؤدي إلى ظهور ما يسمى بـ "خط صفر فونون" «zéro phonon»، وهو يتوافق مع التواتر المشترك لأطياف الامتصاص والانبعاث عندما تؤول درجة الحرارة T إلى الصفر.

من العلاقتين $(53-II)$ و $(54-II)$ نحصل على التقريب التالي:

$$\exp(-\beta\Delta_{1i}) = \exp\left(-\beta\left(E_0 + \Delta_{2j} - h\nu - \left(E_{ij} - h\nu\right)\right)\right) \approx \exp\left(-\beta\left(E_0 + \Delta_{2j} - h\nu\right)\right) \quad (56-II)$$

نعوض المعادلة $(54-II)$ في المعادلة $(55-II)$ نجد:

$$\frac{\sigma_a(\nu)}{\sigma_e(\nu)} = \frac{Z_2}{Z_1}\frac{exp\left(-\beta(E_0 - h\nu)\right)\sum_{i,j,tels\ que|\nu_{ij}-\nu|\leq\Delta\nu_{ij}}\sigma_{ij}(\nu)\,exp(-\beta\Delta_{1i})}{\sum_{i,j,tels\ que|\nu_{ij}-\nu|\leq\Delta\nu_{ij}}\sigma_{ij}(\nu)\,exp\left(-\beta\Delta_{2j}\right)} \qquad (56-II)$$

ومنه:

$$\frac{\sigma_a(\nu)}{\sigma_e(\nu)} = \frac{Z_2}{Z_1} exp\big(\beta(h\nu - E_0)\big) \qquad (57 - II)$$

من الواضح أن المقطع الفعال للانبعاث هو معلمة مهمة تؤثر على أداء الليزر المحتمل ويمكن تحديده بطريقة المعاملة بالمثل بناءً على العلاقة بين المقطع الفعال للامتصاص $\sigma_{abs}$ والمقطع الفعال للانبعاثات $\sigma_{em}$ باستخدام نظرية Mc–Cumber على النحو التالي [11]:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} exp\left(\frac{E_{ZL} - \frac{hc}{\lambda}}{K_B T}\right) \qquad (58 - II)$$

حيث:

$\sigma_a(\lambda)$ : المقطع الفعال للامتصاص ($cm^2$).

$Z_u$ و $Z_l$ : وظائف التقسيم في المستويات الدنيا والعليا، على التوالي.

$hc = 10^7 nm.cm^{-1}$.

$K_B$ : هو ثابت بولتزمان و $K_B T \simeq 208\ cm^{-1}$ في درجة حرارة الغرفة (~300 K).

$E_{ZL} \simeq 6567\ cm^{-1}$ يمثل الفرق في الطاقة الفعالة بين المستويين المعنيين في عملية الانتقال (لهذه الحالة $Er^{+3}$ : $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) [12] .

## II–8 فترة حياة الاشعاعية $\tau_{rad}$:

يُمكن حساب فترة الحياة الإشعاعية $\tau_{rad}$ بالعلاقة التالية[13]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{rad}} \qquad (59 - II)$$

حيث $A_{rad}$ احتمالية الانتقال الإشعاعي لأيون الاربيوم، وتُعطى بواسطة العلاقة:

$$A_{rad} = \frac{8\pi c n^2 (2J' + 1)}{\lambda_p^4 (2J + 1)} \int \sigma_a(\lambda) d\lambda \qquad (60 - II)$$

العمر النظري للمستويات $^4I_{13/2}$ للأيونات $Er^{+3}$ يتم حسابها نظريا من تكامل المقطع الفعال للامتصاص ومعامل الانعكاس، معادلة فترة الحياة هي كما يلي[11] :

$$\tau_{rad} = \frac{2J+1}{2J'+1}\frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \int \sigma_a(\lambda)d\lambda} \approx \frac{6.3637 \times 10^{-28}}{n^2 \int \sigma_a(\lambda)d\lambda} \qquad (61-II)$$

$J$ و$J'$ هما العزم الكلي للمستوى العلوي والسفلي.

c: سرعة انتشار الضوء في الخلاء.

$n$: معامل الانكسار.

$\int \sigma_{abs}(\lambda)d\lambda$ : المقطع الفعال للامتصاص المتكامل للشريط $1530\ nm$.

$\lambda_p$: طول الموجة عند قمة الامتصاص.

## II-9 خلاصة :

في هذا الفصل قمنا بإعطاء شرح تفصيلي حول جهاز مقياس طيف الامتصاص، كما تطرقنا إلى علاقات المعلمات الطيفية المرتبطة بطيف الامتصاص كالمقطع الفعال للامتصاص وكمية قوة الهزاز المتعلق بمستويات الطاقوية لأيونات $RE^{3+}$، ثم عرجنا بعدها الى مطيافية الانبعاث البصري مع ذكر القوانين المرتبطة بها من مقطع الفعال للانبعاث وفترة حياة المستويات المثارة.

## المراجع:


[1] S. Koneru, “Absorption and Emission Characteristics of Dy3+, Sm3+, Eu3+, Tb3+ and Er3+ ions doped Zinc Alumino Bismuth Borate Glasses,” no. October, p. 234, 2014.

[2] I. Vasilief, “Guides d’onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium: spectroscopie et amplification optique.” Lyon 1, 2003.

[3] O. BENTOUILA, “Etude de l’effet des terres rares dans les verres Application: Lasers et amplificateurs optique.” mémoire de magister, Université de Ouargla, 2005.

[4] S. Bordais, “Etude des amplificateurs et lasers 1 µm de forte puissance à base de fibre double gaine dopée Ytterbium.” Thèse Doctorat, Université de Rennes I, 2002.

[5] F. R. and K. E. A. O. Bentouila, “Determination of spectroscopic parameters of neodymium doped fluorophosphate glass.” Proceedings of the 5th National Seminar on Laser and its Applications (SENALAP’09) – Poster B3, Pages 219-225; Ouargla-Algeria; 16-17 December, 2009.

[6] W.-T. H. P. R. Watekar, S. Ju, “Optical properties of Ho-doped alumino – germano-silica glass optical fiber.” Journal of Non-Crystalline Solids; vol. 354; pp 1453 – 1459, 2008.

[7] HORIBA JOBIN YVON, “Guide User of The Fluorolog 3.” Park Avenue,Edison, USA, 2005.

[8] A. Beggas, “Etat d art des verres dopés aux ions terres rares: Application Ampli cateur Optique.” University of Eloued ,2010.

[9] J. F. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, and R. Sauerbrey, “Spectroscopic and lasing properties of Er3+: Yb3+-doped fluoride phosphate glasses,” *Appl. Phys. B*, vol. 72, no. 4, pp. 399–405, 2001.

[10] D. E. McCumber, “Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 4A, p. A954, 1964.

[11] J. Wang, Y. Zhou, S. Dai, T. Xu, and Q. Nie, “Effect of WO3 on the spectroscopic properties in Er3+/Yb3+ co-doped bismuth–borate glasses,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 400, no. 1–2, pp. 224–228, 2007.

[12] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, “Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr3+, Nd3+, Pm3+, Sm3+, Dy3+, Ho3+, Er3+, and Tm3+,” *J. Chem. Phys.*, vol. 49, no. 10, pp. 4424–4442, 1968.

[13] L. R. P. Kassab, S. H. Tatumi, A. S. Morais, L. C. Courrol, N. U. Wetter, and V. L. R. Salvador, “Spectroscopic properties of lead fluoroborate glasses doped with ytterbium,” *Opt. Express*, vol. 8, no. 10, pp. 585–589, 2001.

# الفصل الثالث

## بعض المعلمات الطيفية لأيونات الاربيوم $Er^{+3}$ المطعمة في زجاج الانتيموان

## III-1 مقدمة :

يعتبر الاربيوم من بين أيونات عناصر الأتربة النادرة، وهو الايون الاساسي المستعمل من اجل تطبيقات المضخمات البصرية العاملة في المجال تحت الاحمر من الطيف، لذا فإن معرفة الخصائص الطيفية لهذا الايون عند تطعيمه في وسط كالزجاج مهمة جدا في تحديد مدى ملائمته ليكون من ضمن العناصر النشطة التي تدخل في صناعة الالياف البصرية. نسلط الضوء في هذا الفصل على إيجاد بعض المعلمات الطيفية لزجاج الانتيموان المحضر مسبقا، باستخدام بعض الادوات التي تطرقنا اليها في الفصل الثاني.

كل المعلمات الطيفية في هذا الجزء سنقتصرها في نطاق الطيفي 1350-1750 نانومتر الخاصة بالانتقال الالكتروني لأيون الاربيوم « Erbium » من الحالة الاساسية $^4I_{15/2}$ الى الحالة المثارة $^4I_{13/2}$ .

## III-2 العينات الزجاجية المستخدمة في الدراسة :

الزجاج المدروس هو عينة من زجاج الانتيموان مُطعم بأيونات الاربيوم $Er^{+3}$، تركيبه المولي هو :

$$(79.75-x)\ \%\ Sb_2O_3-20\%Na_2O-(x)\ \%WO_3-\ 0.25\%Er_2O_3$$

قيم أكسيد التنجستين في الزجاج تتغير من x=0% mol إلى x=40% mol .

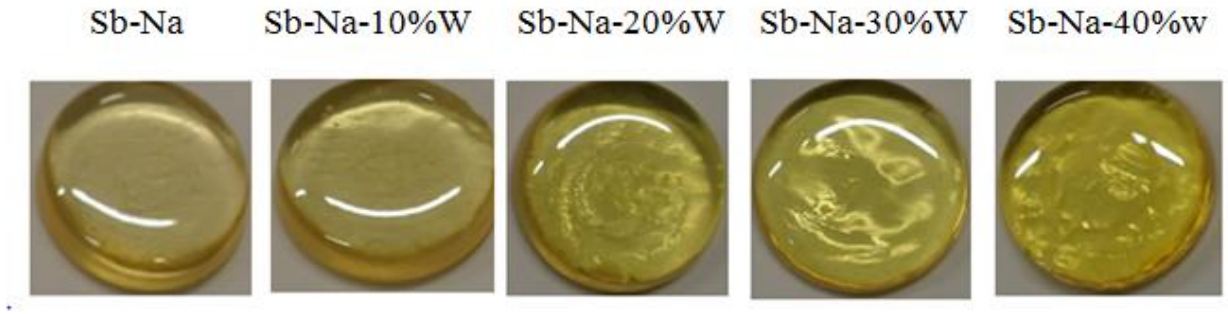
**الجدول(III-1):** ترميز العينات الزجاجية المدروسة والمعاملات المولية للمركبات الموافقة لها.

| SN(x)WE | $Er_2O_3$ | $WO_3$ | $Na_2O$ | $Sb_2O_3$ | المركبات / العينة |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 0.25 | 0 | 20 | 79.75 | SN0WE |
| 100 | 0.25 | 10 | 20 | 69.75 | SN0.1WE |
| 100 | 0.25 | 20 | 20 | 59.75 | SN0.2WE |
| 100 | 0.25 | 30 | 20 | 49.75 | SN0.3WE |
| 100 | 0.25 | 40 | 20 | 39.75 | SN0.4WE |

قيم كلا من قرينة الانكسار، سمك العينات و كثافة الحجمية للعينات الزجاجية مقتبسة من المرجع[1]، ومجمعة في الجدول (III–2) .

**الجدول(III–2):** قرينة الانكسار وسمك العينة والكتل المولية والحجمية للعينات المدروسة.

| العينة | قرينة الانكسار $n$ | سمك العينة $d(cm)$ | الكتلة المولية $M(g/mol)$ | الكتلة الحجمية $\rho(g/cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|
| SN0WE | 1.9502 | 0.200 | 245.84 | 4.79 |
| SN0.1WE | 1.9547 | 0.280 | 239.87 | 4.90 |
| SN0.2WE | 1.9592 | 0.198 | 233.90 | 5.07 |
| SN0.3WE | 1.9632 | 0.298 | 227.93 | 5.48 |
| SN0.4WE | 1.9673 | 0.250 | 221.97 | 5.60 |



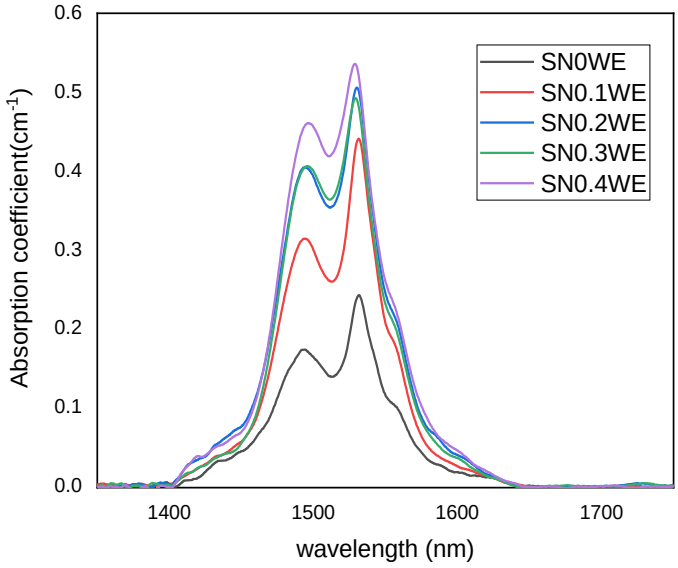

**الشكل(III–1):** الصورة الفوطوغرافية لزجاج الانتيموان مُطعم بأيونات الاربيوم $Er^{+3}$ بتراكيز مختلفة من أكسيد التنجستين.

## III-3 مطيافية الامتصاص في المنطقة (1530 *nm*) :

### III-3-1 معامل الإمتصاص α:

تم تسجيل أطياف الامتصاص في منطقة تحت الحمراء القريبة N-IR باستخدام مقياس طيف ضوئي مزدوج الشعاع من Agilent Cary 5000 بدقة طيفية تبلغ 1.0 *nm* بطول موجة (1350 – 1750) في درجة الحرارة المحيطة [2]. من خلال العلاقة التالية يمكن الحصول على معامل الإمتصاص α(λ):

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303}{d} DO(\lambda) \qquad (1 - III)$$




**الشكل(III-2):** منحنى بياني يمثل تغيرات معامل الإمتصاص α لأيونات $Er^{3+}$ بدلالة الطول الموجي λ.

يوضح الشكل(III-2) طيف معامل الإمتصاص α(λ) للعينات SN(x)WE في المنطقة 1530 *nm*. تظهر هذه الأطياف ذروة تتعلق بالإنتقال الداخلي في الغلاف $^4f^{11}$ لأيونات $Er^{+3}$، تشير الى الانتقال من المستوى الأساسي $^4I_{15/2}$ الى مستويات الحالة المثارة $^4I_{13/2}$. نلاحظ أن أطياف الامتصاص لا تختلف اختلافا كبيرا من حيث الشكل عند تغيير في تركيبة الزجاج المضيف. ترجع هذه النتيجة الى المدارات الالكترونية

الخارجية المملوءة $^5S^2$ و $^5P^6$ لعناصر الأتربة النادرة اللتان تحميان إلكترونات مدارات التكافؤ الداخلية $^{4f^N}$، والتي تصبح غير حساسة لمصفوفة المضيف.

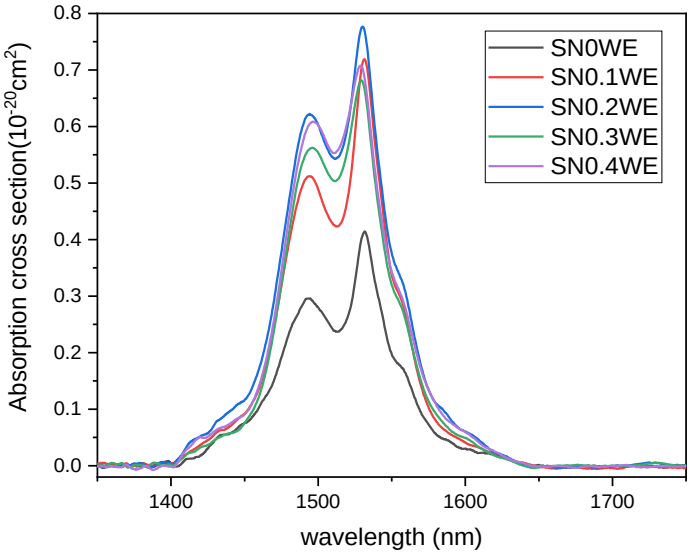
## III-3-2 المقطع الفعال للإمتصاص $\sigma_a$ :

تم تحديد المقطع الفعال للامتصاص $\sigma_a$ الخاص بالإنتقال الالكتروني في منطقة تحت الحمراء القريبة N-IR إنطلاقا من أطياف الامتصاص بإستخدام العلاقة $(2-III)$ التي فصلناها في الفصل السابق:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N_0} \qquad (2-III)$$

$\alpha(\lambda)$: يعبر عن احتمال حدوث الامتصاص لكل وحدة الطول ويدعى بمعامل الامتصاص.

$N_0$: تركيز ايونات العناصر الترابية النادرة في وحدة حجم.




**الشكل(III-3):** منحنى بياني يمثل تغيرات المقطع الفعال للامتصاص $\sigma_a$ لأيونات $Er^{+3}$ بدلالة الطول الموجي λ.

**الجدول(III−3):** القيم العظمى للمقطع الفعال للامتصاص والتعريض FWHM للانتقال $^4I_{15/2} \leftarrow {}^4I_{13/2}$ .

| العينة | $N_0$ $(10^{20} ion/cm^3)$ | $FWHM$ $(10^{-6} cm)$ | $\alpha$ $(cm^{-1})$ | $\sigma_a$ $(10^{-20} cm^2)$ |
|---|---|---|---|---|
| SN0WE | 0.585 | 7.18 | 0.24 | 0.41 |
| SN0.1WE | 0.613 | 7.07 | 0.44 | 0.72 |
| SN0.2WE | 0.651 | 7.33 | 0.51 | 0.78 |
| SN0.3WE | 0.722 | 7.18 | 0.49 | 0.68 |
| SN0.4WE | 0.757 | 7.34 | 0.54 | 0.71 |

يوضح الشكل(III−3) أطياف المقطع الفعال للإمتصاص$(\lambda)\sigma_{abs}$ التي تم الحصول عليها في المنطقة $1530\ nm$ وهي خاصة بالإنتقال الالكتروني $^4I_{15/2} \leftarrow {}^4I_{13/2}$ لأيونات الاربيوم. النتائج المحصل عليها تم تجميعها في الجدول(III−3)، حسب الشكل(III−3) والجدول(III−3) تتغير شدة المقطع الفعال للامتصاص عندما تتغير تركيبة الزجاج، مما يشير عند اضافة اكسيد التنجستن إلى الزجاج بتراكيز مختلفة فإنه يؤثر في البيئة المحيطة بأيون $Er^{+3}$ في شبكة الزجاجية.

ويمكن ملاحظة أن شدة الـ $\sigma_{abs}(\lambda)$ مرتبطة أيضا بتراكيز أيونات أكسيد التنجستين لتصل الى اعلى قيمة وهي $(0.776 \times 10^{-20} cm^2)$ في العينة SN0.2WE، وبعدها تتناقص عند التراكيز الكبيرة، القيمة المحصل عليها في دراستنا هذه تعتبر جيدة وهي أعلى من تلك الموجودة في عينات المواد الليزرية الأخرى كزجاج التيلوريت (0.691) TWNE [3]، زجاج الجاليوم جرمانيت (0.696) GGNE [4]، وزجاج الفلورو الزركون (0.67)ZBYA[5]، هذا يوضح لنا القدرة الجوهرية لعينات زجاج SN(x)WE لتضخيم عريض النطاق في منطقة تحت الحمراء القريبة مقارنة بالعينات الأخرى.

### III–3–3 قوى الاهتزاز $f_{mes}$ للانتقال الالكتروني $^4I_{15/2} \leftarrow {}^4I_{13/2}$:

انطلاقا من حساب تكامل أطياف المقطع الفعال للامتصاص $\sigma_a(\lambda)$ ، يمكننا إيجاد قيم قوى الاهتزاز $f_{mes}$، وذلك باستعمال العلاقة (4–*III*) المستنتجة من تعويض العلاقة (2–*III*) في العلاقة (3–*III*) ووضع القيم في الجدول (4–*III*).

$$f_{mes} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N_0} \int \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} \qquad (3 - III)$$

$$f_{mes} = \frac{m_e c}{\pi e^2} \int \frac{\sigma_a(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} \qquad (4 - III)$$

**الجدول(III–4):** قوى الاهتزاز $f_{mes}$.

| العينة | $\int \sigma_a(\lambda) d\lambda \quad (10^{-26})$ | $f_{mes} \quad (10^{-6})$ |
|---|---|---|
| SN0WE | 3.11 | 1.50 |
| SN0.1WE | 5.17 | 2.50 |
| SN0.2WE | 6.17 | 2.98 |
| SN0.3WE | 5.30 | 2.56 |
| SN0.4WE | 5.78 | 2.79 |

## III–4 المقطع الفعال للانبعاث و كسب نطاق التردد Gain bandwidth :

المقطع الفعال لانبعاثات أيونات $Er^{+3}$ في العينات المدروسة في هذا الجزء هي معلومات علمية مهمة تخضع لكفاءة الليزر وفهم أفضل لانتقال أيونات $Er^{+3}$ عند الانتقال $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ، يمكن تحديد هذه المَعْلَمَة من خلال طريقة التبادل، والتي تعتمد على العلاقة بين المقطع الفعال للامتصاص $\sigma_{abs}$ والمقطع الفعال للانبعاثات $\sigma_{em}$ باستخدام نظرية Mc–Cumber على النحو التالي[6] [7]:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda)\frac{Z_l}{Z_u}exp\left(\frac{E_{ZL} - \frac{hc}{\lambda}}{K_B T}\right) \qquad (5 - III)$$

حيث:

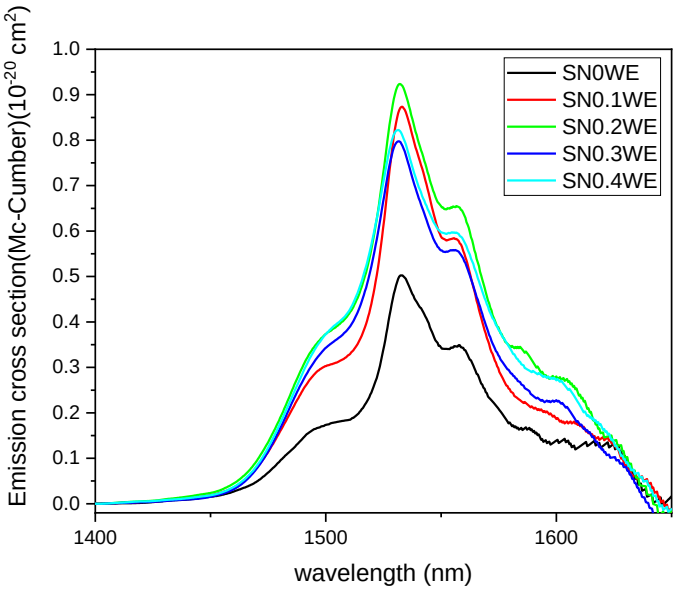
$\sigma_a(\lambda)$ : المقطع الفعال للامتصاص $(cm^2)$.

$Z_u$ و $Z_l$ : وظائف التقسيم في المستويات الدنيا والعليا ، على التوالي.

$hc = 10^7\ nm.cm^{-1}$

$K_B$: هو ثابت بولتزمان و $K_B T \simeq 208\ cm^{-1}$ في درجة حرارة الغرفة (~300 K).

$E_{ZL} \simeq 6567\ cm^{-1}$ يمثل الفرق في الطاقة الفعالة بين المستويين المعنيين في عملية الانتقال (لهذه الحالة $Er^{+3}$ : $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ )[8].




**الشكل(III–4):** منحنى بياني يمثل تغيرات المقطع الفعال للانبعاث $\sigma_e$ لأيونات $Er^{+3}$ بدلالة الطول الموجي λ.

يمكننا إيجاد كسب نطاق التردد Gain bandwidth من خلال المقطع الفعال للانبعاث وتعريضه FWHM، باستخدام العلاقة التالية:

$$\sigma_e(\lambda).FWHM \qquad (6 - III)$$

**الجدول(III−5):** القيم العظمى للمقطع الفعال للانبعاث وكسب نطاق التردد.

| العينة | $N_0$ $(10^{20} ion/cm^3)$ | FWHM $(10^{-6} cm)$ | $\sigma_e$ $(10^{-20} cm^2)$ | كسب نطاق التردد Gain bandwidth$(10^{-28} cm^3)$ |
|---|---|---|---|---|
| SN0WE | 0.585 | 4.87 | 0.50 | 244.89 |
| SN0.1WE | 0.613 | 4.64 | 0.87 | 404.98 |
| SN0.2WE | 0.651 | 5.51 | 0.92 | 508.73 |
| SN0.3WE | 0.722 | 5.75 | 0.80 | 458.32 |
| SN0.4WE | 0.757 | 6.40 | 0.82 | 525.99 |

يوضح الشكل(III−4) أطياف المقطع الفعال للانبعاث $\sigma_e(\lambda)$ للعينات SN(x)WE المطعمة بـ $Er^{+3}$ في منطقة تحت الحمراء القريبة N−IR، يزداد المقطع الفعال للانبعاث في المنطقة 1530 $nm$ بزيادة تركيز أكسيد التنجستين حتى يصل إلى 0.2 mol، ثم تتناقص أطياف المقطع الفعال للانبعاث $\sigma_e(\lambda)$ رغم استمرار في زيادة تركيز أكسيد التنجستين، يؤكد هذا الإجراء تأثير مجموعات التنجستين على موقع أيون $Er^{+3}$ . عند كمية التنجستين (x=0.2 mol) يكون تركيز أيونات الاربيوم ($N_0$=0.651 $10^{20}$ $ion/cm^3$) يمكن القول ان في هذه النقطة يصل تطعيم أيونات الاربيوم إلى مستوى التشبع، بعدها تحدث ظاهرة الاضمحلال الناتج التراكيز المرتفعة لأيونات المطعمة مما يتسبب في تحويل الطاقوي غير إشعاعي بين أيونات الاربيوم القريبة فيؤثر بشكل مباشر على كفاءة الانبعاث.

كما هو موضح في الجدول (III−5)، تحتوي العينة SN0.2WE على أكبر قيمة للمقطع الفعال للانبعاث $0.92 \times 10^{-20} cm^2$ وعلى أعلى قيمة لكسب نطاق التردد $508.73 \times 10^{-28} cm^3$، تعتبر هذه العينة جيدة مقارنة بالمواد الزجاجية الأخرى، مثل الجرمانيوم(0.568،301) [9]، سيليكون (0.555،202) [10]، وفلوريتل لوريت (0.78،536)[11]، مما يجعله وسط مضيف جيد خاصة في التطبيقات المتعلقة بالالياف البصرية التي من بينها تقنية الممازجة الطول الموجي « WDM ».

## III-5 فترة الحياة لمستوى $^4I_{13/2}$ :

بالنسبة للمواد المطعمة بـ $Er^{+3}$، تعد معرفة فترة الحياة لمستوى $^4I_{13/2}$ مهم جدًا للحصول على فكرة كاملة عن آليات نقل الطاقة المتضمنة في عملية الانبعاث.

باستعمال العلاقة (III-6) يمكن حساب فترة الحياة $\tau_{rad}$ للمستوى $^4I_{13/2}$ ،انطلاقا من حساب تكامل أطياف المقطع الفعال للامتصاص $\sigma_a(\lambda)$، ومعامل انكسار المضيف (زجاج الانتيموان)، ووضع القيم المحسوب لمختلف العينات المدروس في الجدول (III-7).

$$\tau_{rad} = \frac{2J+1}{2J'+1}\frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \int \sigma_a(\lambda)d\lambda} \approx \frac{6.3637 \times 10^{-28}}{n^2 \int \sigma_a(\lambda)d\lambda} \qquad (7-III)$$

$J$ و $J'$ هما العزم الكلي للمستوى العلوي والسلفي.

$c$: سرعة انتشار الضوء في الخلاء.

$n$: معامل الانكسار.

$\int \sigma_{abs}(\lambda)d\lambda$ : المقطع الفعال للامتصاص المتكامل للشريط $1530\ nm$.

$\lambda_p$: طول الموجة عند قمة الامتصاص.

ويمكن حساب احتمالية الانتقالات الإشعاعية $A_{rad}$ بالعلاقة التالية:

$$A_{rad} = \frac{1}{\tau_{rad}} \qquad (8-III)$$

**الجدول(III–6):** فترة الحياة الإشعاعية $\tau_{rad}$ واحتمالية الانتقالات الإشعاعية $A_{rad}$.

| العينـة | احتمالية الانتقال $A_{rad}(ms^{-1})$ | فترة الحياة الإشعاعية $\tau_{rad}(ms)$ |
|---|---|---|
| SN0WE | 0.19 | 5.38 |
| SN0.1WE | 0.31 | 3.22 |
| SN0.2WE | 0.37 | 2.69 |
| SN0.3WE | 0.32 | 3.12 |
| SN0.4WE | 0.35 | 2.84 |

يوضح الجدول(III–6) نتائج فترة الحياة الاشعاعية $\tau_{rad}$ للمستوى $^4I_{13/2}$ للعينات SN(x)WE الخاصة بالانتقال الالكتروني $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ لأيونات الاربيوم$Er^{+3}$. تتغير فترة الحياة الاشعاعية $\tau_{rad}$ عندما تتغير تركيبة الزجاج، مما يشير عند اضافة اكسيد التنجستين الى الزجاج بتراكيز مختلفة فإنه يؤثر في البيئة المحيطة بأيون $Er^{+3}$ في شبكة الزجاجية.

ان انخفاض فترة الحياة الاشعاعية $\tau_{rad}$ مع زيادة في تركيز أيونات أكسيد التنجستين، يمكن مرده إلى تأثير وحدات التنجستين التي تتغير من$[WO_4]$بادئ الأمر إلى وحدات$[WO_6]$على حسب المراجع [14–11]، مما يؤثر على بنية الشبكة من خلال زيادة طاقة فونون الزجاج الذي بدوره يعزز آلية الاضمحلال متعدد الفنون. من خلال عملية تحويل طاقوي غير إشعاعي من شأنه أن يفرغ المستوى المثار $^4I_{13/2}$.

## III–6 خلاصة :

في هذا الفصل، قمنا بحساب معامل الامتصاص انطلاقا من الكثافة الضوئية، واستنتجنا منها المقطع الفعال للامتصاص، كما استعملنا نظرية ماك كومبر(Mc–Cumber) للحصول على المقطع الفعال للانبعاث انطلاقا من الامتصاص، وكذا كسب نطاق التردد وفترة الحياة الإشعاعية وقوى الاهتزاز، من خلال هذه النتائج رأينا تغير في المعلمات الطيفية لزجاج الانتيموان المطعم بأيونات $Er^{+3}$ بتأثير متزايد في تركيز أكسيد التنجستين، تبعا للنتائج المتحصل عليها يمكننا القول ان العينة SN0.2WE قد تكون مرشح للمضخمات الليزرية.

**المراجع :**

[1] B. Tioua, “Amplification Optique dans les verres dopés par Er3+ et Co-dopés (Er3+, Yb3+) dans les Systèmes Sb2 O3-Na2O-WO3.” thèse de doctorat, université Biskara, 2019.

[2] Y. R. Rao, “Studies on up -conversion luminescence of Er3+/Yb3+ codoped lead bismuth borate glasses mixed with some IIIA group sesquioxides.” Osmania University, 2014, p. 2014, 2014.

[3] I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Ferid, R. Chtourou, and M. Oueslati, “Study of photoluminescence quenching in Er3+-doped tellurite glasses,” *J. Opt. Mater., vol. 32, no. 7, pp. 743–747, 2010, doi 10.1016/j.optmat.2010.02.006*.

[4] D. M. Shi, Y. G. Zhao, and X. F. Wang, “Enhanced 1.53-μm and lowered upconversion luminescence in Er3+-doped Ga2O3–GeO2–Bi2O3–Na2O glass by codoping rare earths,” *J. Phys. B Condens. Matter, vol. 406, no. 13, pp. 2588–2593,* 2011.

[5] F. Huang, X. Liu, L. Hu, and D. Chen, “Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Er 3+-doped fluorozirconate and oxyfluoroaluminate glasses,” *Sci. Rep., vol. 4, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1038/srep05053*. .

[6] M. Hamzaoui *et al.*, “Optical properties of erbium doped antimony based glasses: Promising visible and infrared amplifiers materials,” *J. Phys. Status Solidi Basic Res., vol. 249, no. 11, pp. 2213–2221, 2012, doi 10.1002/pssb.201248271*.

[7] K. Ouannes *et al.*, “Spectroscopic properties of Er3+-doped antimony oxide glass,” *J. Alloy. Compd. Elsevier, 2014*, 2014.

[8] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, "Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr3+, Nd3+, Pm3+, Sm3+, Dy3+, Ho3+, Er3+, and Tm3+," *J. Chem. Phys.*, vol. 49, no. 10, pp. 4424–4442, 1968.

[9] and X. R. L. H. Lin, E. Y. B. Pun, S. Q. Man, "Optical transitions and frequency upconversion of Er3+ ions in Na2O · Ca3Al2Ge3O 12 glasses," *J. Opt. Soc. Am. B Opt. Phys., vol. 18, no. 5, pp. 602–609, 2001, doi 10.1016/j.jcorpfin.2008.12.002.*

[10] X. Zou and T. Izumitani, "Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er3+-doped glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 162, no. 1–2, pp. 68–80, 1993, doi: 10.1016/0022-3093(93)90742-G.

[11] A. Miguel *et al.*, "Spectroscopic properties of Er3+-doped fluorotellurite glasses," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 35, no. 11, pp. 2039–2044, 2013, doi: 10.1016/j.optmat.2012.09.022.

[12] P. Charton, L. Gengembre, and P. Armand, *TeO2–WO3 glasses: infrared, XPS and XANES structural characterizations*. Journal of Solid State Chemistry. 168 (2002) 175–183. https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9707.

[13] G. P. Singh and D. P. Singh, *Effect of WO3 on structural and optical properties of CeO2–PbO–B2O3 glasses*. E: Physics of Condensed Matter. 406 (2011) 640–644. https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.11.068.

[14] Y. Gandhi, K. S. V Sudhakar, M. Nagarjuna, and N. Veeraiah, *Influence of WO3 on some physical properties of MO–Sb2O3–B2O3 (M= Ca, Pb and Zn) glass system*. Journal of Alloys and Compounds. 485 (2009) 876–886. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.115.

[15] G. Bilir, G. Ozen, D. Tatar, and M. L. Öveçoğlu, *Judd-Ofelt analysis and near infrared emission properties of the Er 3+ ions in tellurite glasses containing WO3 and CdO*. Journal of Optics Communications. 284 (2011) 863–868. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.09.087.

# خاتمة عامة

## خاتمة عامة:

يهدف هذا العمل على دراسة شكل من اشكال تفاعل الاشعاع مع المادة من خلال تقدير وحساب بعض المعلمات الطيفية التي من شأنها توفير شرح وفهم سلوك ايون الاربيوم في مادة المضيفة مع اشعاع الساقط عليه. ومن اجل القيام بهذه الدراسة قمنا باختيار زجاج الانتيموان كوسط مضيف لما له من اهمية خاصة في مجال الكهروضوئي والاتصالات، كما يتميز عن باقي المواد المضيفة بخصائصه الفريدة كقرينة انكساره المرتفعة $\sim 2$، نفاذية واسعة في منطقة تحت الحمراء، طاقة فونون ضعيفة .....الخ.

وعليه فإن الزجاج المشكل بأكسيد الانتيموان يعد مرشح مهم للمركبات الضوئية غير الخطية، طاقة الفونون الضعيفة للمضيف تعطي مردود جيد لأيونات المطعمة به كعناصر الأتربة النادرة، حيث توفر بيئة مفضلة للانتقالات الاشعاعية مما يسمح للأيونات المطعمة بالمحافظة على معظم خصائصها الفردية في المصفوفة الزجاجية.

ومن اجل تغطية هذه الدراسة قمنا بتجزئة العمل إلى ثلاث فصول، في الفصل الأول تم التطرق إلى عرض مفاهيم أساسية حول عناصر الأتربة النادرة مع سرد مفصل لآليات تفاعلها مع الاشعاع الكهرومغناطيسي، كما عرجنا إلى وصف علاقة عناصر الأتربة النادرة مع المواد المضيفة من حيث تأثيرها على خصائصها الضوئية.

في الفصل الثاني من هذه الدراسة قمنا بعرض أهم الطرق ونظريات المستخدمة في توصيف المعلمات الطيفية لعناصر الأتربة النادرة حيث قمنا بإعطاء شرح تفصيلي حول جهاز مقياس طيف الامتصاص ومطياف الانبعاث الضوئي، كما تطرقنا إلى نظرية ماك كومبر (Mc–Cumber) التي نستطيع من خلالها حساب المقطع الفعال للانبعاث انطلاقا من الامتصاص كما أشرنا إلى العلاقات والقوانين التي تمكننا بتقدير الوسائط الطيفية لأيونات العناصر الترابية النادرة كـ المقطع الفعال للامتصاص والانبعاث، فترة الحياة الإشعاعية وكسب نطاق التردد.

وفي الفصل الأخير قمنا بعرض النتائج المحصل عليها من خلال حساب بعض المعلمات الطيفية لأيون الاربيوم المطعم في زجاج الانتيموان المعدل بأكسيد التنجستين، كما خلصنا إلى التأثير المباشر للشبكة الزجاجية على الخصائص الاشعاعية لأيون الاربيوم، وقمنا ايضا بمقارنة نتائج المعلمات الطيفية لزجاج SN(x)WE مع تلك الموجودة في دراسات سابقة، وخلصنا إلى أن الزجاج المدروس قد يكون مرشح واعد للمضخمات البصرية في نطاق اشعة تحت الحمراء والتطبيقات الليزرية.

# الملاحق

# ملحق

## قيم بعض الثوابت

| الثابت | الرمز | القيمة(نظام cgs) | الوحدة |
|---|---|---|---|
| سرعة الضوء في الخلاء | c | $2.99792458 \times 10^{10}$ | $cm.s^{-1}$ |
| شحنة الالكترون | e | $4.8032 \times 10^{-10}$ | $cm^{3/2}.g^{1/2}.s^{-1}$ |
| كتلة الالكترون | $m_e$ | $9.1094 \times 10^{-28}$ | $g$ |
| ثابت بلانك | $h$ | $6.6261 \times 10^{-27}$ | $g.cm^2.s^{-1}$ |
| ثابت بولتزمان | $K_B$ | $1.3807 \times 10^{-16}$ | $g.cm^2.s^{-1}.K^{-1}$ |
| ثابت جاذبية نيوتن | G | $6.6743 \times 10^{-8}$ | $cm^3.g^{-1}.s^{-2}$ |
| ثابت بلانك المخفض | $\hbar$ | $1.0546 \times 10^{-27}$ | $g.cm^2.s^{-1}$ |
| ثابت ستيفان–بولتزمان | σ | $5.6704 \times 10^{-5}$ | $g.s^{-3}.K^{-4}$ |
| كتلة البروتون | $m_p$ | $1.6726 \times 10^{-24}$ | $g$ |
| كتلة النترون | $m_n$ | $1.6749 \times 10^{-24}$ | $g$ |
| وحدة الكتلة الذرية | u | $1.6605 \times 10^{-24}$ | $g$ |

## ملخص :

تمت الدراسة حول إيجاد بعض المعلمات الطيفية لأيون الاربيوم $Er^{+3}$ المطعم في زجاج الانتيموان بنسبة تطعيم $0.25$ mol% مع زجاج ذو التركيب:

$$(79.75-x)\%Sb_2O_3-20\%Na_2O-x\%WO_3-0.25\%Er_2O_3$$

الدراسة أجريت بتحديد المعلمات الطيفية في منطقة تحت الحمراء القريبة N-IR خاصة بالانتقال الالكتروني لأيون الاربيوم $^4I_{15/2} \leftarrow {}^4I_{13/2}$، حيث تحصلنا على معامل الامتصاص، المقطع الفعال للامتصاص والانبعاث، وفترة الحياة الاشعاعية. وقد خلصنا إلى العينة SN0.2WE تمتلك مقطع فعال للانبعاث يصل إلى $0.92\times10^{-20}cm^2$، وكسب نطاق ترددي $508.73\times10^{-28}cm^3$. وهي قيم معتبرة أمام نتائج محصل عليها في مواد أخرى.



**الكلمات المفتاحية:** المعلمات الطيفية، عناصر الأتربة النادرة، الاربيوم، زجاج الانتيموان، التنجستين



## Summary :

The study was conducted on finding some spectral parameters of the erbium ion $Er^{+3}$ dotted in antimony glass at a rate of $0.25$ mol% doping with glass with the composition:

$$(79.75-x)\%Sb_2O_3-20\%Na_2O-x\%WO_3-0.25\%Er_2O_3$$

The study was conducted to determine the spectral parameters in the N-IR region related to the electronic transmission of the erbium ion $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, Where we get the absorption coefficient, Cross section of absorption and emission, and radiative life. We have concluded that the sample SN$0.2$WE has an effective emission cross section of $0.92\times10^{-20}cm^2$, and gain bandwidth $508.73\times10^{-28}cm^3$, These values are significant in front of the results obtained in other materials.



**Keywords** : Spectral Parameters، Rare Earth Elements، Erbium، Antimony glass، Tungsten