

محاسبه و آنالیز پارامترهای جاد-آفلت شیشه و شیشه-سرامیک‌های آلاییده به Nd^{3+}

هادی رحیمیان^۱, یوسف هاتفی^۲ و حسین مختاری^۱

^۱ یزد، دانشگاه یزد، دانشکده فیزیک، گروه فیزیک حالت جامد

^۲ تهران، بزرگراه شهید بابایی، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، گروه فیزیک

چکیده- شیشه‌های آلاییده به Nd^{3+} مطابق ترکیب $48.5P_2O_5-30CaCl_2-20NaCl-1.5Nd_2O_3$ به روش ذوب کوره‌ای ساخته شد. نمونه‌های شیشه-سرامیکی در برگیرنده نانو بلورهای $Ca(PO_3)_2$ به اندازه 60 nm با اصلاح حرارتی نمونه‌های اولیه تهیه شدند. طیف جذبی از نمونه‌ها در دمای اتاق و در بازه‌ی $200-1000$ نانومتر گرفته شد. قدرت نوسانگر تجربی از سطح نمودار طیف جذب بدست آمد. با استفاده از ضریب شکست نمونه‌ها و نظریه جاد-آفلت، پارامترهای شدت Ω_t ($t=2, 4, 6$) محاسبه شد. پارامترهای شدت برای شیشه و شیشه-سرامیک‌های آلاییده به Nd^{3+} مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

کلید واژه- نظریه جاد-آفلت، شیشه-سرامیک شفاف، طیف جذبی، عناصر خاکی کمیاب، نانوبلور، نانوساختار اپتیکی.

Calculation and analysis of Judd-Ofelt parameters for Nd^{3+} doped glass and glass-ceramic

H. Rahimian¹, Y. Hatefi², and H. Mokhtari¹

¹ Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

² Department of Physics, Imam Hussain University, Tehran, Iran

Abstract- Nd^{3+} doped glasses with chemical composition of $48.5P_2O_5-30CaCl_2-20NaCl-1.5Nd_2O_3$ were prepared by furnace melt method. Glass-ceramic samples, containing $Ca(PO_3)_2$ nano crystals with mean size 60 nm prepared from precursor samples. Absorption spectrum of Nd^{3+} doped samples were taken in the wavelength region $200-1000\text{nm}$ at room temperature. The experimental oscillator strengths were determined from the areas under the absorption bands. Intensity parameters Ω_t ($t=2, 4, 6$) were calculated by refractive index and Judd-Ofelt theory. Intensity parameters for Nd^{3+} doped glass and glass-ceramic were analyzed and investigated.

Keywords: Absorption spectra, Judd-Ofelt theory, Optical nano materials, Rare earth elements, transparent glass-ceramics

۱- مقدمه

نمونه و $OD(\tilde{\nu})$ چگالی اپتیکی به عنوان تابعی از فرکانس می‌باشد.

در نظریه جاد-آفلت، برای گذار از بسلای $\langle aJ | bJ' \rangle$ در یک فرکانس میانگین $\tilde{\nu}$ ، قدرت نوسانگر دو قطبی الکتریکی طبق رابطه^(۳) داده می‌شود.

$$f_{\text{calc}}(aJ, bJ') = \frac{8\pi^2 m \tilde{\nu}}{3(2J+1)n^2 h e^2} [\chi_{ED} S_{ED}(aJ, bJ')] \quad (3)$$

$$S_{ED}(aJ, bJ') = e^2 \sum_{i=2,4,6} \Omega_i \left| \left\langle 4f^N aJ \left| U^{(i)} \right| 4f^N bJ' \right\rangle \right|^2 \quad (4)$$

که h ثابت پلانک، $\chi_{ED} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ فاکتور تصحیح میدان، n ضریب شکست نمونه‌ها و Ω_i قدرت خطی دو قطبی الکتریکی می‌باشد. عناصر ماتریس کاهش‌یافته از عملگرهای تانسوری واحد در تقریب جفت شدگی میانی بدست می‌آیند که مستقل از محیط میزبان می‌باشند و Ω_i توسط کارnel^۲ و همکارانش محاسبه شده‌اند^[۱۲]. پارامترهای جاد-آفلت یا پارامتر شدت می‌باشد. این پارامترها با استفاده از روش برازش کمترین مربعات^۳ محاسبه می‌شوند. عبارت گذارهای دو قطبی مغناطیسی که برای یون Nd^{3+} قابل صرفنظر می‌باشد در این کار در نظر گرفته نشده است.

۲- آزمایش‌ها

ترکیب $48.5P_2O_5-30CaCl_2-20NaCl-1.5Nd_2O_3$ برای ساخت شیشه بکار رفته است. نمونه‌های شیشه و شیشه-سرامیکی به روش ذوب و اصلاح حرارتی تهیه شدند که روش کار با جزئیات بیشتر در مرجع^[۴, ۵] آمده است. نمونه شیشه-سرامیکی محتوی بلورهای $Ca(PO_3)_2$ به اندازه 60 nm تهیه می‌باشد. دو میله شیشه و شیشه-سرامیکی با ابعاد $3\times 1\times 1\text{ cm}^3$ تهیه شد. طیف جذب و عبوری هر دو نمونه مطابق شکل ۱ در بازه $200-1000$ نانومتر با دستگاه فتو-اسپکترومتر از شرکت پرکین الم^۴ در دمای اتاق گرفته شد. ضریب شکست نمونه‌ها به روش اپتیکی با برش آنها در ابعاد برهی کوچک محاسبه شد.

بررسی خواص اپتیکی عناصر خاکی کمیاب در میزبان‌های مختلف به علت کاربرد گسترده‌ی آن‌ها، مورد توجه قرار گرفته است. از مهمترین این کاربردها می‌توان به لیزرهای حالت جامد، تقویت کننده‌های فیبر نوری، مبدل‌های فرکانسی و میکرو لیزرهای اشاره کرد^[۶-۱].

در بین یون‌های خاکی کمیاب متنوع، یون نئودیمیوم، به دلیل ویژگی‌های اسپکتروسکوپی متنوع، در ترکیبات مختلف به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد^[۷]. نظریه جاد-آفلت شدت گذارهای لانتانیدی در جامدات و محلول‌ها را توصیف می‌کند و مناسب‌ترین نظریه برای مشخصه‌یابی شدت گذارهای دوقطبی الکتریکی بین حالت‌های $4f$ یون‌های لانتانیدی می‌باشد. به طوریکه احتمالات جذب و گسیل برای ترکیبات یون-ماتریس به صورت تابعی از مجموع سه پارامتر داده می‌شود که این پارامترها به عنوان پارامترهای جاد-آفلت یا شدت Ω_i شناخته می‌شوند. این پارامترها به محیط میزبان یون خاکی کمیاب بستگی دارند و با اندازه‌گیری طیف جذبی و تعیین ضریب شکست نمونه میزبان، قابل محاسبه هستند. پارامترهای جاد-آفلت برای بررسی‌های ساختار موضعی، پیوند و اثر لیگاند روی یون‌های خاکی کمیاب مهم هستند^[۱, ۸, ۹]. از این پارامترها، خواص اپتیکی مهمی از قبیل احتمال گذار تابشی برای گسیل‌های خودبخودی، طول عمر تابش حالت برانگیخته و نسبت شاخه‌شدنگی را می‌توان تخمین زد^[۱۰, ۱۱].

اندازه‌گیری تجربی شدت گذار یون خاکی کمیاب، سطح زیر نمودار قله جذب می‌باشد که به احتمال گذار، از طریق کمیت بدون بعد قدرت نوسانگر^۱ مرتبط می‌شود. قدرت نوسانگر تجربی با استفاده از رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (1)$$

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = 2303 OD(\tilde{\nu}) / d \quad (2)$$

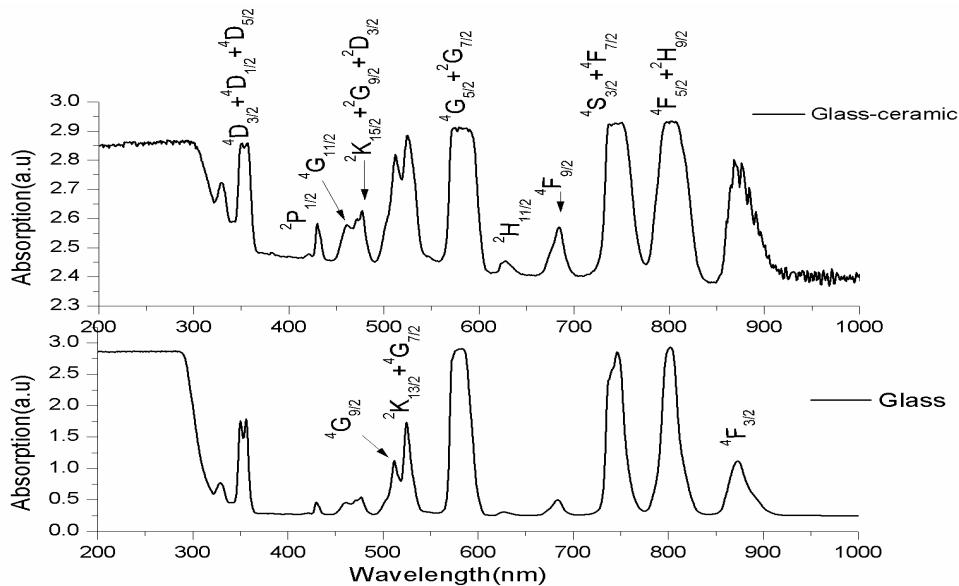
که m و e به ترتیب جرم و بار الکترون، c سرعت نور، N تعداد یون جذب‌کننده در واحد حجم، d ضخامت

² Carnall et al.

³ Least Squares Fitting

⁴ Perkin Elmer

¹ Oscillator strength



شکل ۱: طیف جذبی نمونه شیشه و شیشه-سرامیکی آلاییده به Nd^{3+} در دماه اتاق، همه گذارها از تراز $I_{9/2}^4$ می‌باشد و گذار مربوط به هر قله بر روی آن مشخص شده است.

در رابطه بالا N_{par} تعداد پارامترهای محاسبه شده و N_{trans} تعداد قدرت‌های نوسانگر محاسبه شده، می‌باشد. پارامتر Ω_2 به دو مشخصه عدم تقارن و پیوندهای کووالانسی یون لانتانید حساس می‌باشد. پارامتر Ω_4 به استحکام و ویژگی‌های بلند برد از قبیل جسبندگی بستگی دارد و پارامتر Ω_6 تحت تاثیر دو پارامتر دیگر تغییر می‌کند [۷, ۸, ۱۳].

همانطور که در جدول ۱ دیده می‌شود پارامترهای شدت برای شیشه-سرامیک‌های آلاییده به Nd^{3+} بزرگتر از شیشه می‌باشد. تغییرات Ω_2 و Ω_4 در هردو نمونه مشابه است ($\Omega_2 < \Omega_4 < \Omega_6$). برای شیشه‌های فسفاتی پارامترهای شدت بزرگ می‌باشد [۸, ۱۳] که در اینجا نیز این را نشان می‌دهد.

۲- نتیجه‌گیری

طیف نمونه‌های جذبی شیشه و شیشه سرامیکی با ترکیب $48.5P_2O_5-30CaCl_2-1.5Nd_2O_3$ در طول موج‌های گذار یون لانتانید Nd^{3+} کاملاً مشابه یکدیگر هستند و تنها در شدت قله‌ها با هم تفاوت دارند. قدرت نوسانگر برای نمونه شیشه-سرامیک بزرگتر از نمونه شیشه بدست آورده شده است و به همین صورت پارامترهای شدت برای شیشه-سرامیک‌ها بزرگتر از شیشه می‌باشد.

۱-۲- تحلیل داده‌ها

ارزیابی اثر لیگاند روی یون Nd^{3+} در محیط شیشه و تغییرات آن بعد از تبلور در شیشه-سرامیک بوسیله‌ی اندازه‌گیری طیف جذبی انجام شده است. طیف جذبی برای شیشه و شیشه-سرامیک آلاییده به Nd^{3+} در شکل ۱ نشان داده شده است. نوارهای جذبی برای هر دو نمونه شیشه و شیشه-سرامیک آلاییده به Nd^{3+} تقریباً مشابه است و تنها شدت‌های آن‌ها با هم متفاوت می‌باشند. همه گذارها از حالت پایه $I_{9/2}^4$ به حالت‌های برانگیخته مختلف صورت گرفته است. این حالت‌های برانگیخته برای هر گذار در شکل ۱ مشخص شده است.

قدرت نوسانگر تجربی (f_{exp}) و مطابق با رابطه جاد-آفلت، قدرت نوسانگر محاسبه شده (f_{calc}) برای شیشه و شیشه-سرامیک آلاییده به Nd^{3+} در جدول شماره ۱ آورده شده است. به منظور ارزیابی اعتبار پارامتر شدت، جذر میانگین مربعات (rms ^۵) بین مقادیر تجربی و محاسباتی با استفاده از رابطه‌ی ۵ در جدول ۱ آمده که در مقایسه با مقادیر محاسبه شده و تجربی کوچک می‌باشد، که اعتبار نظریه جاد-آفلت را تایید می‌کند.

$$\delta_{rms} = \left[\frac{\sum (f_{cal} - f_{med})^2}{N_{par} - N_{trans}} \right]^{1/2} \quad (5)$$

^۵ Root mean square

جدول شماره ۱: قدرت‌های نوسانگر تجربی و محاسبه شده از گذارهای جذبی یون Nd^{3+} در شیشه و شیشه-سرامیک‌های فسفوکلرایدی. پارامترهای شدت Ω_t ($\times 10^{-6} \text{ rms}$) و مقادیر ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$) Ω_i همچنین داده شده است.

تراز برانگیخته ($S', L')J'$	طول موج (nm) قله	نمونه-G ₃₊		نمونه-GC	
		$f_{\text{exp}} (10^{-6} \text{ cm}^2)$	$f_{\text{calc}} (10^{-6} \text{ cm}^2)$	$f_{\text{exp}} (10^{-6} \text{ cm}^2)$	$f_{\text{calc}} (10^{-6} \text{ cm}^2)$
$^4F_{3/2}$	873	6.65	1.22	36.13	12.74
$^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$	802	17.65	19.10	48.48	35.64
$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$	764	18.65	18.03	57.79	34.21
$^7F_{9/2}$	684	4.19	1.47	48.21	27.74
$^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	583	35.99	36.19	83.90	82.60
$^2K_{13/2}, ^4G_{9/2}, ^4G_{7/2}$	525	18.73	15.22	1.28	2.82
$^2P_{1/2}$	430	3.485	1.94	3.83	3.38
δ_{rms}		3.84		28.54	
Ω_2		4.42		15.13	
Ω_4		15.23		26.37	
Ω_6		12.62		24.04	

- radiative decay rates of Er^{3+} in fluoride phosphate and phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. ۱۹۹۸, (۳۰۹۲-۰۰۲۲)۲۴, p. 13.
- [9]. Oomen, E. and A.-M.A. Van Dongen, *Europium (III) in oxide glasses: dependence of the emission spectrum upon glass composition*. Journal of non-crystalline solids, 1989. **111**(2): p. 205-213.
- [10]. R.T. Génova , I.R.M.I., U.R. Rodríguez-Mendoza , F. Lahoz , and P.N. A.D. Lozano-Gorrín , J. González-Platas , V. Lavín, *Optical intensities of Pr^{3+} ions in transparent oxyfluoride glass and glass-ceramic. Applications of the standard and modified Judd-Olfelt theories*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **380**(0925-8388): p. 6.
- [11]. B. T. Huy, M.-H.S., Jae-Min Lim and Yong-Il Lee, *Application of the Judd – Olfelt Theory to Dy³⁺-Doped Fluoroborate/Sulphate Glasses*. Journal of the Korean Physical Society, 2011. **59**: p. 8.
- [12]. Choi, J.H ,et al. *Spectral properties of Nd^{3+} ion in new fluorophosphates glasses: Judd-Olfelt intensity parameters*. in *High-Power Lasers and Applications*. 2003. International Society for Optics and Photonics.
- [13]. Izumitani, T., H. Toratani, and H. Kuroda, *Radiative and nonradiative properties of neodymium doped silicate and phosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **47**(1): p. 87-99.

سپاسگزاری

از همکاری مرکز تحقیقات فیزیک دانشگاه جامع امام حسین(ع) صمیمانه تشکر می‌کنیم. که اینکار با پشتیبانی این مرکز انجام شد.

مراجع

- J.H. Choi, A.M., Ashot Margaryan, F.G. Shi, *Judd-Olfelt analysis of spectroscopic properties of Nd³⁺-doped novel fluorophosphate glass*. Journal of Luminescence, 2005. **114**: p. 167.
- I. Jlassi , H.E., M.Ferid , C.Barthou *Judd-Olfelt analysis and improvement of thermal and optical properties of tellurite glasses by adding P₂O₅*. Journal of Luminescence, 2010. **130**(0022-2313): p. 8.
- Yu, Y., et al., *A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence*. Journal of non-crystalline solids, 2007. **353**(4 :(p. 405-409.
- Hatefi, Y., et al., *Ultraviolet to visible frequency-conversion properties of rare earths doped glass ceramics*. Journal of Rare Earths, 2011. **29**(5): p. 484-488.
- Hatefi, Y., et al., *Frequency-conversion properties of Eu³⁺ doped chlorophosphate glass ceramics containing CaCl₂ nanocrystals*. Journal of Luminescence, 2011. **131**(1): p. 114-118.
- A.S. Gouveia-Neto , E.B.d.C., L.A. Buenob, S.J.L. Ribeiro, *Upconversion luminescence in transparent glass ceramics containing -PbF₂ nanocrystals doped with erbium*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **375**(0925-8388): p. 5.
- G.N. Hemantha Kumar, J.L.R., K. Ravindra Prasad, Y.C. Ratnakaram, *Fluorescence and Judd–Olfelt analysis of Nd³⁺ doped P₂O₅-Na₂O-K₂O glass*. Journal of Alloys and Compounds, 20 : (۸۳۸۸-۰۹۵)۴۰ . ,^۴p. 5.
- H. Ebendorff-Heidepriem, D.E., M. Bettinelli, A. Speghini, *Effect of glass composition on Judd-Olfelt parameters and*