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- شیشه های آلاییده به Nd^{3+} مطابق ترکیب $48.5P_2O_5$-$30CaCl_2$-$20NaCl$-$1.5Nd_2O_3$ به روش ذوب کوره‌ای ساخته شد. نمونه های شیشه-سرامیکی دربرگیرنده نانو بلورهای $Ca(PO_3)_2$ به اندازه ۶۰ nm با اصلاح حرارتی نمونه های اولیه تهیه شدند. طیف جذبی از نمونه‌ها در دمای اتاق و در بازه‌ی ۲۰۰-۱۰۰۰ 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-سرامیک الاییده 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. Rahimian[1], Y. Hatefi [2], and H. Mokhtari [1]

[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 200-1000nm 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 Nd3+ doped glass and glass-ceramic were analyzed and investigated.

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

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08]

۱- مقدمه

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

در بین یون‌های خاکی کمیاب متنوع، یون نئودیمیوم، به دلیل ویژگی‌های اسپکتروسکوپی متنوع، در ترکیبات مختلف به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرد [۷].

نظریه جاد-آفلت شدت گذارهای لانتانیدی در جامدات و محلول‌ها را توصیف می کند 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 می شود که این پارامترها به عنوان پارامترهای جاد-آفلت یا شدت Ω_t 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 خاکی‌کمیاب 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 شاخه‌شدگی را می توان تخمین زد[۱, ۱۰, ۱۱].

اندازه گیری تجربی شدت گذار یون خاکی کمیاب، سطح زیر نمودار قله جذب می باشد که به احتمال گذار، از طریق کمیت بدون بعد قدرت نوسانگر[1] مرتبط می‌شود. قدرت نوسانگر تجربی با استفاده ار رابطه (۱) محاسبه می شود:

$$f_{\exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N}\int \varepsilon(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} \qquad (۱)$$

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = 2303OD(\tilde{\nu})/d \qquad (۲)$$

که m و e به ترتیب جرم و بار الکترون، c سرعت نور، N تعداد یون جذب‌کننده در واحد حجم، d ضخامت نمونه و $OD(\tilde{\nu})$ چگالی اپتیکی به عنوان تابعی از فرکانس می‌باشد.

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

$$f_{calc}(aJ,bJ') = \frac{8\pi^2 m\tilde{\nu}}{3(2J+1)n^2 he^2}[\chi_{ED}S_{ED}(aJ,bJ')] \qquad (۳)$$

$$S_{ED}(aJ,bJ') = e^2\sum_{t=2,4,6}\Omega_t\left|\left\langle 4f^N aJ\left\|U^{(t)}\right\|4f^N bJ'\right\rangle\right|^2 \qquad (۴)$$

که h ثابت پلانک، $\chi_{ED} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ فاکتور تصحیح میدان، n ضریب شکست نمونه‌ها و S_{ED} 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 توسط کارنل[۲] و همکارانش محاسبه شده‌اند[۱۲]. Ω_t 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. نمونه های 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 اندازه‌ی ۶۰nm تهیه می باشد. دو میله شیشه و شیشه-سرامیکی با ابعاد ۱×۱×۵ cm^3 تهیه شد. طیف جذب و عبوری هر دو نمونه مطابق شکل ۱ در بازه ۲۰۰-۱۰۰۰ نانومتر با دستگاه فوتو- اسپکترومتر از شرکت پرکین المر[۴] در دمای اتاق گرفته شد. ضریب شکست نمونه‌ها به روش اپتیکی با برش آنها در ابعاد بره‌ی کوچک محاسبه شد.

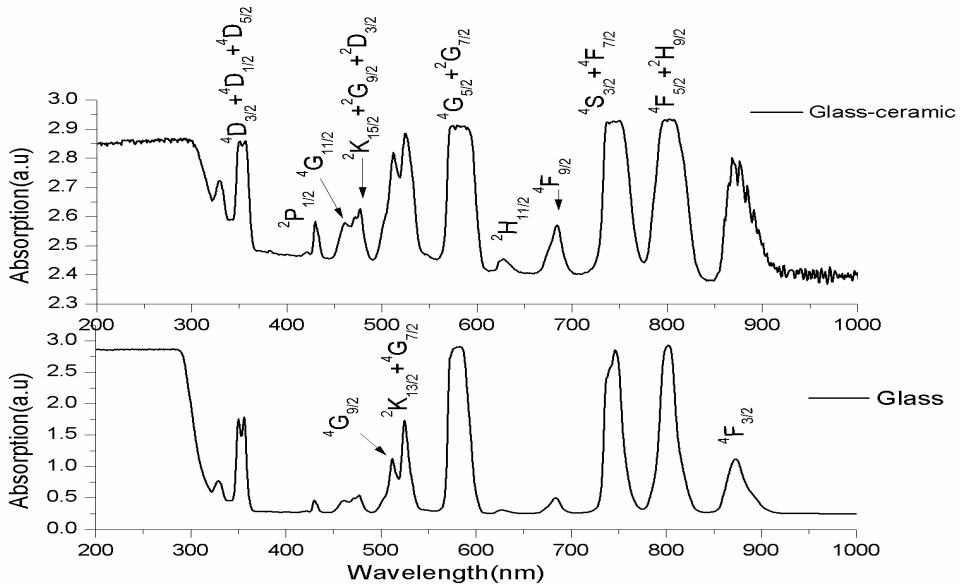
[1] Oscillator strength

[2] Carnall et al.

[3] Least Squares Fitting

[4] Perkin Elmer

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08]



شکل ۱: طیف جذبی نمونه شیشه و شیشه-سرامیکی آلاییده به Nd^{3+} در بازه ۲۰۰ nm-۱۰۰۰ در دمای اتاق، همه گذارها از تراز $^4I_{9/2}$ می‌باشد و گذار مربوط به هر قله بر روی آن مشخص شده است.

۲-۱- 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+} تقریبا مشابه است و تنها شدت‌های آن‌ها با هم متفاوت می‌باشند. همه گذارها از حالت پایه $^4I_{9/2}$ 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 شماره۱ آورده شده است. به منظور ارزیابی اعتبار پارامتر شدت، جذر میانگین مربعات(rms)[5] 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.

$$\delta_{rms} = \left[\frac{\sum (f_{cal} - f_{med})^2}{N_{par} - N_{trans}} \right]^{1/2} \qquad (۵)$$

در رابطه بالا N_{par} تعداد پارامترهای محاسبه شده و N_{trans} تعداد قدرت های نوسانگر محاسبه شده، می‌باشد. پارامتر Ω_2 به دو مشخصه عدم تقارن و پیوندهای کووالانسی یون لانتانید حساس می‌باشد. پارامتر Ω_6 به استحکام و ویژگی‌های بلند برد از قبیل جسبندگی بستگی دارد و پارامتر Ω_4 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، Ω_4 و Ω_6 در هردو نمونه مشابه است($\Omega_2<\Omega_6<\Omega_4$). برای شیشه‌های فسفاتی پارامترهای شدت بزرگ می‌باشد[۸, ۱۳] که در اینجا نیز این را نشان می‌دهد.

۲- نتیجه‌گیری

طیف نمونه های جذبی شیشه و شیشه سرامیکی با ترکیب $48.5P_2O_5$-$30CaCl_2$-$20NaCl$-$1.5Nd_2O_3$ در طول‌موج‌های گذار یون لانتانید Nd^{3+} کاملا 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-سرامیک ها بزرگتر از شیشه می‌باشد.

[5] Root mean square

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08]

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 ($\times10^{-20}$ cm^2) و مقادیر rms ($\times10^{-6}$) همچنین داده شده است.

تراز برانگیخته $(S',L')J'$	طول موج قله(nm)	نمونهNd^{3+}-G		نمونه Nd^{3+}-GC	
		$f_{exp}(10^{-6}cm^2)$	$f_{calc}(10^{-6}cm^2)$	$f_{exp}(10^{-6}cm^2)$	$f_{calc}(10^{-6}cm^2)$
$^4F_{3/2}$	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	

سپاسگزاری

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

مراجع

[1]. J.H. Choi, A.M., Ashot Margaryan, F.G. Shi, *Judd–Ofelt analysis of spectroscopic properties of Nd^{3+}-doped novel fluorophosphate glass.* Journal of Luminescence, 2005. **114**: p. 167.

[2]. I. Jlassi , H.E., M.Ferid , C.Barthou *Judd–Ofelt analysisandimprovementofthermalandopticalpropertiesof tellurite glassesbyaddingP2O5.* Journal of Luminescence, 2010. **130**(0022-2313): p. 8.

[3]. Yu, Y., et al., *A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence.* Journal of non-crystalline solids, 2007. **353**(4 :(p. 405-409.

[4]. 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.

[5]. Hatefi, Y., et al., *Frequency-conversion properties of Eu^{3+} doped chlorophosphate glass ceramics containing CaCl2 nanocrystals.* Journal of Luminescence, 2011. **131**(1): p. 114-118.

[6]. 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.

[7]. G.N. Hemantha Kumar, J.L.R., K. Ravindra Prasad, Y.C. Ratnakaram, *Fluorescence and Judd–Ofelt analysis of Nd^{3+} doped P2O5–Na2O–K2O glass.* Journal of Alloys and Compounds, 20 :(۸۳۸۸-۰۹۲۵)۴۸۰ .۰۹p. 5.

[8]. H. Ebendorff-Heidepriem, D.E., M. Bettinelli, A. Speghini, *Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er^{3+} in fluoride phosphate and phosphate glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids .۱۹۹۸ , :(۳۰۹۳-۰۰۲۲)۲۴۰p. 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.ı., U.R. Rodr´ıguez-Mendoza , F. Lahoz , and P.N. A.D. Lozano-Gorr´ın , J. González-Platas , V. Lav´ın, *Optical intensities of Pr^{3+} ions in transparent oxyfluoride glass and glass–ceramic. Applications of the standard and modified Judd–Ofelt theories.* Journal of Alloys and Compounds, 2004. **380**(0925-8388): p. 6.

[11]. B. T. Huy, M.-H.S., Jae-Min Lim and Yong-Ill Lee, *Application of the Judd – Ofelt 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-Ofelt 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 neodimium doped silicate and phosphate glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **47**(1): p. 87-99.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08]