



محاسبه و آنالیز پارامترهای جاد-آفلت شیشه و شیشه-سرامیک‌های آلائیده 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 آلائیده 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 دربرگیرنده 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 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 آلائیده 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

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

در بین یون های خاکی کمیاب متنوع، یون نئودیمیم، به دلیل ویژگی های اسپکتروسکوپی متنوع، در ترکیبات مختلف به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرد [۷].

نظریه جاد-آفلت شدت گذارهای لانتانیدی در جامدات و محلول ها را توصیف می کند و مناسب ترین نظریه برای مشخصه یابی شدت گذارهای دوقطبی الکتریکی بین حالت های 4f یون های لانتانیدی می باشد. 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 می شوند. این پارامترها به محیط میزبان یون خاکی کمیاب بستگی دارند و با اندازه گیری طیف جذبی و تعیین ضریب شکست نمونه میزبان، قابل محاسبه هستند. پارامترهای جاد-آفلت برای بررسی های ساختار موضعی، پیوند و اثر لیگاند روی یون های خاکی کمیاب مهم هستند [۸، ۹]. از این پارامترها، خواص اپتیکی مهمی از قبیل احتمال گذار تابشی برای گسیل های خودبخودی، طول عمر تابش حالت برانگیخته و نسبت شاخه شدگی را می توان تخمین زد [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^۱ مرتبط می شود. قدرت نوسانگر تجربی با استفاده از رابطه (۱) محاسبه می شود:

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

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

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

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

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

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

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

که h ثابت پلانک، $\chi_{ED} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ فاکتور تصحیح

میدان، n ضریب شکست نمونه ها و S_{ED} قدرت خطی دو قطبی الکتریکی می باشد. عناصر ماتریس کاهش یافته از عملگرهای تانسوری واحد در تقریب جفت شدگی میانی بدست می آیند که مستقل از محیط میزبان می باشند و توسط کارنل^۲ و همکارانش محاسبه شده اند [۱۲]. Ω_t پارامترهای جاد-آفلت یا پارامتر شدت می باشد. این پارامترها با استفاده از روش برازش کمترین مربعات^۳ محاسبه می شوند. عبارت گذارهای دو قطبی مغناطیسی که برای یون Nd^{3+} قابل صرف نظر می باشد در این کار در نظر گرفته نشده است.

۲- آزمایش ها

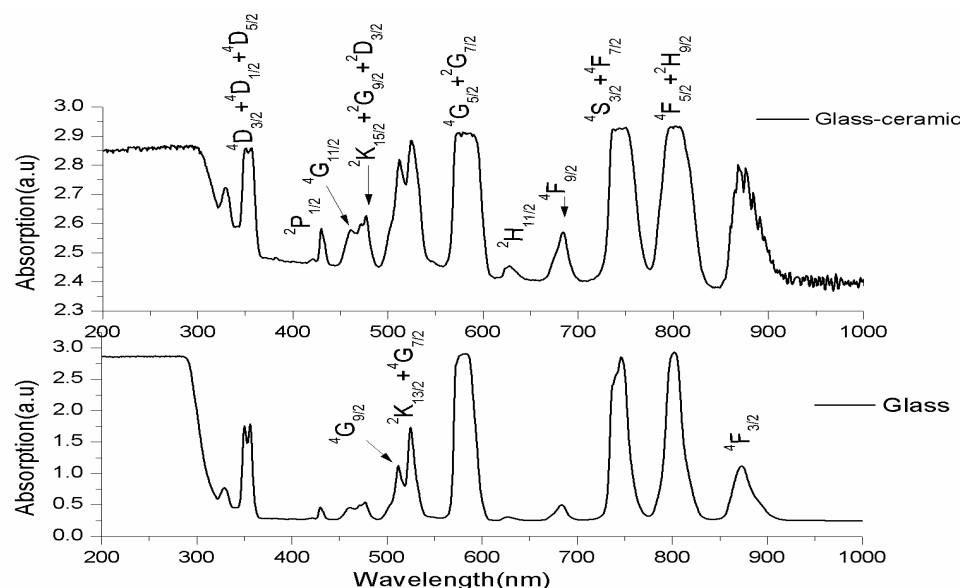
ترکیب $48.5\text{P}_2\text{O}_5-30\text{CaCl}_2-20\text{NaCl}-1.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ برای ساخت شیشه بکار رفته است. نمونه های شیشه و شیشه-سرامیکی به روش ذوب و اصلاح حرارتی تهیه شدند که روش کار با جزئیات بیشتر در مرجع [۴، ۵] آمده است. نمونه شیشه-سرامیکی محتوی بلورهای $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ به اندازه 60nm تهیه می باشد. دو میله شیشه و شیشه-سرامیکی با ابعاد $5 \times 1 \times 1\text{ cm}^3$ تهیه شد. طیف جذب و عبوری هر دو نمونه مطابق شکل ۱ در بازه $200-1000$ نانومتر با دستگاه فوتو-اسپکترومتر از شرکت پرکین المر^۴ در دمای اتاق گرفته شد. ضریب شکست نمونه ها به روش اپتیکی با برش آنها در ابعاد بره ای کوچک محاسبه شد.

² Carnall et al.

³ Least Squares Fitting

⁴ Perkin Elmer

¹ Oscillator strength



شکل ۱: طیف جذبی نمونه شیشه و شیشه-سرامیکی آلاینده به Nd^{3+} در بازه ۲۰۰-۱۰۰۰ nm 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

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 جسیبندگی 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 آلاینده به Nd^{3+} بزرگتر از شیشه می‌باشد. تغییرات Ω_2 ، Ω_4 و Ω_6 در هر دو 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 نمونه های جذبی شیشه و شیشه سرامیکی با ترکیب $48.5\text{P}_2\text{O}_5-30\text{CaCl}_2-20\text{NaCl}-1.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ 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-سرامیک ها بزرگتر از شیشه می‌باشد.

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 آلاینده به Nd^{3+} در شکل ۱ نشان داده شده است. نوارهای جذبی برای هر دو نمونه شیشه و شیشه-سرامیک آلاینده به Nd^{3+} تقریباً 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 آلاینده به Nd^{3+} در جدول شماره ۱ آورده شده است. به منظور ارزیابی اعتبار پارامتر شدت، جذر میانگین مربعات (rms) 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.

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

⁵ Root mean square

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

تراز برانگیخته ($S', L' J'$)	طول موج (nm) قله	نمونه Nd^{3+} -G		نمونه Nd^{3+} -GC	
		$f_{\text{exp}} (10^{-6} \text{ cm}^2)$	$f_{\text{calc}} (10^{-6} \text{ cm}^2)$	$f_{\text{exp}} (10^{-6} \text{ cm}^2)$	$f_{\text{calc}} (10^{-6} \text{ cm}^2)$
$^4\text{F}_{3/2}$	873	6.65	1.22	36.13	12.74
$^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}$	802	17.65	19.10	48.48	35.64
$^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{S}_{3/2}$	764	18.65	18.03	57.79	34.21
$^7\text{F}_{9/2}$	684	4.19	1.47	48.21	27.74
$^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$	583	35.99	36.19	83.90	82.60
$^2\text{K}_{13/2}, ^4\text{G}_{9/2}, ^4\text{G}_{7/2}$	525	18.73	15.22	1.28	2.82
$^2\text{P}_{1/2}$	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, ۲۴۰(۳۰۹۳-۰۰۲۲): 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.1., U.R. Rodríguez-Mendoza, F. Lahoz, and P.N. A.D. Lozano-Gorrin, 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-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 Dy^{3+} -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 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

- [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 analysis and improvement of thermal and optical properties of tellurite glasses by adding P_2O_5* . 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 CaCl_2 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 - PbF_2 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 P_2O_5 - Na_2O - K_2O glass*. Journal of Alloys and Compounds, 20۰۹(۸۳۸۸-۰۹۲۵): p. 5.
- [8]. H. Ebendorff-Heidepriem, D.E., M. Bettinelli, A. Speghini, *Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and*