



## خواص اپتیکی شیشه و شیشه سرامیک نانوساختار $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-CaO-CaF}_2$

الهام صمدبین، پروین علیزاده، رضا پور صالحی

بخش مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

e.samadbin77@yahoo.com

**چکیده:** در این پژوهش اثر یون آلاینده  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  بر خواص اپتیکی، حرارتی و ساختاری شیشه با ترکیب  $53\% \text{SiO}_2\text{-}17\text{Na}_2\text{O-}17\text{CaO-}13\text{CaF}_2$  مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین با انجام عملیات حرارتی دو مرحله‌ای در دمای جوانه‌زنی و رشد فاز بلورین نانومتر در شیشه بدون آلاینده و آلاینده شده با  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  متبلور گردید. حضور بلورهای نانومتری منجر به تغییر خواص اپتیکی شیشه، کاهش انرژی نوار منوعه و انرژی Urbach در شیشه‌ها شده است. نوع فاز متبلور شده و اندازه آن در نمونه‌های شیشه متبلور شده با استفاده از الگوی XRD تعیین شد که نشان دهنده متبلور نانوبلور در زمینه شیشه‌ها است. اثر یون آلاینده و فاز بلورین بر خواص اپتیکی نظیر انرژی نوار منوعه، انرژی Urbach با استفاده از طیف مرئی-فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. این تغییرات مربوط به تغییر سطوح الکترونی و تغییر در نوع اتصالات اکسیژن ساز در شبکه شیشه می‌باشد.

**کلید واژه:** شیشه سرامیک، یون آلاینده، نانوبلور، خواص اپتیکی.

### ۱- مقدمه

یون‌های آلاینده خاک نادر و فلزات واسطه به منظور ایجاد شیشه‌های با خاصیت فوتونیکی به سیستم‌های مختلف شیشه‌ای افزوده می‌شوند و با توجه به قدرت میدان لیگاندی تراز  $d$  یا  $f$  در این یون‌ها خواص ویژه نورتابی<sup>۱</sup> و اپتیکی در شیشه ایجاد خواهد شد. اگرچه یون‌های خاک نادر به طور وسیعی به عنوان مراکز فعل نوری در شیشه‌ها کاربرد دارند اما در سال‌های اخیر یون‌های فلزات واسطه به دلیل نوار نشری وسیع، قیمت پایین و بازده اپتیکی بالا بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲و۳].

تلور کنترل شده در شیشه‌ای که از جوانه‌های فاز بلورین اشباع شده امکان تولید شیشه سرامیک شفاف را می‌دهد. حضور بلورهای نانومتری همراه با یون‌های آلاینده باعث تغییر سطوح الکترونی باعث تغییر در خواص اپتیکی شیشه‌ها می‌شوند. این خواص با توجه به اندازه، نوع و درصد فاز بلورین و میزان اتحال یون آلاینده در فاز بلورین تغییر خواهد کرد و کاربرد این مواد را در قطعات اپتوالکترونیکی نظیر لیزرها و مبدل‌های فرکانسی را فراهم نموده است [۳].

شیشه و شیشه سرامیک‌های آلاینده شده به یون کروم در لیزرهای حالت جامد و جمع کننده‌های لومینسانس خورشیدی کاربرد

<sup>1</sup> Luminescence

وسيعی دارند. یون کروم علاوه بر خاصیت نورتابی، عامل جوانهزای فاز بلورین در اغلب ترکیبات شیشه‌ای است و به شکل گیری فاز بلورین در زمینه شیشه کمک می‌کند [۴]. در این پژوهش خواص حرارتی، اپتیکی شیشه و شیشه سرامیک نانوساختار بدون یون آلاینده و آلاییده شده با یک درصد وزنی  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  بررسی شده است. هم‌چنین به منظور تعیین اثر یون آلاینده کروم بر اتصالات سیلیکاتی و خواص اپتیکی شیشه طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ شیشه، انرژی نوار ممنوعه، انرژی Urbach (بیان کننده میزان نظم موجود در ماده آمورف می‌باشد) و طیف جذب نمونه‌های شیشه و شیشه سرامیک مورد توجه و بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش انجام آزمایش

دو نمونه شیشه با ترکیب  $53\% \text{SiO}_2-17\text{Na}_2\text{O}-17\text{CaO}-13\text{CaF}_2$  بدون یون آلاینده و آلاییده شده با یک درصد وزنی  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  با روش ذوب تهیه شدند. به منظور ایجاد ترکیب یکنواخت از بج شیشه، هر یک از ترکیبات شیشه در آسیاب به مدت ۳۰ دقیقه کاملاً اختلاط و همگن شدندو سپس در کوره الکتریکی با اتمسفر هوا در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۳۰ دقیقه ذوب شدند و مذاب حاصل از هریک ترکیبات در قالب از جنس استیل ریخته‌گری شدند. سپس هریک از شیشه‌ها به منظور خروج تشنهای موجود در شیشه در دمای انتقال شیشه ( $T_g$ ) به مدت ۲ ساعت آنیل و سپس به آرامی تا دمای اتاق سرد شدند. به منظور تبلور فاز بلورین، شیشه‌های آنیل شده در ابعاد  $20 \times 15 \times 1/5\text{mm}^3$  برش داده شدند و هر یک ابتدا به مدت ۴ ساعت در دمای جوانه زنی و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای رشد  $80^{\circ}\text{C}$  عملیات حرارتی شدند.

جهت تعیین دمای تبلور و دمای انتقال شیشه از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (PERKIN Elmer DTA/TG) با ماده مرجع آلمینا استفاده گردید. نمونه‌های شیشه به وزن ۱ گرم با سرعت گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  از دمای اتاق تا دمای  $900^{\circ}\text{C}$  در بوتهای پلاتینی و در اتمسفر هوا حرارت داده شدند. به منظور شناسایی فازهای متبلور شده و تعیین اندازه آن‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD، Philips-Xpert) با پرتو Co-K $\alpha$  استفاده شد. به منظور بررسی طیف جذب نمونه‌های شیشه و شیشه سرامیک، دو سطح موازی نمونه‌ها با ابعاد  $20 \times 15 \times 1/5\text{mm}^3$  تا آینه‌ای شدن سطوح صیقلی شدند و با دستگاه UV-VIS (Nexus Nicolet 670) در محدوده ۱۹۰-۱۱۰۰ nm منحنی جذب اندازه‌گیری شد.

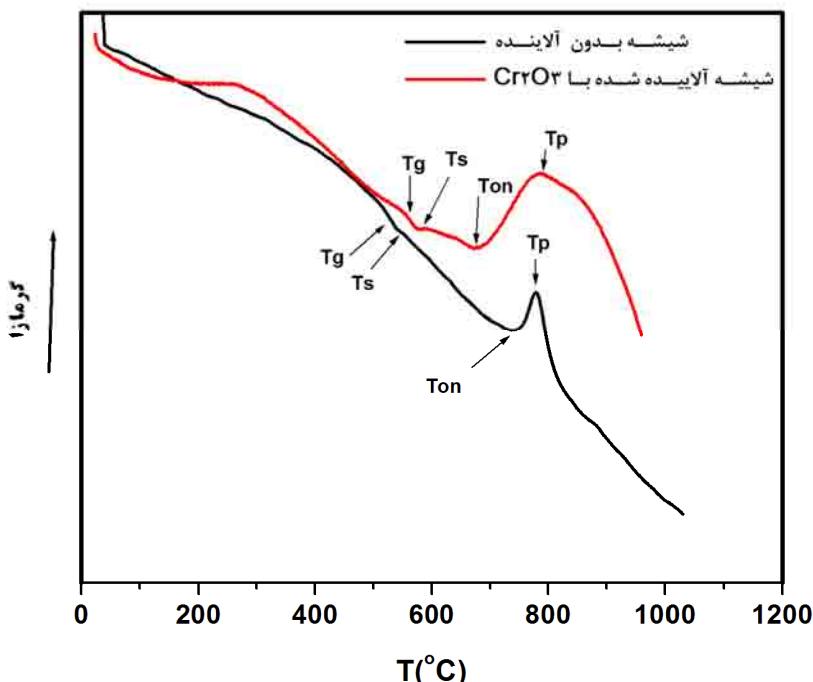
## ۳- نتایج و بحث

### ۱-۳- بررسی خواص حرارتی

گرمانگاشت حرارتی DTA شیشه‌های بدون آلاینده و آلاییده شده با کروم با سرعت گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در شکل ۱ نشان داده شده است. در این شکل دماهای شیشه‌ای شدن، نرم شوندگی، شروع تبلور و بیشینه تبلور در هریک از شیشه‌ها به ترتیب با  $T_g$ ,  $T_{\text{Ton}}$  و  $T_{\text{Tp}}$  نشان داده شده است. وجود اولین بیشینه گرمایش با شدت ضعیف نشان‌دهنده دمای شیشه‌ای شدن (Tg) است.

تمایل شیشه‌ها برای ایجاد فاز بلورین با پارامتر پایداری حرارتی بیان می‌شود. شیشه‌های مختلف پایداری متفاوتی در برابر تبلور

دارند. جدایش فاز و ناهمگنی در ترکیب و ساختار شیشه امکان تبلور را افزایش و پایداری حرارتی شیشه را کاهش می‌دهد. پارامترهای مختلفی برای تعیین پایداری حرارتی وجود دارد نظریه دمای اولیه تبلور ( $T_{on}$ ), دمای بیشینه تبلور ( $T_p$ ), دمای شیشه‌ای شدن ( $T_g$ ) است و ساده ترین تعریف از پایداری حرارتی  $\Delta T = T_{on} - T_g$  بیان شده است. هرچه این پارامتر بیشتر باشد شیشه پایداری حرارتی بهتری دارد[۵]. در این پژوهش با توجه به نتایج DTA مقدار  $\Delta T$  به ترتیب در شیشه‌های آلاییده شده با کروم و شیشه بدون آلاینده به ترتیب برابر با:  $125^{\circ}\text{C}$  و  $220^{\circ}\text{C}$  است. مقدار کمتر  $\Delta T$  در شیشه آلاییده شده با کروم بیانگر تبلور راحت‌تر در این شیشه است.



شکل ۱- منحنی‌های گرمانگاشت DTA شیشه بدون آلاینده و آلاییده با  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

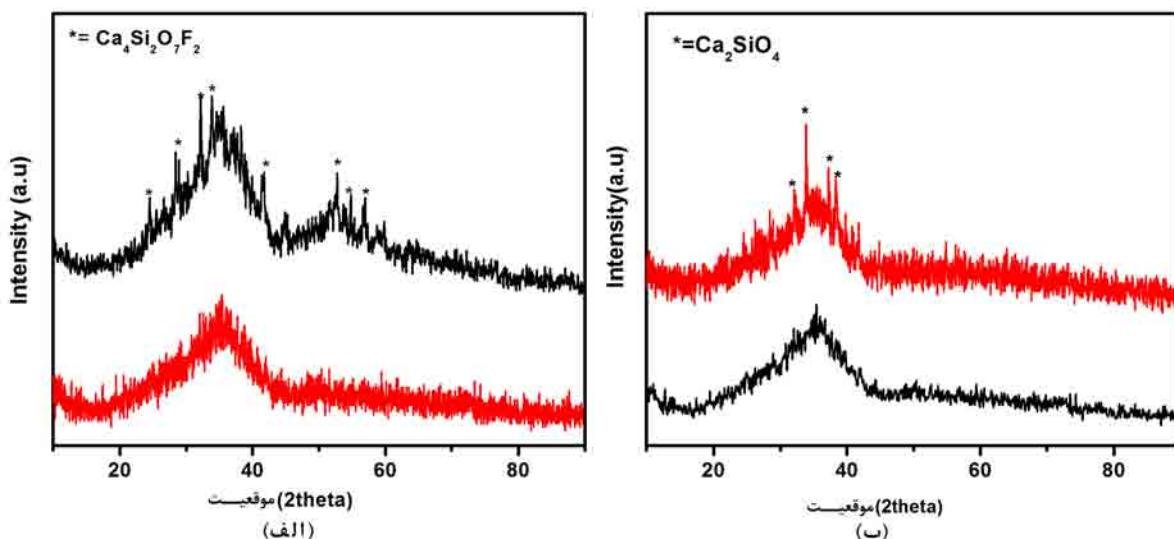
### ۲-۳- بررسی فازی و ریزساختاری نمونه

به منظور دست‌یابی به یک ریزساختار ریزدانه در شیشه، باید عملیات حرارتی کنترل شده بر روی شیشه صورت پذیرد که شامل عملیات حرارتی در دو مرحله جوانهزنی و رشد می‌شود. بنابراین باید شیشه‌ها در دمای جوانهزنی برای اشباع شدن از جوانه‌های فاز بلورین قرار گیرند و سپس رشد مناسب این جوانه‌ها با کنترل دمای رشد خواهیم داشت. دمای مناسب برای جوانهزنی شیشه میانگین دمای انتقال و نرم‌شوندگی شیشه است و از منحنی گرمانگاشت DTA (شکل ۱) طبق رابطه ۱ قابل تعیین است.

$$T_N = \frac{T_S + T_P}{2} \quad (1)$$

از آن جایی که هریک از نمونه‌ها در دمای  $T_N$  به مدت ۴ ساعت قرار می‌گیرند و سپس وارد دمای رشد می‌گردند، دمای رشد

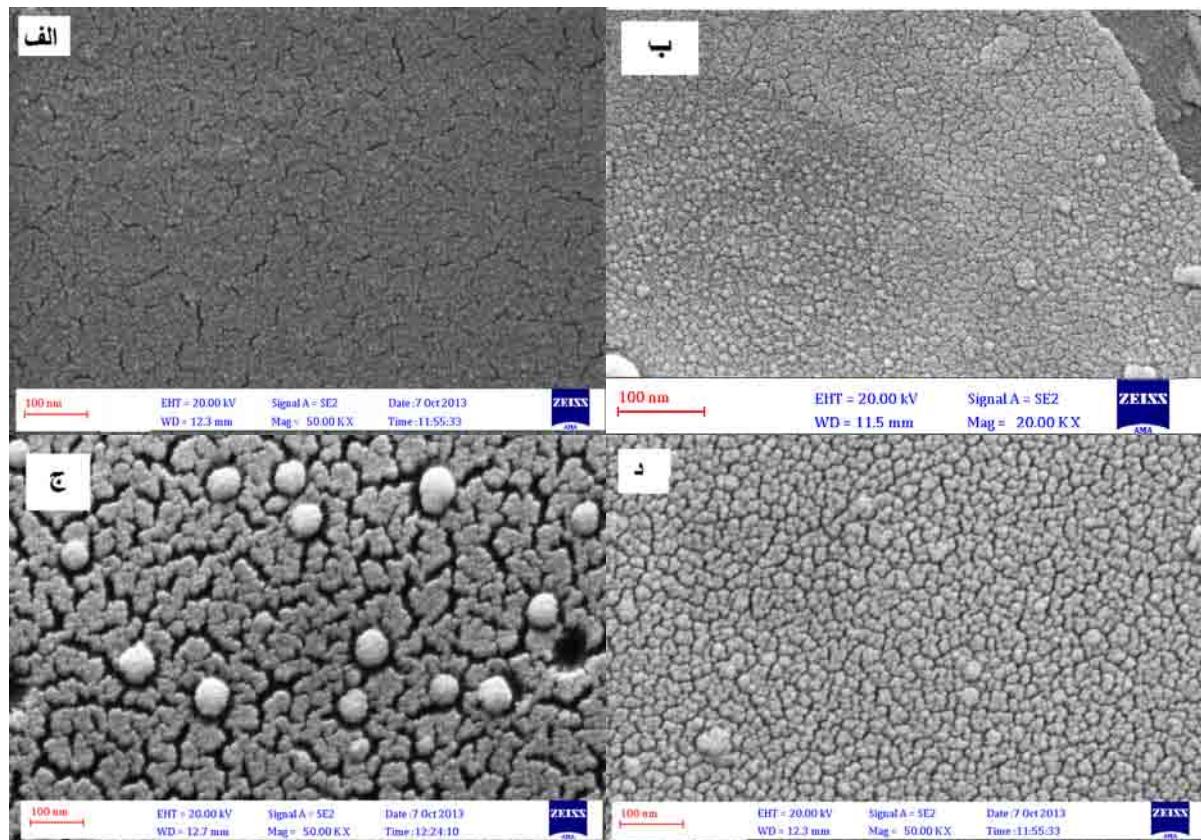
مناسب برای ایجاد فاز بلورین نانومتری به طور معمول بین دمای  $T_N$  و  $T_P$  است و در این پژوهش دمای رشد  $680^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت برای هر دو ترکیب شیشه بدون آلاینده و آلاییده شده با کروم مناسب بوده است. نمونه عملیات حرارتی شده در این دما با وجود تبلور فاز بلورین از ویژگی شفافیت برخوردار است؛ این ویژگی در شیشه سرامیک‌ها با ایجاد فاز بلورین با اندازه کوچک‌تر از نصف طول موج نور برخوردی حاصل می‌شود [۷]. برای این منظور بایستی بعد از مرحله جوانهزنی، رشد جوانه‌ها کنترل و از بزرگ شدن بلورها جلوگیری شود تا بلورها نانومتر شوند. الگوهای پراش ایکس نمونه‌های شیشه و شیشه عملیات حرارتی شده در دمای جوانهزنی و سپس دمای رشد  $680^{\circ}\text{C}$  در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- الگوی XRD شیشه و شیشه سرامیک عملیات حرارتی شده در دمای  $680^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت.  
الف) نمونه بدون آلاینده، ب) نمونه آلاییده شده با کروم.

با استفاده از الگوی به دست آمده از XRD و رابطه شرمنگین اندازه بلورها در نمونه‌های بدون آلاینده و آلاییده شده با کروم به ترتیب ۵۰ و ۵۸ نانومتر محاسبه شده است. افزودن کروم به شیشه باعث تغییر فاز بلورین از  $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$  به  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  شده است که می‌تواند نشان‌دهنده اثر یون‌های کروم بر انرژی اکتیواسیون فاز بلورین باشد و با تغییر این انرژی فاز جدیدی متبلور شود. هم‌چنین یون آلاینده کروم با تغییر خواص شیشه نظری گرانبروی می‌تواند بر نوع فاز متبلور شده اثرگذار باشد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شیشه و شیشه سرامیک بدون آلاینده و آلاییده شده با کروم به منظور بررسی ریزساختار شیشه‌های عملیات حرارتی شده در شکل ۳ نشان داده شده است که در تصاویر SEM نمونه‌های شیشه جدایش فاز مایع-مایع مشاهده شده است. در تصویر SEM شیشه سرامیک بدون آلاینده کره‌های سفید رنگ فاز بلورین است و نواحی اتصال یافته در بین فاز متبلور شده مشاهده می‌شود. با توجه به الگوی XRD (شکل ۲) در این شیشه سرامیک فاز بلورین  $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$  ایجاد شده است و طبق رابطه شرمنگین اندازه این فاز ۵۸ نانومتر است، اما تصاویر SEM نانوبلورهای ۶۰-۷۰ نانومتر را نشان می‌دهند. در تصویر شیشه سرامیک آلاییده شده با کروم آگلومره‌هایی از ذرات ریز دیده می‌شود که نانوبلورها هستند و با توجه به الگوی XRD (شکل ۲) در این شیشه سرامیک فاز بلورین  $\text{Ca}_4\text{SiO}_4$  متبلور شده است.



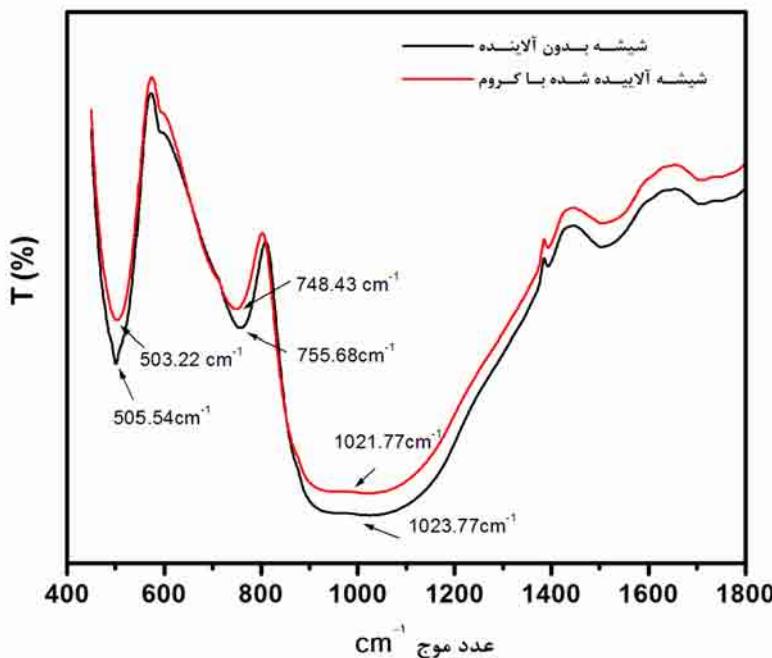
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی نمونه‌های شیشه و شیشه سرامیک. (الف) شیشه بدون آلاینده، (ب) شیشه آلاینده شده با کروم، (ج) شیشه سرامیک بدون آلاینده و (د) شیشه سرامیک آلاینده شده با کروم

### ۳-۳- طیف سنجی FT-IR

طیف تبدیل فوریه فروسرخ شیشه بدون آلاینده و آلاینده شده با کروم در شکل ۴ نشان داده شده است. در بررسی طیف FT-IR شیشه‌های آلاینده شده با یون‌های فلزات واسطه و لانتانیدها تغییر موقعیت پیوندهای سیلیکاتی و تغییر شدت آن در اثر افزودن یون‌های آلاینده مورد توجه قرار دارد [۸].

در طیف شیشه بدون آلاینده سه نوار جذبی اصلی وجود دارد که پیوندهای سیلیکاتی را در سه بعد شبکه شیشه نشان می‌دهد. نوار پهن در محدوده  $948\text{ cm}^{-1}$  و  $1023\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی غیرمتقارن Si-O-Si است و از ارتعاشات اکسیژن‌های پل‌ساز بین چهاروجهی‌ها به وجود می‌آید. جذب در محدوده  $755\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si است که از اکسیژن‌های پل‌ساز بین چهاروجهی‌ها ناشی می‌شود. هم چنین نوار جذبی در محدوده  $505\text{ cm}^{-1}$  ارتعاشات کششی O-Si- را نشان می‌دهد [۹]. با مقایسه طیف جذبی FT-IR شیشه بدون آلاینده با شیشه آلاینده شده با کروم جابجاگی نوارهای جذبی در موقعیت  $505\text{ cm}^{-1}$  و  $755\text{ cm}^{-1}$  بیشتر مشاهده می‌شود. این تغییرات مربوط به تغییرات ساختاری و تغییر در زوایای داخلی چهاروجهی‌های سیلیکاتی در حضور یون‌های آلاینده است. با افزودن یون آلاینده به شیشه، کاهش شدت بیشینه نوارهای جذبی و انتقال آن‌ها به طول موج‌های کمتر مشاهده می‌شود که مربوط به ایجاد پیوندهای کووالانسی بیشتر در مقایسه با

پیوندهای یونی است و به ایجاد اتصالات اکسیژن‌های پل‌ساز در شیشه ارتباط داده می‌شود. بنابراین یون کروم در شبکه شیشه نقش شبکه ساز را دارد.



شکل ۴- طیف IR-FT نمونه‌های شیشه بدون آلیند و آلیند شده با کروم.

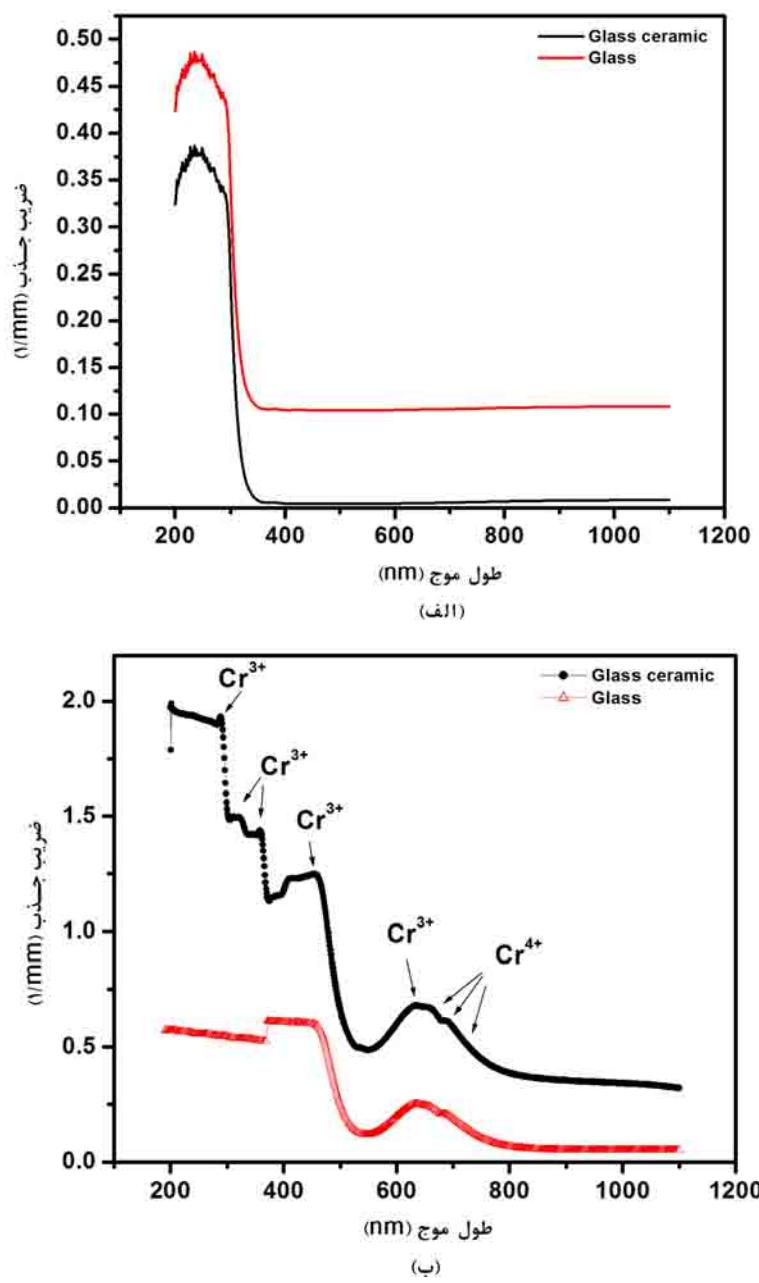
### ۴-۳- طیف جذب مرئی - فرابنفش

مطالعه لبه جذب چگونگی گذارهای الکترونی به نوار هدایت را نشان می‌دهد و با روش طیفسنجی جذب نور مرئی - فرابنفش قابل تعیین می‌باشد. طیف جذب مرئی - فرابنفش نمونه بدون آلیند و آلیند شده با کروم در شکل ۵ نشان داده شده است و در این منحنی‌ها ضریب جذب ( $\alpha$ ) با توجه به خاتمه نمونه و نور برخوردی و عبوری با رابطه ۲ تعیین شده است.

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (2)$$

در این رابطه  $t$  ضخامت نمونه و  $I/I_0$  متناسب با میزان جذب نمونه است [۱۰].

در منحنی جذب شکل ۵ موقعیت‌های اصلی جذبی یون  $\text{Cr}^{3+}$  به دلیل همراه شدن با فرآیندهای ارتعاشی شیشه به صورت بیشینه پهن ظاهر شده است. موقعیت و گذارهای الکترونی این یون در منحنی جذب قابل تعیین است. نوارهای جذبی در طول موج در حدود ۶۵۰ nm مربوط به گذارهای الکترونی بین ترازهای  $^4\text{A}_2(^3\text{t}_2) \rightarrow ^4\text{T}_2(^2\text{t}_2\text{e})$  است، انتقالات الکترونی بین ترازهای  $^4\text{A}_2(^3\text{t}_2) \rightarrow ^4\text{T}_2(^2\text{t}_2\text{e}^2)$  نوار جذبی در طول موج ۴۵۰ nm را ایجاد می‌کنند و گذارهای الکترونی  $^4\text{A}_2(^3\text{t}_2) \rightarrow ^4\text{T}_2(^2\text{t}_2\text{e}^2)$  باعث ایجاد نوار جذبی در طول موج ۲۹۲ nm می‌شوند. همچنین گذارهای  $^2\text{T}_1(^3\text{t}_2) \rightarrow ^2\text{E} (^3\text{t}_2)$  و  $^4\text{A}_2(^3\text{t}_2) \rightarrow ^4\text{A}_2(^3\text{t}_2)$  در حدود ۳۰۰ nm صورت می‌پذیرد که موجب افزایش پهن شدگی بیشینه طیف در موقعیت ۶۵۰ nm می‌گردد [۱۱]. نمودار سطوح انرژی یون  $\text{Cr}^{3+}$  نشان‌دهنده گذارهای الکترونی ذکر شده است و این نمودار توسط Sugano و گروهش طراحی شده است [۱۲].



شکل ۵- طیف جذبی نمونه‌های شیشه و شیشه سرامیک. (الف) شیشه بدون آلاینده و (ب) آلاینده شده با کروم.

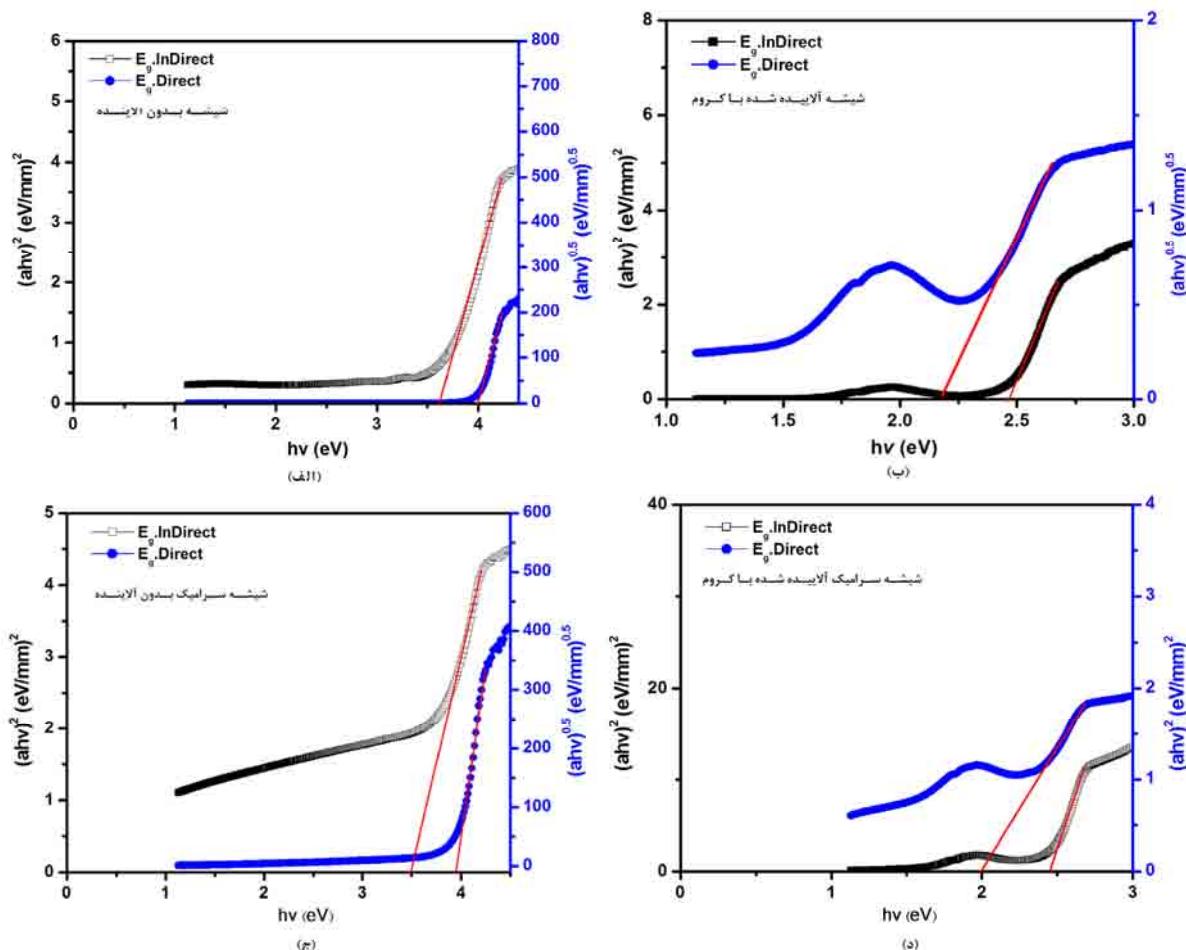
اغلب شیشه‌های آلاینده شده با یون  $\text{Cr}^{3+}$  در دماهای در حدود  $800^{\circ}\text{C}$  اکسید می‌شوند و این امر منجر به تشکیل  $\text{Cr}^{6+}$  می‌شود؛ این یون پیک‌های جذبی پهن در محدوده  $270\text{ nm}$  دارد. هم چنین در حین فرآیند ذوب ممکن است که  $\text{Cr}^{4+}$  ایجاد گردد که این یون نیز دارای نوارهای جذبی در محدوده  $600\text{ nm}$  تا  $900\text{ nm}$  است و جذب در این محدوده مربوط به انتقالات الکترونی  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$  می‌باشد و هم چنین ظهور نوار جذبی در حدود  $1000\text{ nm}$  مربوط به انتقالات  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{A}_2$  است [۱۳]. بسیاری از نوارهای جذبی ذکر شده با یکدیگر همپوشانی دارند و به خوبی قابل تفکیک از یکدیگر نیستند. با تبلور فاز بلورین در زمینه شیشه میزان جذب نمونه‌ها افزایش می‌یابد که به دلیل ایجاد فاز بلورین و یا انحلال یون‌های کروم در فاز بلورین است [۱۴].

### ۳-۵-۳- نوار ممنوعه اپتیکی

در مواد آموف نمودار تغییرات ضریب جذب در محدوده مرئی- فرابنفش بر حسب انرژی فوتون را می‌توان به سه بخش تقسیم کرد. ناحیه اول مربوط به گذارهای فونونی است و به علت انرژی کمتر نسبت به نوار ممنوعه، گذارهای فوتونی در آن دیده نمی‌شود. ناحیه دوم یا ناحیه تأثُّر مربوط به نوار ممنوعه اپتیکی و جذب بالا در این ناحیه به گذارهای بین نوار ظرفیت و هدایت ارتباط دارد و طبق رابطه ۳ نوار ممنوعه اپتیکی در این ناحیه قابل تعیین است.

$$\alpha(v) = \beta^2 \frac{(hv - E_g^{opt})^n}{hv} \quad (3)$$

در این رابطه  $E_g^{opt}$  نوار ممنوعه اپتیکی شیشه است و  $n$  فاکتوری است که برای انتقالات مستقیم الکترونی به نوار هدایت  $5/0$  و برای انتقالات غیرمستقیم آن برابر  $2$  می‌باشد.  $hv$  انرژی فوتون برخورده است و هم‌چنین  $\beta$  مقداری ثابت و نشان‌دهنده ثابت پسماند نوار و مستقل از دما و وابسته به ضریب شکست نمونه است. با رسم منحنی  $(ahv)^{1/n}$  در مقابل  $hv$  و تقاطع شیب بخش خط راست منحنی با محور انرژی، مقدار نوار ممنوعه اپتیکی تعیین می‌شود [۱۵]. در شکل ۶ منحنی‌های تأثُّر نمونه‌های شیشه و شیشه سرامیک بدون آلاینده و آلاینده شده با کروم رسم شده است.



شکل ۶- نمودار تأثُّر نمونه‌های بدون آلاینده و آلاینده شده با کروم. (الف و ب) نمونه‌های شیشه، (ج و د) نمونه‌های شیشه سرامیک

مقادیر انرژی نوار ممنوعه نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است. حضور یون کروم در شیشه  $E_g^{\text{opt}}$  در انتقالات مستقیم را کاهش داده است که این امر مربوط به تغییر چگالی الکترون‌ها و تغییر سطوح الکترونی با افودن یون آلاینده و تغییر در اتصالات شبکه در حضور این یون است [۹].

**جدول ۱ - مقادیر انرژی نوار ممنوعه (مستقیم و غیرمستقیم)، انرژی Urbach و ضریب شکست نمونه‌های شیشه بدون آلاینده و آلاییده شده با کروم.**

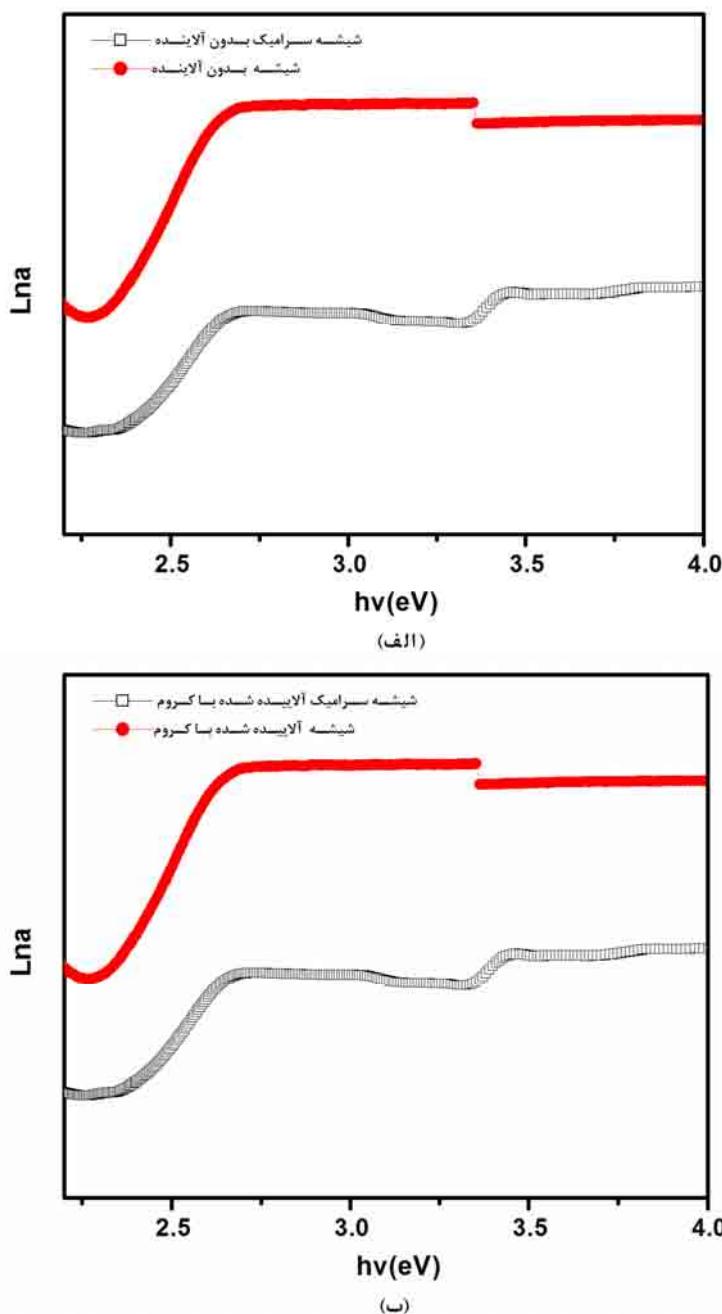
انرژی Urbach (eV)	انرژی باند ممنوعه اپتیکی - (eV)		نمونه
	مستقیم	غیرمستقیم	
۱/۶۷	۳/۹۶	۳/۵۱	شیشه بدون آلاینده
۱/۶۳	۳/۳۷	۳/۳۴	شیشه سرامیک بدون آلاینده
۰/۵۵	۲/۱۷	۲/۴۸	شیشه آلاییده شده با کروم
۰/۴۵	۲/۰۲	۲/۴۴	شیشه سرامیک آلاییده شده با کروم

### ۶-۳- انرژی Urbach

بخش سوم نمودار تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون، نشان‌دهنده مقدار انرژی Urbach و به عبارتی میزان نظم شبکه آمورف است. چگالی ترازهای دنباله‌دار در داخل نوار ممنوعه با فقدان نظم بلند دامنه در مواد آمورف و شیشه‌ها ارتباط دارد [۱۵]. این تراز انرژی با توجه به تغییرات پتانسیلی در مواد گستردۀ شده و به داخل نوار ممنوعه توسعه می‌یابد و با نوار ظرفیت و نوار رسانش ارتباط می‌یابد و انتقالات الکترونی غیرتابشی را افزایش می‌دهد. نوارهای دنباله‌دار با پارامتر نوار دنباله ( $E_U$ ) یا انرژی Urbach مشخص می‌گردد. براساس نظریه تأثُّر تغییرات قسمت قبل از لبه جذب روند نمایی داشته و عبارت است:

$$\alpha(v) = a_0 \exp\left(\frac{hv}{E_U}\right) \quad (3)$$

در این رابطه  $E_U$  برابر با انرژی نوار دنباله‌دار الکترون در نوار ممنوعه است که معروف به انرژی Urbach است و هم چنین ( $\alpha(v)$  ضریب جذب و  $a_0$  مقدار ثابتی) دارد. عواملی نظیر ارتعاش‌های حرارتی، میدان‌های الکتریکی و عیوب شبکه‌ای باعث ایجاد انرژی‌های پسماند در نوار ممنوعه می‌شوند که براساس آن شبکه Urbach تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۱۶]. مقادیر  $E_U$  و میزان نظم ساختاری شیشه نسبت معکوس با هم دارند و آلاینده‌های مختلف و عملیات حرارتی که بر روی نظم شبکه تأثیرگذار هستند باعث تغییر در مقادیر  $E_U$  می‌شوند [۱۷ و ۱۸]. در شکل ۷ منحنی Urbach نمونه‌های شیشه و شیشه سرامیک بدون آلاینده و آلاییده شده با کروم نشان داده شده است و مقادیر عددی آن در جدول ۱ بیان شده است. با افزودن یون آلاینده کروم به شیشه بدون آلاینده انرژی Urbach افزایش یافته است و به عبارت دیگر این یون میزان بی‌نظمی شیشه را کاهش داده است. انرژی Urbach نمونه‌های شیشه سرامیک از نمونه‌های شیشه کمتر است که این امر به دلیل حضور فاز بلورین و ایجاد نظم ساختاری به واسطه حضور آن‌ها است.



شکل ۷- نمودار Urbach شیشه و شیشه سرامیک ۱) بدون آلاینده و ۲) آلاینده شده با کروم.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر یون آلاینده کروم و ایجاد فاز بلورین نانومتری بر خواص حرارتی، اپتیکی و ساختاری شیشه با ترکیب  $53\% \text{SiO}_2-17\text{Na}_2\text{O}-17\text{CaO}-13\text{CaF}_2$  بررسی شد. یون‌های کروم در حین فرآیند ذوب شیشه با ظرفیت‌های گوناگونی در شیشه ظاهر می‌شوند و نوارهای جذبی متعددی را در طیف جذب ایجاد می‌کنند. یون کروم در این شیشه طول زنجیره‌های سیلیکاتی شبکه را افزایش داده و پیوندهای اکسیژن‌ساز را در شیشه ایجاد کرده است. همچنین یون‌های کروم با تغییر انرژی

لیگاند و ایجاد سطوح انرژی جدید باعث تغییر انرژی نوار ممنوعه (در انتقالات مستقیم) از مقدار  $3/96\text{eV}$  به  $2/02$  شده است. با توجه به خواص اپتیکی شیشه و شیشه‌سرامیک آلاییده شده با کروم قابلیت کاربرد به عنوان ماده فعال لیزری در لیزرهای حالت جامد را خواهد داشت.

## مراجع

- [1] F. El-Diasty, A. Abdel Wahab, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 11-17.
- [2] S. Rani, S. Sanghi, A. Agarwal, V.P. Seth, *J. Spectrochim. Acta A* 74 (2009) 673–677.
- [3] S. Bhattacharyya, T. Heoche, N. A. Hemono, M. Pascual, P.A. VanAken, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 4350-4355.
- [4] R. Reisfeld, *J. Materials Science and Engineering* 71 (1985) 375-382.
- [5] S. Gu, *J. Optics communications* 281(2008) 2651-2655.
- [6] W. Nie, G. Boulon, C. Mai, C. Esnouf, Xu Ruanjuan, *J. Chem. Mater.* 4 (1992) 216.
- [7] S. Y. Wu, W. C. Zheng, *J. Phys. Rev. B* 65 (2002) 224107.
- [8] Chahine, M. Ettabirou, *J. Mater. Res. Bull* 37 (2002) 1973.
- [9] M. S. Shakeri, M. Rezvani, *J. Spectrochim. Acta PartA* 83 (2011) 592– 597.
- [10] R. H. Sands, *J. Phys. Rev.* 99 (1995) 1222.
- [11] W. Seeber, D. Ehrt, H. Ebendorff-Heidepriem, *J. Non-Crystalline Solids* 171 (1994) 94-104.
- [12] R. Reisfeld, C. K. Jrgensen, E. L. King, D. H. Busch, R. E. Sievers, *Abstracts 23rd Int. Conf. on Coordination Chemistry*, Colorado University Press, Boulder, CO, (1984) 162.
- [13] M. Yu. Sharonov, A. B. Bykov, T. Myint, V. Petricevic, R. R. Alfano, *J. Optics Communications* 275 (2007) 123–128
- [14] A. C. Galca, N. Preda, C. E. Secu, M. Secu, *J. Opt. Mater.* 34 (2012) 1493–1496.
- [15] E. A. Davis, N. F. Mott, *J. Philos. Mag.* 22 (1970) 903.
- [16] Urbach, *J. Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [17] Khani, P. Alizadeh, M.S. Shakeri, *J. Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3579–3584.
- [18] M. S. Shakeri, M. Rezvani, *J. Spectrochim. Acta Part A* 79 (2011) 1920– 1925.

