



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۱۳۹۷ بهمن ۹-۱۱



تغییر گاف اپتیکی شیشه های آلاییده به Nd^{3+} با استفاده از پرتو دهی الکترونی

هادی رحیمیان^۱، سیدپژمان شیرمردی^۲، حسین مختاری^۳

^۱تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده علوم پایه، مرکز لیزر و اپتیک raheali.hadi@gmail.com

^۲تهران، پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

^۳یزد، دانشگاه یزد، دانشکده فیزیک، گروه فیزیک حالت جامد

چکیده - در این مقاله ساخت شیشه آلاییده به Nd^{3+} با ترکیب جدید $58\text{P}_2\text{O}_5-26\text{MgF}_2-10\text{MgO}-3\text{K}_2\text{CO}_3-2\text{Y}_2\text{O}_3-1\text{Nd}_2\text{O}_3$ گزارش شده است. نمونه ها تحت تابش پرتو دهی الکترونی با دز دریافتی متفاوت و انرژی 10 MeV قرار گرفته اند. طیف جذبی نمونه ها در دمای اتاق اندازه گیری شده است. خواص اپتیکی از قبیل گاف اپتیکی و پهنای دنباله ی تراز (انرژی یورباغ) نمونه ها را قبل و بعد از تابش باریکه ی الکترونی محاسبه و مورد بررسی قرار گرفته است. طیف جذبی نشان از تشکیل مراکز رنگی در محیط شیشه را می دهد. نمودارهای تاو نشان می دهند که پرتو دهی باعث کاهش گاف نواری مجاز مستقیم و افزایش انرژی یورباغ شده است.

کلید واژه - گاف نواری اپتیکی، شیشه آلاییده به Nd^{3+} ، انرژی یورباغ، پرتو دهی الکترونی

The change of optical band gap of Nd^{3+} doped glasses by electron beam irradiation

Rahimian Hadi¹, Shirmardi Seyed Pezhman², Mokhtari Hossein³

¹ laser and Optic Research Center, Department of science, Imam Hossein comprehensive University, Tehran, Iran.

²Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), P.O.Box: 14395-836, Tehran, Iran

³ Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran.

Abstract- Fabrication of Nd^{3+} doped oxyfluorophosphate glass with new composition of $58\text{P}_2\text{O}_5-26\text{MgF}_2-10\text{MgO}-3\text{K}_2\text{CO}_3-2\text{Y}_2\text{O}_3-1\text{Nd}_2\text{O}_3$ have been presented. The samples have been irradiated with 10 MeV electron beam at different dose rates. Absorption spectra of samples before and after electron irradiation have been measured at room temperature The optical band gaps, width of tail (Urbach parameter), the extinction coefficient and the refractive index of samples have been determined. The experiments and calculations show that electron beam irradiation creates defects and color centers in glass and these change some optical parameters.

Keywords: Optical band gap, Rare earth doped materials, Electron beam irradiation

مقدمه

در دهه‌ی گذشته بررسی‌های گسترده‌ای بر روی شیشه‌های آلاینده به عناصر خاکی کمیاب صورت گرفته است. این مواد بیشترین کاربرد را در قطعات اپتیکی، از قبیل تقویت‌کننده‌های اپتیکی، لیزرهای حالت جامد، نمایشگرهای سه بعدی، و فیبرها دارند [۱-۳].

پرتودهی جامدات با ذرات یا امواج الکترومغناطیس بسته به شرایطی باعث تغییر در ساختار و خواص طیفی و اپتیکی آن‌ها می‌شود که این می‌تواند هم دارای معایب و هم دارای مزایایی باشد. مزایای اینکار، تغییر و ارتقاء خواص فوتولومینسانسی، آمورف سازی، ایجاد اثرات غیر خطی، پیدایش نانو بلورها، و مراکز رنگی می‌باشد که در مقالات گزارش شده است [۴]. مشخصه نوع جامد از قبیل آمورف یا بلور بودن، نوع پیوند، طول و قدرت پیوندها نقش مهمی در این تغییرات دارد.

در اینکار ما خواص اپتیکی شیشه‌های آلاینده به Nd^{3+} را تحت تابش پرتوی الکترونی در دزهای مختلف مورد بررسی قرار داده‌ایم تا به خواص اپتیکی متفاوت و مهندسی آن‌ها، دست‌یابیم.

بخش تجربی

ترکیب‌های $58\text{P}_2\text{O}_5-26\text{MgF}_2-10\text{MgO}-3\text{K}_2\text{CO}_3-2\text{Y}_2\text{O}_3$ و $1\text{Nd}_2\text{O}_3$ با نام اختصاری NdFG1 و $58\text{P}_2\text{O}_5-26\text{MgF}_2-10\text{MgO}-3\text{K}_2\text{CO}_3-2\text{Y}_2\text{O}_3$ (که دقیقاً همان ترکیب قبلی بدون آرایش یون لانتانیدی) و با نام اختصاری FreFG برای ساخت شیشه انتخاب شد. ۶۰ گرم از ترکیب بالا پس از مخلوط و همزنی، در بوتله آلومینا سرپوشیده در دمای 1350°C به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد. برای اینکه شیشه‌ی حاصل بدون حباب و کاملاً همگن باشد، بوتله حاوی ترکیب مذاب هر ۲۰ دقیقه یکبار تکان داده شده است. ترکیب مذاب در یک قالب مسی قالب‌ریزی شد و میله‌های با ابعاد $4 \times 1 \times 0.5 \text{ cm}^3$ بدست آورده شد. این میله‌ها، در دمای 100°C زیر دمای گذار شیشه که به روش تجربی تعیین شده بود، درون کوره گذاشته شد. تا استرس‌های درونی شیشه از بین برود.

نمونه‌ها تحت تابش شتاب‌دهنده الکترونی رودترون با پرتوی الکترونی با انرژی 10 MeV در دزهای مختلف قرار گرفتند (جدول ۱). طیف جذبی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. همه این فرایندها در دمای اتاق انجام شده است.

جدول ۱: مقدار دز تابیده شده به نمونه‌ها در فرایند

پرتودهی

ردیف	نمونه	دفعه	مقدار دز در یک چرخش	مجموع دز	نام اختصاری بعد از پرتودهی
۱	NdFG1	۰	۱۳/۵	۰	NdFG1
۲	NdFG1	۱	۱۳/۵	۱۳/۵	el13.5-NdFG1
۳	NdFG1	۲	۱۳/۵	۲۷	el27-NdFG1
۴	NdFG1	۴	۱۳/۵	۵۴	el54-NdFG1
۵	NdFG1	۱	۳۶	۳۶	el36-NdFG1
۶	FreFG	۰	۱۳/۵	۰	FreFG
۷	FreFG	۱	۱۳/۵	۱۳/۵	el13.5-FreFG
۸	FreFG	۲	۱۳/۵	۲۷	el27-FreFG
۹	FreFG	۴	۱۳/۵	۵۴	el54-FreFG
۱۰	FreFG	۱	۳۶	۳۶	el36-FreFG

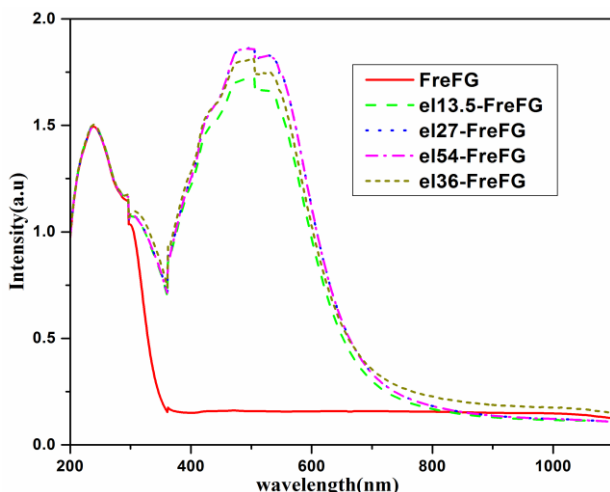
نتایج و بحث

شکل ۱ و ۲ به ترتیب طیف جذبی نمونه‌های FreFG و NdFG1 تحت تابش با دزهای دریافتی مختلف را نشان می‌دهد. مقادیر دزهای خورده شده به نمونه شامل $0, 13.5, 27, 36, 54$ و 13.5 kGy می‌باشد. دزهای $13.5, 27, 36, 54$ و 13.5 kGy به صورت مضربی از 13.5 kGy می‌باشد یعنی در هر دفعه حرکت نمونه زیر دستگاه شتاب‌دهنده، مقدار دز 13.5 kGy دریافت کرده و مقدار دز کل، مجموع دزهاست. اما برای دز 36 kGy ، کل این مقدار دز به صورت ایستا و یکدفعه توسط نمونه دریافت شده است.

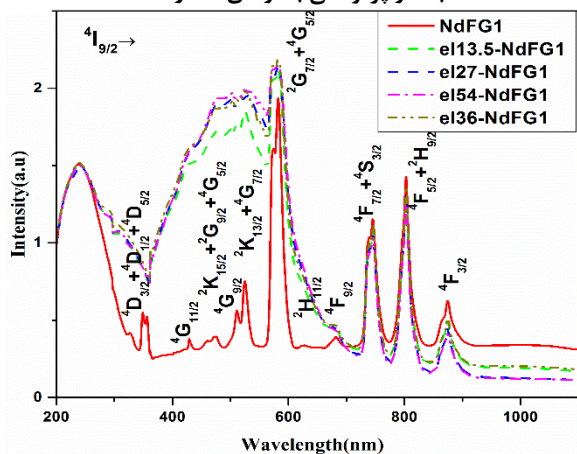
با مقایسه طیف نمونه FreFG با طیف جذبی نمونه‌های آلاینده بخصوص NdFG1 در شکل‌های ۱ و ۲ (که به لحاظ ترکیب کاملاً مشابه هستند)، واضح است که قله‌های گذار لانتانیدی در این ترکیب به دلیل عدم آرایش با یون لانتانید دیده نمی‌شود. شیشه دز دریافت نکرده در گستره طول موج مرئی و مادون قرمز نزدیک از شفافیت نسبتاً خوبی برخوردار است و آنرا برای ساخت قطعات اپتیکی و

۵۹۰ مربوط به $4G_{5/2} + 4I_{9/2} \rightarrow 2G_{7/2}$ در این ناحیه مشخص می‌باشد. شدت جذب در ناحیه‌ی طول‌موجی بالای ۷۰۰ nm برای نمونه‌های دز دریافت-کرده با مقادیر ۱۳/۵، ۲۷ و ۵۴ کمتر می‌باشد در حالیکه برای دز ایستای ۳۶ kGy این شدت جذبی افزایش پیدا کرده است. این نشان می‌دهد مقدار دز یکباره‌ی ۳۶ kGy با اینکه مقداری مابین دزهای دیگر دارد ولی رفتار آن در نمونه‌ها متفاوت است.

جدول ۲ مقادیر گاف اپتیکی E_g و انرژی یورباخ E_u که با استفاده از روابط ۱ و ۲ در مقاله [۵] محاسبه شده، را برای این دو نمونه FreFG و NdFG1 در دزهای مختلف بیان می‌کند با افزایش مقدار دز به ازای همه مقادیر n



شکل ۱: طیف جذبی شیشه فسفو فلورایدی بدون آرایش قبل و بعد از پرتو دهی با دزهای متفاوت



شکل ۲: طیف جذبی شیشه فسفو فلورایدی آلاینده به Nd^{3+} قبل و بعد از پرتو دهی با دزهای متفاوت

میزبان‌های مواد فعال مناسب می‌سازد. با مقایسه طول‌موج لبه‌ی جذب در دو نمودار شکل‌های ۱ و ۲ (FreFG و NdFG1) مشاهده می‌گردد که با آرایش یون لانتانیدی به ترکیب باعث جابجایی لبه‌ی جذب به سمت طول‌موج‌های کوتاه می‌شود. لبه‌ی جذب برای شیشه‌ی FreFG در حدود ۳۶۱ nm و برای شیشه‌ی NdFG1 در حدود ۳۴۰ nm می‌باشد.

قله‌ی جذب خیلی پهنی که تقریباً کل ناحیه‌ی مرئی را در بر گرفته برای نمونه‌های دز دریافت کرده مشاهده می‌شود (شکل ۱). در بازه‌ی ۴۰۰-۷۰۰ nm با افزایش مقدار دز دریافتی از ۱۳/۵ kGy به ۲۷ kGy، شدت قله‌ی جذبی نیز افزایش پیدا کرده است ولی برای دو مقدار دز ۲۷ kGy و ۵۴، تقریباً دو شدت قله برابر هستند و شدت نمونه با مقدار دز ۳۶ kGy ما بین این دو قرار دارد. دلیل این را می‌تواند اینطور توضیح داد که تابش الکترونی باعث تغییرات پیوندی و ساختاری در ماتریس شیشه می‌شود و نتیجه آن تشکیل مراکز رنگی در شیشه است. در حالت ایستا و تابش پیوسته، تغییر ساختار و پیوندها به دلیل برخورد الکترون و تولید حرارتی که در اثر عبور الکترون در محیط شیشه ایجاد می‌شود به سمتی پیش می‌رود که باعث کاهش شدت جذبی در ناحیه مرئی شده است.

بررسی طیف جذبی نمونه‌ی NdFG1 یعنی شیشه فسفوفلورایدی همراه با آرایش یون لانتانید در شکل ۲ نشان داده شده است. در این نمودار گذارهای مربوط به یون لانتانید دیده می‌شود. قله‌های جذبی این ترکیب در طول‌موج‌های ۳۴۹، ۴۲۹، ۴۶۱، ۴۷۵، ۵۱۱، ۵۲۵، ۵۹۰، ۶۲۷، ۶۸۷، ۷۴۵، ۸۰۳ و ۸۷۶ nm قرار گرفته‌اند که به ترتیب متعلق به گذار پایه $4I_{9/2}$ به گذارهای $4D_{3/2} + 2K_{15/2} + 2G_{9/2} + 4G_{5/2}$ ($2D$ ، $2G_{11/2}$ ، $2P_{1/2}$ ، $4D_{5/2} + 4D_{1/2}$ ، $4F_{9/2}$ ، $2H_{11/2}$ ، $2G_{7/2} + 4G_{5/2}$ ، $2K_{13/2} + 4G_{7/2}$ ، $4G_{9/2}$ ، $2P_{3/2}$ ، $4F_{3/2}$ ، $4F_{5/2} + 2H_{9/2}$ ، $4S_{3/2} + 4F_{7/2}$) می‌باشند [۵]. اختلاف چند نانومتر در برخی گذارها به دلیل اثر تغییرات ساختاری شیشه میزبان می‌باشد. قله‌ی جذب پهنی در ناحیه مرئی بعد از پرتو دهی با دزهای مختلف مانند پوشی قله‌های جذبی گذارهای Nd^{3+} را در بر گرفته است و تنها گذار شدید در nm

جدول ۲: مقادیر انرژی یورباخ و گاف انرژی برای گذارهای مستقیم و غیر مستقیم نمونه‌های FreFG و el-NdFG1 در دزهای مختلف

نمونه	$E_g(eV)$	$E_g(n=0.5)(eV)$	$E_g(n=2)(eV)$	$E_g(n=3/2)(eV)$	$E_g(n=3)(eV)$
FreFG	۰/۲۹۳۸	۳/۸۸۷۵	۳/۱۸۸۵	۳/۷۲۸۵	۳/۵۳۴۲
el13.5- FreFG	۳/۰۸	۳/۹۱۲۷	۱/۳۰۵۴	۳/۱۸۵۰	۲/۶۵۴۸
el27- FreFG	۳/۱۰۵۶	۳/۹۱۰۸	۱/۴۰۷۹	۳/۱۶۲۸	۲/۶۱۵۶
el54- FreFG	۳/۲۰۰۵	۳/۹۰۲۵	۱/۵۵۷۳	۳/۱۵۸۴	۱/۸۲۲۵
El36- FreFG	۳/۱۶۲۳	۳/۹۱۶۹	۱/۴۱۴۵	۳/۱۵۶۹	۲/۶۳۲۵
NdFG1	۰/۵۰۲۷	۴/۱۰۱۸	۲/۷۳۰۹	۴/۰۸۲۸۷	۳/۵۸۰۱
el13.5- NdFG1	۲/۷۶۶۱	۳/۹۱۴۳	۱/۷۰۳۹	۳/۹۲۲۸	۳/۰۸۷۷
el27- NdFG1	۳/۲۳۶۱	۳/۹۲۵۲	۱/۶۶۸۶	۳/۹۲۵۵	۳/۰۵۳۹
el54- NdFG1	۳/۲۵۴۲	۳/۸۹۱۰	۱/۶۲۲۳	۳/۹۰۳۲	۳/۰۴۷۵
El36- NdFG1	۳/۰۶۹۱	۳/۹۰۵۴	۱/۵۳۴۳	۳/۹۱۲۱	۳/۰۲۸۵

نتیجه‌گیری

در این مقاله ترکیب جدیدی برای ساخت شیشه ی آلائیده به Nd^{3+} انتخاب و برای اولین بار ساخته شده است. شیشه میزبان از شفافیت نسبتاً بالایی در بازه ی طول موجی Vis-NIR برخوردار است. برهمکنش تابش الکترونی با این نمونه ها منجر به تشکیل مراکز رنگی شده است که در ناحیه مرئی جذب داشته‌اند. همچنین پرتودهی در دزهای مختلف باعث کاهش گاف اپتیکی و افزایش انرژی یورباخ شده است که این افزایش با افزایش دز دریافتی بیشتر بوده است. این فرایند می تواند پتانسیلی برای ساخت مواد اپتیکی برای گذار در ناحیه ی NIR که مستلزم داشتن میزبانی با انرژی فونونی پایین بحساب آید.

مرجع‌ها

- [1] Y. Hatefi, N. Shahtahmasebi, A. Moghimi, E. Attaran, Journal of Luminescence, 131 (2011) 114-118.
- [2] L. Liu, X. Chen, Nanotechnology, 18 (2007) 255704.
- [3] Y. Yu, D. Chen, Y. Wang, F. Liu, E. Ma, Journal of non-crystalline solids, 353 (2007) 405-409.
- [4] H. Rahimian, H. Mokhtari, S.P. Shirmardi, Journal of Luminescence, 187 (2017) 535-539.
- [5] H. Rahimian, H. Mokhtari, S. P. Shirmardi, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 175 (2018) 8.

گاف اپتیکی E_g کاهش می‌یابد. برای گذار مجاز مستقیم، گاف اپتیکی بعد از پرتودهی تغییر ناچیزی داشته است و برای گذار مجاز غیر مستقیم گاف اپتیکی بعد از پرتودهی بیشترین کاهش را داشته است. دلیل آن می‌تواند نقش فونون‌های شبکه در گذارهای غیر مستقیم باشد چون فونون‌ها نقش زیادی در گذارهای غیر مستقیم دارند و بعد از پرتودهی به دلیل ایجاد مراکز رنگی و عیوب شبکه، نقش فونون‌ها بیشتر شده و گاف انرژی کاهش پیدا می‌کند.

انرژی یورباخ نمونه‌های FreFG و NdFG1، انرژی پهنای دنباله نوار حالت‌های جایگزیده را نشان می‌دهد. مهمترین فاکتوری که در پهن شدن لبه‌ی نوار در مواد بلوری موثر است جفت‌شدگی فونون-اکسایتون (بی‌نظمی دینامیکی) می‌باشد. در مواد آمورف پهن‌شدگی‌های دیگری نیز وجود دارد که به علت بی‌نظمی‌های استاتیکی است. پرتودهی باعث افزایش انرژی یورباخ می‌شود و این یعنی افزایش پهن‌شدگی نوار انرژی و کشیده شدن دنباله‌ی آن به داخل گاف اپتیکی می‌باشد.