



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و  
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس  
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،  
دانشگاه خوارزمی،  
تهران، ایران.  
۱۵-۱۶ بهمن ۱۳۹۸



## خواص نوری لعاب زرین فام ایجاد شده روی ورقه‌ی مس

طاهره یوسف زایی، مجید رشیدی هویه، رضا جبیری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان

### چکیده

لایه زرین فام از انواع لعاب‌های خاص با خصوصیات انعکاس فلزی می‌باشد. رنگ لعاب و ویژگی‌های نوری آن ناشی از دو پدیده تداخل نور و جذب پلاسمونی نور توسط نانوذرات فلزات نجیب موجود در لایه‌ی زرین فام است. در این پژوهش، خواص نوری لایه زرین فام ایجاد شده روی ورقه مس مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور ابتدا طیف بازتاب نمونه‌ها در محدوده‌ی طول موج مرئی، اندازه‌گیری شد. سپس با توجه به نتایج حاصل از تصاویر FESEM، مدلی ارائه شد. با توجه به مدل مذکور پارامترهای مختلف نمونه‌ها، از جمله ضخامت لایه شیشه‌ای و کسر حجمی نانوذرات نقره به دست آمد. نتایج نشان داد که ضخامت لایه‌ی شیشه‌ای از ۳۰ تا ۹۰ نانومتر متغیر است و کسر حجمی نقره از مرتبه ۰.۰۱ درصد می‌باشد.

کلید واژه- لعاب زرین فام، نانوذرات فلزات نجیب، نظریه ماکسول گرنت.

## Optical properties of the lustre glaze produced on copper shield

Tahereh Usefzaei<sup>1</sup>, Majid Rashidi Huyeh<sup>2</sup>, Reza Jabiri<sup>3</sup>

Physics department, Faculty of sciences, University of Sistan and Baluchestan

<sup>1</sup> [th.usefzaie@gmail.com](mailto:th.usefzaie@gmail.com)

<sup>2</sup> [majid.rashidi@phys.usb.ac.ir](mailto:majid.rashidi@phys.usb.ac.ir)

### Abstract-

Zarinfam is a specific glaze with metallic reflection. Its color and optical properties are due to two optical phenomena of light interference and Surface Plasmon Resonance (SPR) related to noble metal nanoparticles in the Zarinfam layer. In this communication, the optical properties of lustre glaze produced on the copper shield were studied. For this, first, the reflectance spectra of samples were measured in the visible domain. Then, a model was developed, thanks to FESEM images. Using this model, different sample parameters, spatially the glass thickness and silver volume fraction in the samples were evaluated. The results showed that the glass thickness varies from 30 to 90 nanometer and the silver volume fraction is in 0.01 per cent of order.

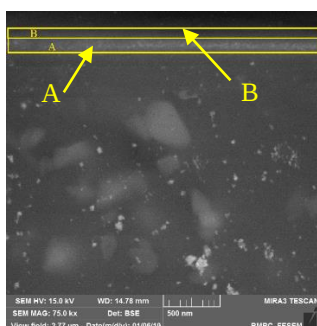
Keywords: Lustre glaze, noble metal nanoparticles, Surface Plasmon Resonance

## مقدمه

نقره در عمق بستر لعاب سفید می‌باشد (تصویر ۲). همچنین این تصاویر نشان‌دهنده یک لایه‌ی شیشه‌ای روی سطح زرین فام است. در حقیقت رنگ زرین فام‌ها ناشی از وجود نانوذرات نقره و همچنین لایه شیشه‌ای روی سطح است [1].



شکل ۱- نمونه‌های زرین فام تولید شده.



شکل ۲. تصویر FESEM از مقطع نمونه زرین فام. مکان A و B تعیین شده در شکل، به ترتیب بیانگر تشکیل نانوذرات نقره در بستر لعاب و ایجاد یک لایه دی‌الکتریک روی سطح نمونه می‌باشند.

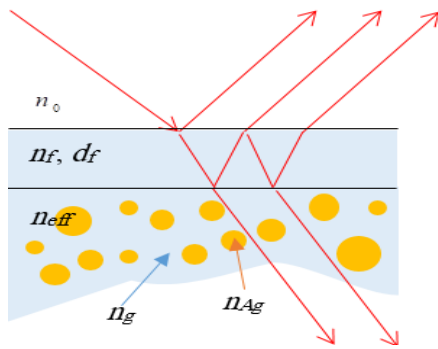
## طیف بازتاب

به منظور بررسی خواص نوری نمونه‌های زرین فام، طیف بازتاب سه نمونه از زرین فام (شکل ۳) و همچنین لعاب سفید اندازه‌گیری شد. نتایج در نمودارهای شکل (۴) نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود، طیف بازتابی لعاب سفید (منحنی سیاه) در تمامی طول موج‌ها مقدار ثابتی را نشان می‌دهد در حالی که طیف بازتابی نمونه‌های زرین فام افت و خیزهایی را نشان می‌دهد. این رفتار عمدتاً به علت وجود لایه نازک شیشه‌ای روی سطح و همچنین لایه نازک حاوی نانوذرات نقره در بستر شیشه‌ای می‌باشد. تغییر رنگ لعاب در مکان‌های مختلف به علت تغییر ضخامت لعاب و همچنین تغییر ساختار لعاب به ویژه غلظت و اندازه نانوذرات در نقاط مختلف لعاب می‌باشد. از جمله کمینه مقدار مشاهده شده در طیف بازتابی نمونه به دلیل جذب نور

زرین فام از انواع لعاب‌های خاص با خصوصیات انعکاس فلزی می‌باشد. محققان ساخت این گونه لعاب‌ها را به قرون نهم و دهم میلادی در نواحی خاورمیانه (عراق، ایران، سوریه) و مدیترانه نسبت می‌دهند. بعدها در قرون یازدهم و دوازدهم مصری‌ها و سپس در قرن سیزدهم سوری‌ها تصمیم به ساخت لعاب‌های زرین فام نمودند. پس از آن در قرن چهاردهم از طریق اسپانیا به اروپا، روسیه و شرق گسترش یافت و تا نیمه قرن بیستم ساخت لعاب زرین فام به طور سنتی اغلب روی ظروف و بعضی سطوح سرامیکی ادامه یافت [۱]. روش ساخت این گونه است که ابتدا ترکیبات نقره و مس به همراه مخلوطی از نمک‌های فلزی و خاک رس با هم مخلوط شده و روی بستر شیشه‌ای اعمال می‌شود. سپس نمونه‌ها در کوره احیایی تا دمای ۶۰۰ درجه پخت می‌شود. آنچه پس از پخت حاصل می‌شود، سطحی درخشان با جلای فلزی است که در مواردی اثر رنگین کمانی و تغییر رنگ در زوایای مختلف را نشان می‌دهد [۲]. در مرجع (۳) نحوه تولید مینای زرین فام روی ورقه مسی به تفصیل آمده است. در این تحقیق خواص نوری این لایه‌های زرین فام مورد توجه قرار می‌گیرد. بدین منظور ابتدا بازتاب نمونه‌های تولیدی اندازه‌گیری شد و سپس با توجه به مدلی بر اساس تداخل بس پرتوی، پارامترهای مختلف نمونه‌ها از طریق برازش استخراج شد. لذا در این مقاله ابتدا نحوه تولید زرین فام‌ها به اختصار بیان می‌شود و سپس خواص نوری نمونه‌ها مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

## تولید زرین فام روی مس

به منظور تولید زرین فام، ابتدا لازم است که یک بستر شیشه‌ای روی ورقه مسی ایجاد شود که در اینجا از لعاب سفید میناکاری در صنایع دستی استفاده شد. مواد خام جهت ایجاد لایه زرین فام عبارتند از: نیترات نقره، اکسید مس، اکسید آهن، سولفات جیوه، خاک رس و استیک اسید. لایه‌ای از مواد مذکور، پس از مخلوط کردن، روی لعاب سفید ایجاد شد. در نهایت نمونه‌ها در شرایط احیایی و در دمای حدود ۶۰۰ درجه پخت شدند. شکل ۱ نمونه‌هایی از زرین فام‌های تولید شده آمده است. تصاویر FESEM از مقطع نمونه‌های زرین فام بیانگر تشکیل نانوذرات



شکل ۵- طرح واره پیشنهادی لایه زیرین فام، جهت شبیه سازی خواص نوری.

$r$  دامنه بازتاب می باشد که با در نظر گرفتن تداخل از لایه نازک سیلیسی طبق رابطه (2) به دست می آید [۴].

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{i\beta}}{1 + r_1 r_2 e^{i\beta}} \quad \beta = \frac{2\pi}{\lambda} n_f d_f \quad (2)$$

در این رابطه  $r$  بیانگر دامنه بازتاب از سطح مشترک محیط- لایه نازک و  $r_1$  بیانگر دامنه بازتاب از لایه نازک- زیر لایه متشکل از نانو ذرات محصور در محیط دی الکتریک شیشه ای است.  $\beta$  اختلاف راه دو پرتو بازتابی متوالی از سطوح مشترک می باشد،  $d_f$  ضخامت لایه نازک و  $n_f$  ضریب شکست لایه نازک است. دامنه بازتاب  $r_{ij}$  از فصل مشترک دو محیط  $i$  و  $j$  برای قطبش- های  $S$  (موازی) و  $p$  (عمودی) با توجه دامنه های فرنل عبارت است از:

$$(r_{ij})_s = \frac{n_i \cos \theta_i - \tilde{n}_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + \tilde{n}_j \cos \theta_j} \quad (3)$$

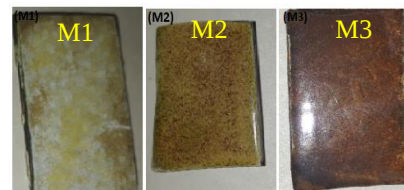
$$(r_{ij})_p = \frac{\tilde{n}_j \cos \theta_i - n_i \cos \theta_j}{\tilde{n}_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j}$$

که  $n_i$ ،  $n_j$  به ترتیب معرف ضریب شکست محیط آام و ژام هستند و  $\theta_i$ ،  $\theta_j$  به ترتیب بیانگر زوایای تابش و شکست می- باشند. خواص نوری نانو ذرات نقره محصور در بستر شیشه ای،  $\tilde{n}_{eff}$  با توجه به نظریه محیط موثر ماکسول-گرنر به دست آمد [۴]:

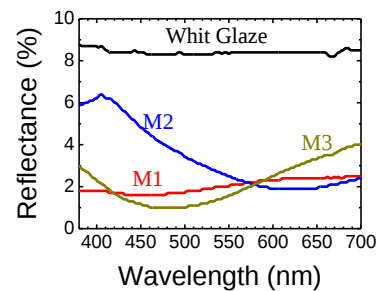
$$\tilde{n}_{eff} = \sqrt{\tilde{\epsilon}_{eff}} = \sqrt{\epsilon_g \frac{\tilde{\epsilon}_{Ag}(1+2p) + 2\epsilon_g(1-p)}{\tilde{\epsilon}_{Ag}(1-p) + \epsilon_g(2+p)}} \quad (4)$$

که  $\tilde{\epsilon}_{Ag}$  تابع دی الکتریک نقره،  $\epsilon_g$  تابع دی الکتریک بستر شیشه ای و  $p$  کسر حجمی نانو ذرات نقره می باشد.

توسط نانو ذرات نقره، به علت پدیده تشدید پلاسمون سطحی می باشد. در حقیقت، تشدید پلاسمون سطحی به علت نوسانات هماهنگ الکترون های آزاد نانو ذرات نقره می باشد که منجر به جذب نور در فرکانسی تحت عنوان فرکانس تشدید پلاسمون سطحی می گردد که به شکل و ابعاد نانو ذرات و همچنین محیط اطراف نانو ذره دارد. در ادامه با توجه به ریز ساختار مشاهده شده در تصاویر FESEM مدلی بر اساس تداخل بس پرتویی ارائه می شود.



شکل ۳- تصویر نمونه های تولید شده زیرین فام روی لعاب سفید.



شکل ۴- طیف بازتابی لعاب سفید (منحنی سیاه) و نمونه های زیرین فام.

## مدل

در این قسمت مدلی ابتدایی برای توصیف خواص نوری زیرین فام ارائه خواهد شد. با توجه آنچه در بالا اشاره شد، ساختار زیرین فام متشکل از یک لایه ی شیشه ای است که روی بستری از نانو ذرات نقره محصور در بستر شیشه ای قرار دارد (شکل ۵) طیف بازتابی عمدتاً ناشی از تداخل امواج بازتابی از سطح مشترک هوا- شیشه و شیشه- لایه حاوی نانو ذرات نقره می باشد. به این ترتیب طیف بازتابی نمونه ها را می توان با توجه به تداخل امواج بازتابی از سطح لعاب به صورت معادله (۱) به دست آورد.

$$R = |\tilde{r}|^2 \quad (1)$$

جدول ۱. پارامترهای به دست آمده از برازش طیف بازتابی نمونه‌های انتخابی

| پارامتر                          | علائم اختصاری | M1    | M2    | M3    |
|----------------------------------|---------------|-------|-------|-------|
| ضخامت شیشه (nm)                  | $d_f$         | 98/23 | 98/23 | 37/32 |
| ضریب شکست شیشه                   | $n_f$         | 1/57  | 1/57  | 1/52  |
| ضریب شکست محیط پیرامون نانو ذرات | $n_g$         | 1/82  | 1/82  | 1/65  |
| کسر حجمی نانو ذرات (%)           | $p$           | 0/01  | 0/02  | 0/01  |

## مرجع‌ها

- [1] Delhi Chabanne, Marc Aucouturier, Anne Bouquillon, Evelyne Darque-Ceretti, Sophie Makariou, et al. *Ceramics with metallic lustre decoration. A detailed knowledge of Islamic productions from 9th century until Renaissance*. 2008.
- [2] Fahime Razavi<sup>1</sup>, Mahdi ghahari<sup>2</sup>, Majid Rashidi-Huyeh, *Journal of Color Science and Technology* 8, (2014) 75-83.

[۳] یوسف زایی، ط، رشیدی هویه، م، جبیری، ر. تهیه لایه زرین‌فام روی ورقه‌ی مسی. بیست و پنجمین گرد همایی فیزیکی ماده چگال زنجان. ۱۳۹۸

[۴] مصباحی نیا، ع، رشیدی هویه، م، شیردل هاور، م، شفیعی آفرانی، م، فرایند تشکیل نانو ذرات نقره و ذرات زیر میکرونی اکسید سرب در لعاب زرین‌فام دوره ایلخانی. موسسه پژوهشی علوم فناوری و رنگ، ۱۳۹۳.

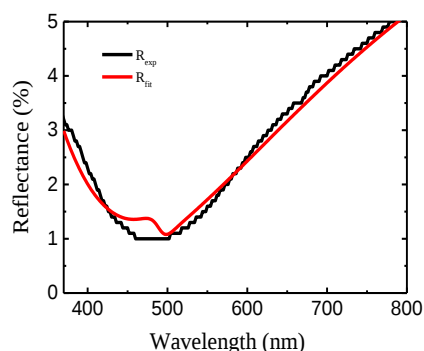
لازم به ذکر است که ضریب بازتاب از لعاب سفید با توجه به ضرایب فرنل در تابش عمودی عبارت است از:

$$R_0 = \left| \frac{1 - n_s}{1 + n_s} \right|^2 \quad (5)$$

که  $n_s$  ضریب شکست لعاب سفید می‌باشد.

## نتایج و بحث

با توجه به نمودار بازتاب لعاب سفید (شکل ۴) مقدار  $R_0$  مقدار ثابت ۸/۶ درصد می‌باشد. لذا با توجه به رابطه ۵ ضریب شکست لعاب سفید معادل ۱/۷۳ به دست می‌آید. لازم به توضیح است که ناهمواری‌های روی سطح موجب خطا در اندازه‌گیری  $R_0$  و در نتیجه مقدار  $n_0$  می‌شود. در ادامه داده‌های آزمایشگاهی حاصل از اندازه‌گیری طیف بازتابی نمونه‌ها با استفاده از معادله ۱ برازش شدند. در این برازش، پارامترهای آزاد عبارتند از:  $d_f$ ،  $n_f$ ،  $p$  و  $n_g$ . در شکل (۶) نتایج حاصل از برازش طیف بازتابی نمونه (M3) آورده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود تطابق خوبی بین نتایج حاصل از برازش و نتایج تجربی وجود دارد. به خصوص کمینه‌ای در طول موج حدود ۴۸۰ نانومتر مشاهده می‌شود. این کمینه به علت جذب بر اثر تشدید پلاسمون سطحی می‌باشد. در جدول ۱ پارامترهای حاصل از برازش برای نمونه‌ها آمده است.



شکل ۶- نمودار طیف بازتابی نمونه با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی (نمودار سیاه) و داده‌های حاصل از برازش توسط مدل پیشنهادی (نمودار قرمز)