بسم الله الرحمن الرحيم

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

خانم الهام صمدبین پایان نامه ٦ واحدی خود را **با عنوان بررسی خواص نشری نانو شیشه سرامیك شفاف** $Na_2O-CaO-SiO_2-CaF_2$ در تاریخ

۱۳۹۲/۱۰/۱۸ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد مهندسی مواد - سرامیک پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر پروین علیزاده	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر رضا پورصالحی	استادیار	
استاد ناظر	دکتر احسان طاهری نساج	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر بیژن افتخاری یکتا	دانشیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر احسان طاهری نساج	دانشیار	

آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه،دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

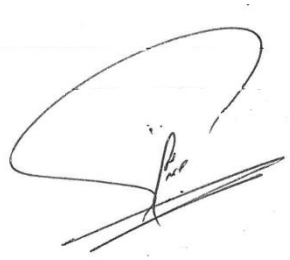
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته **مهندسی مواد-سرامیک** است که در سال **۱۳۹۲** در دانشکده **فنی-مهندسی** دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم **دکترپروین علیزاده**، مشاوره جناب **آقای دکتر رضا پورصالحی** از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواندخسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده‌نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب **الهام صمدبین** دانشجوی رشته **مهندسی مواد-سرامیک** مقطع **کارشناسی ارشد** تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.



نام و نام خانوادگی: **الهام صمدبین** تاریخ و امضا: **۹۲/۱۱/۶**

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ٤- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ۸۷/٤/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/٤/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب الهام صمدبین دانشجوی رشته مهندسی مواد-سرامیک ورودی سال تحصیلی۱۳۹۰ مقطع کارشناسی ارشد دانشکده فنی متعهد می شوم کلِیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا: **الهام صمدبین**

۱۳۹۲/۱۱/ ۶

دانشکده فنی-مهندسی

پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی مواد-سرامیک

بررسی خواص نشری نانوشیشه سرامیک شفاف SiO_2-CaO-CaF_2-Na_2O

الهام صمدبین

استاد راهنما: دکتر پروین علیزاده

استاد مشاور: دکتر رضا پورصالحی

دی ماه ۱۳۹۲

تقدیم به

ساحت مقدس حضرت ولی عصر(عج)

و

پدر و مادر مهربانم

تشکر و قدردانی:

خداوند را شاکرم که به من توفیق کسب علم، فرصت آشنایی با اساتید، داشتن خانواده ای مهربان و دوستانی خوب عنایت فرمود.

تحت جا دارد که از تلاش ها و راهنمایی های استاد فرزانه و گرانمایه سرکار خانم دکتر پروین علیزاده تشکر و قدردانی کنم. هم چنین از همکاری و راهنمایی های بی شائبه استاد گرانقدر جناب آقای دکتر رضا پور صالحی قدردانی می کنم.

از اعضاء هیئت علمی بخش مواد- گروه سرامیک به ویژه آقای دکتر رسول صراف به خاطر آموزش های موثرشان سپاسگزارم.

هم چنین از کمک های صمیمانه کلیه دوستانم به خصوص خانم ها مهندس مریم محمدی و ندا خائبی پناه کمال تشکر را دارم.

از پدر و مادر و خواهران و برادران عزیزم که همواره مورد لطف و حمایت آن ها بوده ام، تشکر و قدردانی می کنم.

الهام صمدبین

زمستان ۱۳۹۲

چکیده

در این پژوهش شیشه‌سرامیک شفاف اکسی‌فلورایدی SiO_2-CaO-CaF_2-Na_2O به روش ذوب و ریخته‌گری تهیه شد و خواص نشری آن در حضور یون‌های آلاینده مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور دست‌یابی به ریزساختار یکنواخت و حاوی نانوبلور، شیشه ها در دو مرحله جوانه زنی و رشد عملیات حرارتی شدند و اثر دمای تبلور بر اندازه و درصد فاز بلوری و میزان شفافیت مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین به منظور ایجاد خاصیت نورتابی در شیشه مذکور سه دسته یون آلاینده Cr_2O_3، Cr_2O_3-CeO_2 و Cr_2O_3-CeO_2-Y_2O_3 به ترکیب شیشه افزوده شدند و اثر هر دسته بر خواص نشری، اپتیکی و ریزساختاری شیشه تعیین شد. در شیشه های آلاییده شده با Cr_2O_3 و شیشه آلاییده شده Cr_2O_3-CeO_2 اثر عملیات حرارتی در دمای تبلور ^oC ۶۸۰ به مدت زمان های متفاوت ۴ و ۸ ساعت و در شیشه آلاییده شده با Cr_2O_3-CeO_2-Y_2O_3 اثر دماهای تبلور مختلف ^oC ۶۶۰، ۶۸۰ و ۷۰۰ هر یک به مدت ۴ ساعت بر خواص اپتیکی و نشری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که دمای تبلور ^oC ۶۸۰ به مدت ۴ ساعت در تمامی شیشه‌های آلاییده شده سبب افزایش میزان جذب در نمونه ها در ناحیه فرابنفش و بهبود خواص نورتابی در آن‌ها شده است که به علت حضور یون های آلاینده، تبلور فاز بلورین نانومتر و انحلال بهینه یون های آلاینده در آن است.

ضریب جذب و خواص اپتیکی نمونه‌های شیشه و شیشه‌سرامیک در حضور یون‌های آلاینده و در عملیات حرارتی مختلف با طیف مرئی-فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در تمامی نمونه‌های شیشه و شیشه‌سرامیک آلاییده شده نسبت به نمونه بدون آلاینده انرژی نوار ممنوعه در انتقالات مستقیم کاهش یافته و مقادیر آن با توجه به تغییرات ریزساختاری در محدوده‌ی ۲/۱۷ تا ۲/۴۴ الکترون ولت تغییر می‌کند. هم‌چنین ضریب شکست شیشه با محاسبات تئوری تعیین شد و مقادیر آن در حضور یون‌های آلاینده در مقایسه با نمونه بدون آلاینده افزایش یافته و در نمونه‌های مختلف در محدوده‌ی ۲/۲۴ تا ۲/۷۰ تغییر می کنند.

با افزودن CeO_2 به شیشه‌سرامیک آلاییده شده با Cr_2O_3، جذب در ناحیه فرابنفش افزایش یافت و خواص نشری جدیدی در طول‌موج‌های برانگیختگی ۵۱۰ و ۵۸۰ نانومتر نسبت به شیشه‌سرامیک آلاییده شده با Cr_2O_3 ایجاد می شود. هم‌چنین در شیشه‌های آلاییده شده با Cr_2O_3-CeO_2-Y_2O_3 خواص نورتابی منحصر به فردی در طول-موج های برانگیختگی کم ۲۵۴ nm و هم چنین در طول موج برانگیختگی ۵۴۰ nm با شدت زیاد به دست آمد. شیشه‌سرامیک‌های آلاییده شده و عملیات حرارتی شده در دمای ^oC ۶۸۰ به مدت ۴ ساعت قابلیت کاربردهای فوتونیکی نظیر لیزرهای حالت جامد را دارند.

کلمات کلیدی: شیشه‌سرامیک شفاف، نانوبلور، یون آلاینده، خواص نشری، خواص اپتیکی

فهرست

فهرست جدول‌ها.....أ

فهرست شکل‌ها.....ب

فصل ۱- مقدمه ۱

فصل ۲- مروری برمنابع مطالعاتی ۴

۲-۱. خواص و کاربرد شیشه سرامیک‌ها.....۴

۲-۲. شیشه سرامیک شفاف ۵

۲-۳. شیشه‌سرامیک‌های شفاف اکسی‌فلورایدی ۹

۲-۴. بررسی خاصیت نورتابی در شیشه سرامیک آلاییده شده به یون‌های فعال ۱۱

۲-۵. جذب ۱۲

۲-۶. ویژگی‌های طیفی Cr^{3+} ۱۶

۲-۷. ویژگی‌های طیفی Ce^{3+} ۱۹

۲-۸. ویژگی‌های طیفی Y^{3+} ۲۱

۲-۹. ضریب شکست.....۲۱

۲-۹-۱. بررسی اختلاف ضریب شکست فاز بلورین و شیشه.....۲۵

۲-۱۰. کاربرد شیشه‌ها در لیزر ۲۶

۲-۱۱. ضریب جذب اپتیکی ۲۷

فصل ۳- روش تحقیق ۳۱

۳-۱. مواد اولیه ۳۱

۳-۲. انتخاب ترکیب ۳۲

۳-۳. فرآیند ذوب و تهیه شیشه ۳۲

۳-۴. آنالیز حرارتی ۳۳
۳-۵. آماده سازی نمونه ۳۳
۳-۶. عملیات حرارتی شیشه ۳۳
۳-۷. آنالیز فازی و مطالعات ساختاری ۳۴
۳-۸. بررسی خواص نوری ۳۴
۳-۹. تبدیل فوریه فروسرخ ۳۴
فصل ۴ - نتایج و بحث ۳۵
۴-۲. آنالیز حرارتی ۳۶
۴-۳. عملیات حرارتی و آنالیز فازی ۳۸
۴-۳-۱ مرحله جوانه زنی و رشد ۳۸
۴-۳-۲ . تهیه شیشه‌سرامیک شفافیت در شیشه بدون یون آلاینده ۳۹
۴-۴. بررسی طیف تبدیل فوریه فروسرخ ۴۴
۴-۵. خواص فیزیکی ۴۸
۴-۵-۱. چگالی و حجم مولی ۴۹
۴-۶. خواص اپتیکی شیشه و شیشه سرامیک در حضور یون های آلاینده ۵۱
۴-۶-۱. طیف جذب مرئی- فرابنفش ۵۱
۴-۶-۲. انرژی نوار ممنوعه ۵۷
۴-۷. ضریب شکست نمونه‌های شیشه در حضور یونهای آلاینده ۶۴
۴-۸. بررسی خواص نشری ۶۷
۴-۹. مطالعات میکروسکوپی ۸۲
فصل ۵- نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۸۹
منابع ۹۰

فهرست جدول‌ها

جدول ۲-۱: بالاترین انرژی ارتعاشی در شیشه‌های گوناگون ۹

جدول ۲-۲: طبقه بندی انواع نورتابی ۱۲

جدول ۲-۳: اختلاف انرژی ΔE_c بین دو تراز ^2E و $^4T_2$ در یون Cr^{3+} ۱۸

جدول ۳-۱: ترکیب شیمیایی و اجزای سازنده شیشه ها ۳۲

جدول ۳-۲: ترکیب شیمیایی اکسیدهای آلاینده در شیشه ۳۲

جدول ۴-۱: آنالیز عنصری شیشه با روش شیمی تر ۳۵

جدول ۴-۲: مشخصات حرارتی Tg، T_{on}، Tp و T_s و شاخص پایداری حرارتی (ΔT) در شیشه‌ها ۳۷

جدول۴-۳: چگالی و حجم مولی شیشه در حضور یون‌های آلاینده ۵۰

جدول ۴-۴: انرژی نوار ممنوعه نمونه‌های شیشه و شیشه سرامیک های آلاییده شده ۶۲

جدول۴-۵: ضریب‌شکست و قطبش‌پذیری شیشه بدون یون آلاینده و در حضور یون‌های آلاینده. ۶۵

جدول ۴-۶: شعاع کاتیونی و قدرت میدان کاتیونی یون‌های کروم، سریم و ایتریم..... ۶۶

جدول ۴-۷: اپتیک بازی شیشه بدون آلاینده و در حضور یون‌های آلاینده..... ۶۷

فهرست شکل‌ها

شکل۲- ۱. ترازهای الکترونی و زیرترازهای ارتعاشی و انتقالات بین این ترازها ۱۴
شکل۲- ۲. نمودار سطوح انرژی در حالت ۳ ترازی و ۴ ترازی ۱۴
شکل۲- ۳. شماتیک فرآیندهای رهاسازی غیرتابشی در حالت بین یونی ۱۶
شکل۲- ۴. نمودار سطوح انرژی یون Cr^{+3} و قدرت میدان لیگاندی آن در موقعیت های هشت‌وجهی شبکه ...۱۸
شکل۲- ۵. نمودار سطوح الکترونی Ce^{+3}. ۲۱
شکل۲- ۶. قطبش‌پذیری جهتی.....۲۳
شکل۲- ۶. قطبش‌پذیری سطحی ۲۴
شکل۲- ۸. نوار ممنوعه مستقیم و غیرمستقیم ۲۹
شکل۴- ۱. گرمانگاشت DTA شیشه بدون یون آلاینده، شیشه آلاییده شده با Cr و شیشه آلاییده شده با Cr-Ce با سرعت گرمایش ۱۰ $^{o}C/min$.....۳۶
شکل۴- ۲. الگوی XRD شیشه بدون آلاینده در دماهای تبلور مختلف به مدت ۴ ساعت. ۳۹
شکل۴- ۳. میانگین اندازه بلورها در شیشه بدون آلاینده در دماهای تبلور ۷۰۰ ^{o}C و ۶۸۰ ،۶۶۰. .....۴۰
شکل۴- ۴. طیف عبوری شیشه بدون آلاینده و شیشه‌سرامیک آن با دمای تبلور ۶۸۰^{o}C به مدت ۴ ساعت ...۴۱
شکل۴- ۵. الگوی XRD شیشه و شیشه‌سرامیک آلاییده شده با Cr-Ce و Cr با دمای تبلور ۶۸۰ ^{o}C به مدت ۴ ساعت ۴۲
شکل۴- ۶. الگوی XRD شیشه آلاییده شده با Y-Cr-Ce در دماهای تبلور ۷۰۰^{o}C و۶۸۰، ۶۶۰. .....۴۳
شکل۴- ۷. نمودار FTIR شیشه بدون یون آلاینده و شیشه آلاییده شده با Cr و Cr-Ce ۴۵
شکل۴- ۸. طیف FTIR شیشه بدون آلاینده، شیشه آلاییده شده Cr-Ce و Y-Cr-Ce ۴۷
شکل۴- ۹. طیف FTIR شیشه‌سرامیک‌های بدون آلاینده و آلاییده شده با دمای تبلور ۶۸۰ ^{o}C ۴۸
شکل۴- ۱۰. طیف جذبی شیشه و شیشه سرامیک بدون آلاینده.....۵۲
شکل۴- ۱۱. طیف جذبی شیشه و شیشه سرامیک‌های آلاییده شده با Cr ۵۳
شکل۴- ۱۲. طیف جذبی شیشه و شیشه سرامیک‌های آلاییده شده با Cr-Ce ۵۴
شکل۴- ۱۳. طیف جذبی شیشه و شیشه سرامیک‌های آلاییده شده با Cr-Ce-Y ۵۶
شکل۴- ۱۴. نمودار $(\alpha h\boldsymbol{\nu})^{1/n}$ برحسب $h\boldsymbol{\nu}$ نمونه‌های شیشه ۵۸

شکل۴- ۱۵. نمودار $(\alpha h\nu)^{1/n}$ برحسب $h\nu$ شیشه‌سرامیک آلاییده شده با Cr با زمان تبلور مختلف ۵۹
شکل۴- ۱۶. نمودار $(\alpha h\nu)^{1/n}$ برحسب $h\nu$ شیشه سرامیک آلاییده شده Cr-Ce با زمان تبلور مختلف.....۶۰
شکل۴- ۱۷. نمودار $(\alpha h\nu)^{1/n}$ برحسب $h\nu$ شیشه‌سرامیک آلاییده شده با Cr-Ce-Y با دماهای رشدگوناگون ۶۱
شکل۴- ۱۸. تغییر انرژی نوار ممنوعه با دمای تبلور در شیشه آلاییده شده با Y-Ce-Cr ۶۳
شکل۴- ۱۹. طیف نشری شیشه و شیشه سرامیک بدون آلاینده در طول موج برانگیختگی ۴۰۰ نانومتر.....۶۸
شکل۴- ۲۰. طیف نشری شیشه سرامیک آلاییده شده با Cr با دمای عملیات حرارتی ۶۸۰^{o}C در λ_{exc} =۴۰۰nm ۷۰
شکل۴- ۲۱ طیف نشری شیشه و شیشه سرامیک آلاییده شده با Cr در ۵۵۰ nm و λ_{exc}=۴۵۰ .....۷۲
شکل۴- ۲۲. ترازهای انرژی Cr^{4+}. ۷۴
شکل۴- ۲۳. انتقال انرژی بین یون Cr^{3+} با Cr^{4+}.....۷۵
شکل۴- ۲۴.طیف نشری شیشه و شیشه‌سرامیک آلاییده شده با Cr در λ_{exc}=۶۵۰nm ۷۳
شکل۴- ۲۵. برازش گاؤسی طیف نورتابی شیشه‌سرامیک آلاییده شده Cr ۷۴
شکل۴- ۲۶. انتقال انرژی بین کروم و سریم ۷۶
شکل۴- ۲۷. طیف نشری شیشه و شیشه‌سرامیک آلاییده شده با Cr-Ce در ۵۸۰ nmو λ_{exc}=۵۱۰ .....۷۷
شکل۴- ۲۸. طیف نشری شیشه‌سرامیک آلاییده شده با Y- Cr-Ce در ۵۴۰nm و λ_{exc}=۳۶۸،۴۰۰ .....۷۹
شکل۴- ۲۹. طیف نشری شیشه‌سرامیک آلاییدهشده با Cr-Ce-Y در ۵۴۰ nm و λ_{exc}=۴۷۰ .....۸۰
شکل۴- ۳۰. طیف نشری شیشه و شیشه سرامیک آلاییده شده با Cr-Ce-Y در ۶۵۰،۲۵۴ nm λ_{exc}= ۸۱
شکل۴- ۳۱. تصویر SEM شیشه‌های کوئنچ شده.....۸۳
شکل۴- ۳۲. تصویر SEM شیشه‌سرامیک بدون آلاینده ۸۴
شکل۴- ۳۳. طیف EDAX شیشه‌سرامیک بدون آلاینده.....۸۵
شکل۴- ۳۴. تصویر SEM از شیشه‌سرامیک آلاییده شده با Cr_2O_3.....۸۶
شکل۴- ۳۵. تصویر SEM شیشه‌سرامیک آلاییده شده با Cr_2O_3 -CeO_2 .....۸۷
شکل۴- ۳۶. تصویر SEM شیشه‌سرامیک آلاییده شده با Y_2O_3-Cr_2O_3-CeO_2.....۸۸

فصل اول: مقدمه

پیشرفت‌های اخیر در فوتونیک، به پیشرفت در علم مواد و فهم فیزیک مربوط به آن ارتباط دارد. کشف مواد جدید نظیر شیشه و شیشه‌سرامیک‌ها، نقش کلیدی در پیشرفت وسایل فوتونیکی داشته و کاربردهای مختلفی نظیر لیزرهای حالت جامد، مبدل‌های فرکانسی، تعدیل کننده های نور، آشکارسازها برای این مواد مطرح شده است [۱].

شیشه‌سرامیک‌های شفاف اکسی‌فلورایدی آلاییده شده با یون‌های خاک نادر یا فلزات واسطه خواص مناسب برای کاربردهای اپتوالکترونیک و فوتونیکی بسیاری مانند لیزرها و تقویت کننده‌های نوری دارند. این شیشه‌سرامیک‌ها ترکیبی از ویژگی‌های شفافیت، پایداری مکانیکی، شیمیایی و شکل‌دهی مناسب شیشه‌های اکسیدی و از سوی دیگر انرژی کم فونونی، انحلال زیاد یون‌های آلاینده در فاز بلورین و تبلور مناسب شیشه‌های فلورایدی را دارا هستند؛ هم‌چنین یون‌های آلاینده در شیشه‌سرامیک شفاف به دلیل نفوذ بالای نور در این زمینه بسیار فعال هستند. شرط شفافیت در این شیشه‌سرامیک‌ها، وجود نانوبلورهای کوچک‌تر از ۴۰nm و اختلاف کم ضریب-شکست بین فاز بلوری و شیشه است؛ تشکیل نانوبلورها نیازمند درک عمیق سازوکارهای تبلور و کنترل مرحله جوانه‌زنی و رشد فاز بلورین در شیشه‌ها است. نوع، اندازه و توزیع اندازه نانوبلورها در زمینه شیشه از مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده خواص نهایی است و نیازمند تعیین مناسب ترکیب، کنترل عملیات‌حرارتی تبلور و بررسی-های ریزساختاری است [۲, ۳].

شیشه‌سرامیک‌های شفاف اکسی‌فلورایدی به عنوان ماده نورتاب می‌توانند خواص نشری ایجاد کنند. هر ماده نورتاب از دو جز ماده میزبان و مرکز نورتابی تشکیل شده است؛ مرکز نورتابی مکانی است که در آن جذب و تهییج الکترونی رخ می‌دهد که معروف‌ترین آن ها خاک‌های نادر و فلزات واسطه هستند. این یون‌ها با توجه به قدرت میدان لیگاندی تراز f یا d و ترازهای الکترونی خود خواص ویژه نورتابی و اپتیکی را در شیشه‌ها ایجاد می‌کنند[۴].

یون‌های آلاینده در شیشه سرامیک ها مراکز فعال نوری هستند و علاوه بر ایجاد ترازهای انرژی جدید که موجب خواص نورتابی می‌شود، اغلب به بهبود قابلیت تبلور شیشه‌ها نیز کمک می‌کنند. اغلب خاک‌های نادر به دلیل اتصالات ضعیف با مدهای ارتعاشی شبکه دارای نوارهای نشری قوی‌ای هستند، اما در سال‌های اخیر فلزات واسطه به دلیل نوار نشری پهن، قیمت پایین و فعالیت نوری بالا در زمینه شیشه‌سرامیک مورد توجه قرار گرفته اند [۵].

یون‌های آلاینده در شیشه‌سرامیک ها می توانند از نظر موقعیت مکان اتمی در دو مکان شیشه یا بلور قرار گیرند و به دلیل تفاوت انرژی فونونی، رفتار نوری یون‌ها در این دو مکان متفاوت خواهد بود. در اغلب موارد یون‌های آلاینده در فاز بلورین، گسیل تابشی و بازده نشری مناسب‌تری دارند. با تغییر ترکیب شیشه، محدوده نشری یون‌های آلاینده و انرژی ارتعاشی محل قرارگیری یون‌ها تغییر یافته و خواص نشر در طول موج‌های گوناگون ایجاد می‌شود؛ بنابراین خانواده‌های گوناگونی از ترکیب شیشه هم‌چون آلومینوسیلیکاتی، اسپینل، مولایت و میکا برای ایجاد خاصیت فوتونیک مختلف مطرح می‌شوند [۲, ۶].

استفاده همزمان از چند یون آلاینده به منظور انتقال انرژی بین سطوح الکترونی، افزایش طول عمر نشر و ایجاد واسطه برای انحلال بیش‌تر یون‌های آلاینده در فاز بلورین به کار می‌رود و کاربردهای مبدل بالایی و پایینی و بهبود عملکرد لیزرها براساس انتقالات انرژی بین یون‌های آلاینده بیان شده است [۷].

هدف از انجام این پژوهش تهیه شیشه سرامیک شفاف و بررسی خواص نشری آن در حضور یون‌های آلاینده Cr_2O_3، یون‌های آلاینده دوتایی CeO_2 -Cr_2O_3 و یون‌های آلاینده سه تایی Y_2O_3-CeO_2-Cr_2O_3 است. شیشه-

سرامیک شفاف نانوساختار با کنترل عملیات حرارتی در دو مرحله جوانه‌زنی و رشد قابل ساخت هستند. در دمای جوانه‌زنی سطح شیشه از جوانه‌های فاز بلورین اشباع می‌شود و سپس رشد کنترل شده جوانه‌ها در دمای رشد صورت می‌گیرد [۸]؛ بنابراین نمونه‌ها در دو مرحله جوانه‌زنی و رشد عملیات حرارتی شدند. عملیات حرارتی موجب انحلال یون‌های آلاینده داخل فاز بلورین و افزایش اندازه بلورها می‌شود. این امر انرژی سطوح الکترونی و خطوط نشری را تغییر می‌دهد [۴]؛ بنابراین در نمونه‌های آلاییده شده با Cr_2O_3 و آلاییده شده با CeO_2-Cr_2O_3 اثر زمان ماندگاری در دمای رشد و در نمونه‌های آلاییده شده با Y_2O_3-CeO_2-Cr_2O_3 اثر دماهای رشد گوناگون بر نوار جذبی مرئی-فرابنفش و خواص اپتیکی مورد بررسی قرار گرفت.

حضور یون‌های آلاینده بر نظم کوتاه دامنه شیشه تأثیرگذار است و اتصالات سیلیکاتی، خواص فیزیکی، حرارتی و خواص اپتیکی شیشه‌ها نظیر طیف جذب، انرژی ممنوعه و ضریب شکست را تغییر می‌دهد [۹]؛ بنابراین خواص فیزیکی شیشه‌ها نظیر: چگالی، حجم مولی شیشهها اندازه گیری شدند. هم‌چنین طیف‌سنجی تبدیل فروسرخ فوریه به منظور بررسی اثر یون‌های آلاینده بر اتصالات شیشه و شیشه‌سرامیک و طیف‌سنجی جذب مرئی- فرابنفش به منظور تعیین خواص اپتیکی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. برخی از یون‌های آلاینده نقش جوانه‌زا را در شیشه دارند و بر جدایش فاز و تبلور شیشه اثرگذار هستند؛ بنابراین مطالعات ریزساختاری به منظور تعیین نحوه تبلور و تأثیر یون‌های آلاینده بر آن صورت گرفت.

فصل‌دوم: مروری برمنابع مطالعاتی

۲-۱. خواص و کاربرد شیشه سرامیک‌ها

شیشه ها و شیشه‌سرامیک‌ها کاربردهای وسیعی نظیر کاربرد نوری و فوتونیکی دارند. شیشه‌سرامیک‌ها نسبت به شیشه‌ها و بلورها ویژگی‌هایی هم‌چون هزینه تولید مناسب و سهولت در شکل‌دهی نسبت به بلورها، ، بهره‌گیری از خواص اپتیکی و مکانیکی شیشه‌ها، محیط بلوری مناسب برای نشر یون‌های آلاینده با توزیع یکنواخت‌تر و خاصیت غیرخطی از جمله مزایای شیشه‌سرامیک‌ها است که موجب کاربردهای فوتونیک و اپتوالکترونیک این مواد شده است [۲, ۹].

زمینه‌ای که یون‌های آلاینده در آن قرار می‌گیرند باید جذب کم نور، ضریب انتقال زیاد فوتون و پاشندگی[1] کم نور داشته باشد. بخشی از جذب نور به طبیعت ماده و بخش دیگر به عیوب ایجاد شده در مرحله ساخت و آماده-سازی نمونه مربوط می‌باشد. هم چنین پاشندگی کم نور یا عدد آبه[2] بزرگ‌تر از ۵۵ از دیگر ویژگی‌های مورد توجه در نمونه‌های با کاربرد فوتونیکی است و به ضریب‌شکست نمونه بستگی دارد؛ عدد آبه با رابطه ۲-۱ تعیین می‌شود:

1. Dispersion
2. Abbe

$$V_d = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c} \qquad (۱-۲)$$

در این رابطه n_f، n_d و n_c به ترتیب ضریب‌شکست نمونه در طول موج‌های ۴۸۶، ۵۸۹ و ۶۵۶ نانومتر است[۱۰].

در برخی از کاربردهای اپتیکی و فوتونیکی عامل اطمینان[۳] (FOM) طبق رابطه ۲-۲ بیان می‌شود و مقادیر بالای آن برای این کاربردها نیاز است[۱۱].

$$FOM = \frac{n_2}{\alpha \lambda} \qquad (۲-۲)$$

در این رابطه n_2 ضریب شکست غیرخطی، α ضریب جذب و λ طول موج به کار رفته است. برای ایجاد وسایل با FOM بالا، ضریب جذب کم و ضریب شکست غیرخطی زیاد در نمونه مورد نظر نیاز است؛ این ویژگی‌ها در شیشه‌سرامیک شفاف با انتخاب مناسب ترکیب شیشه ایجاد می‌شود.

۲-۲. شیشه‌سرامیک شفاف

شیشه‌سرامیک‌های شفاف ماده مناسب برای اغلب کاربردهای فوتونیک نظیر نمایشگرهای دوقطبی ساطع کننده نور، لیزرها و تقویت کننده‌های نوری هستند. زیرا نور به درون آن به آسانی نفوذ می‌کند و هم چنین یون‌های آلاینده به عنوان مراکز نورتابی در این زمینه فعال خواهد بود. شیشه‌سرامیک‌های شفاف علاوه بر کاربردهای فوتونیک، کاربردهای گسترده دیگری هم‌چون آینه‌های تلسکوپ، نمایشگرهای کریستال مایع، سلول‌های خورشیدی دارند[۱۲].

شفافیت در شیشه‌سرامیک‌ها با پخش و جذب کم نور امکان‌پذیر خواهد بود [۱۳]. سازوکارهای مختلفی که باعث جذب بالاتر در شیشه‌سرامیک‌ها می‌شود، شامل موارد زیر می باشد:

[3] Figure of merite

- تابش با طول‌موج کوتاه (فرابنفش) موجب انتقال الکترون از نوار ظرفیت ماده به اوربیتال‌های با انرژی بالاتر می‌شود. در تابش‌های با انرژی برابر با انرژی نوار ممنوعه، الکترون ها تهییج شده و با جذب این پرتوها به سطوح نوار هدایت منتقل می‌شود.
- تابش در ناحیه‌ی فروسرخ انرژی کم‌تر نسبت به فرابنفش دارد و باعث انتقالات الکترونی نمی‌شود. عاملی که باعث افزایش جذب و به عبارت دیگر کاهش عبور نور در این محدوده می‌شود، مربوط به ایجاد ارتعاشات مولکول‌های ماده است.
- عیوب موجود در ساختار مانند جاهای خالی، حفرات و ناخالصی‌ها نیز با جذب نور برخوردی شفافیت نمونه را کاهش می‌دهد.

پخش کم در شیشه‌سرامیک‌ها با موارد زیر حاصل می‌شود:

- اختلاف ضریب‌شکست فاز بلورین و شیشه با یکدیگر ناچیز باشد.
- بلورهای با اندازه کوچک‌تر از طول‌موج نور عبوری، باعث کاهش پخش می‌شود. برای بررسی پخش در شیشه‌سرامیک‌ها دو نظریه بیان شده است؛ در نظریه اول، پخش نور توسط هریک از ذرات را مستقل از یکدیگر فرض شده و براساس آن برای ایجاد شفافیت مناسب به بلورهای با شعاع کم‌تر از nm ۱۵ و تفاوت ضریب‌شکست کم‌تر از ۰/۱ بین دو فاز شیشه‌ای و بلورین نیاز است. اما در نظریه دوم، در پخش نور فاصله ذرات نسبت به هم مورد توجه قرار گرفته و بر طبق این نظریه فاصله ذرات نباید کوچک‌تر از شعاع ذره باشد و حداکثر هم تا ۶ برابر شعاع ذره مجاز می باشد. برطبق این نظریه برای ایجاد شفافیت مناسب اندازه ذرات حداکثر تا nm ۳۰ و اختلاف ضریب‌شکست تا ۰/۳ مجاز می‌باشد[۱۴].

اندازه، توزیع اندازه، درصد حجمی فاز بلورین از عوامل مهم و تأثیرگذار در کاربردهای فوتونیک هستند. در کاربردهای نوری فاز بلورین با اندازه کوچک‌تر از نصف طول موج برخوردی، توزیع اندازه باریک و یکنواخت در زمینه شیشه اهمیت دارد. جدایش فاز مایع- مایع، از جمله فرآیندهایی است که موجب تسهیل در تبلور شیشه-