



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



بررسی تغییرات گاف اپتیکی شیشه و نانو شیشه-سرامیک‌های آلاینده به Eu^{3+} ناشی 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 مطالعه خواص اپتیکی از قبیل گاف اپتیکی و انرژی یورباغ شیشه و نانو شیشه-سرامیک‌های آلاینده به Eu^{3+} با ترکیب $64.5\text{P}_2\text{O}_5$, 35CaF_2 , $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3$ قبل و بعد از تابش باریکه‌ی الکترونی با انرژی 10 MeV مورد بررسی قرار گرفته است. سپس طیف جذبی نمونه‌ها در بازه ۲۰۰ تا ۱۰۰۰nm گرفته شده است. طیف جذبی نشان از تشکیل مراکز رنگی در محیط شیشه و شیشه-سرامیک می‌دهد. نمودارهای تاو نشان می‌دهند که پرتو دهی باعث کاهش گاف نوری مجاز مستقیم و افزایش انرژی یورباغ شده اند.

کلید واژه- پرتو دهی الکترونی، مراکز رنگی، شیشه آلاینده به Eu^{3+} ، نانو شیشه-سرامیک.

The investigation of optical band gap changes of Eu^{3+} doped glass and nano glass-ceramics due to 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- In this research, the optical properties such as optical band gap and Urbach energy of Eu^{3+} doped glass and nano glass-ceramics (with composition of $64.5\text{P}_2\text{O}_5$, 35CaF_2 , $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3$) before and after electron beam irradiation with energy 10MeV have been investigated. The absorption of samples was measured in the wavelength range 200 to 1000nm that it shows the formation of color centers in Eu^{3+} doped glass and nano glass-ceramics. The Tau diagrams indicated that the electron irradiation can reduce the optical band gap and enhance Urbach energy.

Keywords: Electron irradiation, Color centers, Eu^{3+} doped glass, Nano glass ceramic

مقدمه

گاف الکتريکی و اپتیکی به ترتیب فاکتورهای عمومی برای محاسبه رسانایی الکتريکی و تهییج اپتیکی مواد می باشند. در خصوص گاف اپتیکی، تئوری تاوک^۱ به بررسی لبه-ی جذب مواد آمورف بخصوص مواد شیشه‌ی نیمه رسانا می پردازد. موادی که در ناحیه ی فرابنفش نزدیک، ضریب جذب بالایی داشته باشند. این تئوری به محاسبه‌ی گاف اپتیکی نوار انرژی و پهن شدگی لبه های جذب نوار انرژی می پردازد. در اکثر مواد آمورف نمودار تغییرات ضریب جذب در محدوده‌ی مرئی-فرابنفش برحسب انرژی فوتون را می توان به سه بخش تقسیم کرد. ناحیه اول اغلب مربوط به انتقالات فونونی است و به علت انرژی کمتر نسبت به باند ممنوعه، انتقالات فوتونی در آن دیده نمی‌شود. ناحیه دوم (ناحیه تاوک) مربوط به جذب بالای ناشی از گاف اپتیکی نوری و انتقالات بین باندي است. در نهایت ناحیه سوم، شرحی از ناحیه یورباغ^۲ است [۱].

استفاده از شیشه‌ها در قطعات اپتیکی و لیزری که در فضای کهنکشان(ماهواره‌ها) و در معرض تابش‌های کهنکشانی غیر محافظت شده کار می کنند، روز افزون است. این کاربردها باعث شده، بررسی و کسب دانش در زمینه مهندسی گاف اپتیکی این قطعات به منظور دستیابی به میزبان های اپتیکی با گاف نواری پایین، اهمیت شناخت اثرات پرتویی بر روی این قطعات را بیشتر نمایان می‌سازد [۲].

هدف از این مقاله بررسی تغییرات خواص اپتیکی (از قبیل گاف اپتیکی و انرژی یورباغ) شیشه و شیشه-سرامیک آلاییده به Eu^{3+} در اثر پرتودهی الکترونی است.

بخش تجربی

ترکیب $64.5P_2O_5$, $35CaF_2$, $0.1Eu_2O_3$ برای ساخت شیشه بکار رفته است. و سپس با روش اصلاح حرارتی نانو شیشه-سرامیک آلاییده به Eu^{3+} بدست آورده شده است. روش ساخت و مشخصات این ترکیب در مقاله [۳] آمده‌است. همانطور که در آن مقاله توضیح داده شده، در شیشه-سرامیک فاز بلوری $Ca(PO_3)_2$ با اندازه‌ای ذرات در حدود 39 nm تشکیل گردیده است. میله‌ها را تحت تابش باریکه

الکترونی با انرژی 10MeV با دز دریافتی 10 kGy قرار داده می‌شود طیف جذبی نمونه‌ها قبل و بعد از تابش با استفاده از دستگاه Cary Eclipse Varion اندازه‌گیری شد. همه این اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق انجام شد. در ادامه به علت تنوع نمونه‌ها از نام‌های اختصار $Eu-GC$, $Eu-G$, $Eu-el$ و $Eu-el$ GC به ترتیب برای شیشه آلاییده به Eu^{3+} ، شیشه-سرامیک آلاییده به Eu^{3+} ، شیشه باریکه الکترونی-خورده آلاییده به Eu^{3+} و شیشه-سرامیک باریکه الکترونی-خورده آلاییده به Eu^{3+} استفاده می‌شود.

نتایج و بحث

شکل ۱ طیف جذبی شیشه‌ی آلاییده به Eu^{3+} را قبل و بعد از بازپخت و پرتودهی نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که $Eu:G$ و $Eu:GC$ در نواحی حدود 350 nm به بالا شفافیت نسبتاً خوبی دارد، بعد از پرتودهی، جذب در کل نواحی مرئی برای هردو نمونه افزایش پیدا کرده و این ناشی از تشکیل مراکز رنگی^۳ در شیشه است. تشکیل مراکز رنگی با مشاهده‌ی ظاهری نمونه‌ها نیز قابل رویت است (تغییر رنگ نمونه‌ها از بی رنگی به قهوه ایی تیره). این مراکز رنگی همان عیوب شبکه هستند که باعث جابجایی لبه جذب در شیشه شده‌اند. الکترون‌های ناشی از پرتودهی در حفره‌های آنیونی شبکه گیر می‌افتند و این‌ها فوتون‌ها در ناحیه مرئی را جذب می‌کنند [۴]. از طیف جذبی برای محاسبه‌ی مقادیر گاف نوار اپتیکی دو نمونه‌ی $Eu:G$ و $Eu:GC$ استفاده می‌شود. گاف اپتیکی را می توان با رسم $(\alpha hv)^{1/n}$ رابطه (۱) (رابطه تاوک) بر حسب انرژی $h\nu$ و محاسبه عرض از مبدا خط مماس بر ناحیه مستقیم نمودار بدست آورد [۵، ۶]:

$$\alpha hv = B(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

که n توانی است که نوع گذار الکترونی را با مقادیر 0.5 ، 2 ، $1/5$ و 3 مشخص می‌کند. این مقادیر به ترتیب با گذارهای مستقیم مجاز، غیر مستقیم مجاز، مستقیم ممنوع و غیر مستقیم ممنوع مرتبط هستند. در این رابطه، E_g

¹ Tauc theory
² Urbach

³ Color centers

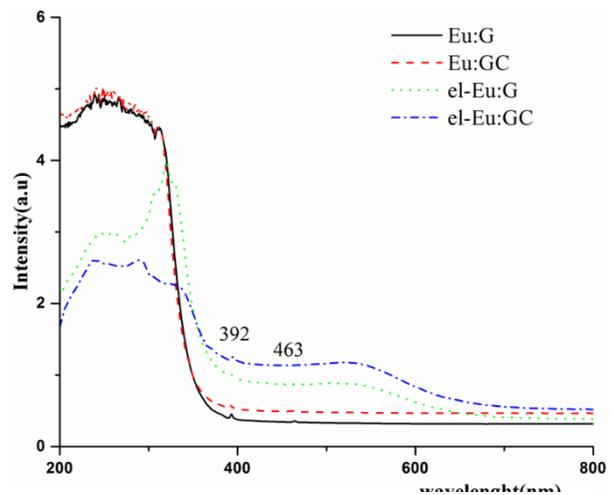
گذارهای مختلف هستند. بعد از پرتودهی الکترونی گاف اپتیکی نمونه‌ها کاهش پیدا کرده و با افزایش دز تابیده شده از ۱۰ kGy به ۴۰ kGy همچنان کاهش مقدار گاف اپتیکی داریم. نانو شیشه-سرامیک آلاینده به Eu^{3+} نسبت به شیشه کاهش گاف اپتیکی بیشتری را دارد. این پدیده تغییر ساختاری و افزایش عیوب ساختاری در شیشه و نانو شیشه-سرامیک بعد از پرتودهی را نشان می‌دهد. همچنین عیوب شبکه باعث شکل‌گیری ترازهای مجازی و مراکز رنگی در شیشه شده است. مقادیر انرژی یورباغ (دنباله‌ی انرژی در نوار ظرفیت و رسانش که در گاف نواری ادامه پیدا کرده است) در جدول ۱ نشان داده شده است. از روی نمودارها مشخص است که بعد از پرتودهی دو شانه تغییر شیب شکل گرفته است و دلیل آن شکل‌گیری ترازهای مجازی و مراکز رنگی در اثر پرتودهی می‌باشد. همچنین بعد از پرتودهی (بخصوص برای اولین شانه)، افزایش مقدار انرژی یورباغ مشاهده می‌گردد. همانطور که از قبل هم گفته شده انرژی یورباغ E_u مقادیر بی‌نظمی را در ساختار شیشه و بلور نشان می‌دهد. افزایش این مقدار پس از پرتودهی حاکی از ایجاد پیوندهای ضعیف و عیوب شبکه‌ی بیشتر و در نتیجه افزایش بی‌نظمی در ساختار ماده دلالت دارد [۸، ۱۰].

نتیجه گیری

پرتودهی الکترونی با دز ۱۰ و ۴۰ بر روی دو نمونه‌ی شیشه و نانو شیشه-سرامیک آلاینده به Eu^{3+} با ترکیب $(\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3)$ انجام شد که به طور خلاصه اثرات ذیل را داشت.

(الف) باعث تشکیل مراکز رنگی در ماده میزبان گردید. این مراکز رنگی در ناحیه مرئی جذب دارند. شفافیت شیشه و نانو شیشه-سرامیک میزبان در ناحیه فرابنفش کاهش یافته و در ناحیه مادون قرمز نزدیک نیز تغییر ناچیزی داشته است.

(ب) پایداری و ماندگاری تغییرات ایجاد شده از قبیل پیدایش مراکز رنگی با گذشت زمان و تا دمای زیر 300°C در شیشه‌های سیلیکاتی صنعتی بعد از پرتودهی در دمای محیط در مدت چند ساعت محوشدگی مراکز رنگی اتفاق می‌افتاد. (ج) کاهش گاف اپتیکی نمونه‌های و افزایش انرژی یورباغ بعد از پرتودهی.



شکل ۱: طیف جذبی نمونه‌های Eu:G, Eu:GC, el-Eu:G و el10-Eu:GC

گاف اپتیکی شیشه است. $h\nu$ میزان انرژی فوتون فرودی است با طول موج تغییر می‌کند و همچنین B مقداری ثابت و نشان‌دهنده ثابت پسماند باند می‌باشد. این پارامتر، فاکتوری وابسته به دما و ضریب شکست نمونه است اما با توجه به اینکه در حین اندازه‌گیری طیف جذبی، دما تقریباً ثابت است وابستگی به دما صرف نظر شده است [۵-۶].

یورباغ در سال ۱۹۵۳ به طور تجربی پی برد که ضریب جذب به طور نمایی به انرژی فوتون‌ها وابسته است [۷]. در کلی‌ترین شکل، این وابستگی می‌تواند به صورت زیر نوشته شود [۸، ۹].

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (2)$$

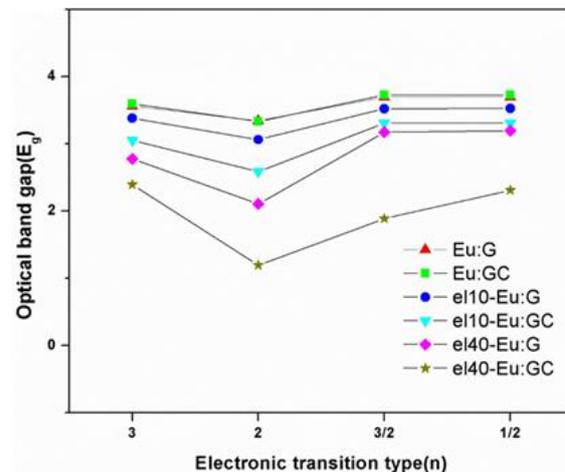
این رابطه در حالت دمای ثابت نوشته شده است. رفتار نمایی به دلیل دنباله‌ی نواری وابسته به نوار ظرفیت و رسانش می‌باشد که در داخل گاف نواری کشیده شده است. علت آن، جست و خیز پتانسیل میدان‌های داخلی همبسته با بی‌نظمی ساختاری در بسیاری از مواد بلوری و آمورف است. مقدار انرژی یورباغ از وارون شیب بخش خطی $\ln(\alpha)$ نسبت به انرژی فوتون برای هر نمونه است.

مقادیر محاسبه شده گاف اپتیکی و انرژی یورباغ در جدول ۱ آورده شده و به منظور مقایسه و بحث، مقادیر گاف نواری در شکل ۲ نمایش داده شده است. همانطور که از این شکل مشخص می‌باشد شیشه و نانو شیشه-سرامیک قبل از پرتودهی هر دو دارای مقادیر مشابهی از گاف اپتیکی برای

جدول ۱: مقادیر گاف اپتیکی برای نمونه‌های آلاییده به Eu^{3+} قبل و بعد از پرتودهی در نه‌های مختلف

$E_g(n=3)$ (eV)	$E_g(n=3/2)$ (eV)	$E_g(n=2)$ (eV)	$E_g(n=0.5)$ (eV)	E_u (eV)	نمونه
۳/۶۹۵۲	۳/۵۶۰۴	۳/۳۴۳۲	۳/۶۹۷۸	۰/۲۱۸۶	Eu:G
۳/۷۲۷۵	۳/۵۹۲۹	۳/۳۳۳۷	۳/۷۲۶۲	۰/۲۲۸۹	Eu:GC
۳/۵۲۲۳	۳/۳۸۱۸	۳/۰۶۳۱	۳/۵۲۹۴	۰/۲۵۹۷ ۰/۵۴۰۶	el10- Eu:G
۳/۳۰۶۸	۳/۰۵۱۸	۲/۵۸۷۷	۳/۳۰۵۴	۰/۵۴۶۷ ۰/۵۵۲۱	el10- Eu:GC
۳/۱۷۴۳	۲/۷۷۶۶	۲/۱۰۷۱	۳/۱۹۶۸	۰/۸۴۳۱ ۰/۳۱۰۴	el40- Eu:G
۱/۸۸۷۵	۲/۳۹۵۴	۱/۱۹۵۵	۳/۳۱۲۳	۱/۲۱۸۶ ۰/۵۹۱۵	el10- Eu:GC

- [3] H. Rahimian, Y. Hatefi, A.D. Hamedan, S.P. Shirmardi, H. Mokhtari, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 487 (2018) 46-52.
 [4] D. Ehrst, W. Vogel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 65 (1992) 1-8.
 [5] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, first edition ed., plenum, london, 1974.
 [6] M. Shakeri, M. Rezvani, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79 (2011) 1920-1925.
 [7] M. Kurik, *physica status solidi (a)*, 8 (1971) 9-45.
 [8] I. Weinstein, A. Zatsepin, V. Kortov, *Journal of non-crystalline solids*, 279 (2001) 77-87.
 [9] V. Arbuzov, A. Zatsepin, V. Kortov, M. Tolstoi, V. Tyukov, *Glass Physics and Chemistry*, 20 (1994) 477-483.
 [10] S. Rani, S. Sanghi, A. Agarwal, V. Seth, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74 (2009) 673-677.



شکل ۲: مقادیر انرژی محاسبه شده از گاف نوار اپتیکی و یورباغ از نمونه‌های آلاییده به Eu^{3+}

مرجع‌ها

- [1] F. Urbach, *Physical Review*, 92 (1953) 1324.
 [2] P. Laha, I. Banerjee, A. Bajaj, P. Chakraborty, P. Barhai, S. Dahiwal, A. Das, V. Bhoraskar, D. Kim, S. Mahapatra, *Radiation Physics and Chemistry*, 81 (2012) 1600-1605.