بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی

سنتز شیشه و شیشه-سرامیک های پایه فسفاتی آلائیده به یون خاکی کمیاب Yb^{3+} و رشد نانو بلورهای اپتیکی

یوسف هاتفی[۱]، داریوش سوری[۲]، حسین بیگ پور[۲]، وحید امیرزاده فتوت[۱]، محمد کرمی[۱]

دانشگاه امام حسین (ع)، دانشکده علوم، گروه فیزیک[۱] - دانشگاه ملایر، دانشکده علوم، گروه فیزیک[۲]

چکیده - در این مقاله روش ساخت شیشه و شیشه-سرامیک های فسفاتی آلائیده به یونهای خاکی کمیاب *Yb* گزارش شده است. پس از انجام آنالیز حرارتی توسط دستگاه *DTA* به منظور یافتن دمای گذار فاز و دمای تبلور، فرایند بازپخت بر روی نمونه های آمورف انجام شده است تا نمونه های شیشه ای به شیشه-سرامیک تبدیل شوند. به روش *XRD* و با میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*) ویژگی های ساختاری نمونه ها و مشخصات فاز بلوری مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

کلید واژه- شیشه-سرامیک، عملیات حرارتی، نانوبلور فوتونیکی، عنصر لانتانیدی ایتربیوم،

Synthesis of Yb^{3+} Doped phosphate-Based Glasses and Glass-Ceramics and Growth of Optical Nanocrystals

Y.Hatefi[1], D.Souri[2], H.Beigpour[2], V.Amirzadeh[1], M.Karami[1]

Imam Hossein University[1] , Malayer University[2]

Abstract- In this paper we doped trivalent Yb ion as active ion in our host chlorophosphate-based glasses. After DTA Analysis we find the transition temperature and then start annealing to convert glasses to glass-ceramics. During this heat treatment some nanocrystals are grown in glass matrix and active ions are trapped in to this medium. Then we analyze samples with DTA, XRD and SEM to study their size, structures and optimum doping percentage. Embedded active ions like Yb (ytterbium), have various applications in lasers and solar cells field and in frequency convertor devices.

Keywords: Glass-Ceramics, Nanocrystal, Heat Treatment, Rare Earth Doped, Ytterbium (Yb),

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

مقدمه

پژوهش در حوزه شیشه- سرامیک ها در سالهای اخیر در سراسر پژوهشگاه های دنیا بعلت کاربردهای متنوع اپتیکی، بسیار مورد توجه است. از کاربردهای فوتونیکی این تحقیق می توان از استفاده آنها در محیط فعال لیزری، تولید هارمونیک، سلول های خورشیدی و سایر قطعات فوتونیکی نام برد که این طیف گسترده کاربردها باعث شده است تا در تمام دنیا بعنوان یک مبحث به روز و مفید مورد مطالعه قرار گیرد. از عناصر خاکی کمیاب مانند Nd، Er و Eu در پژوهشهای گذشته بعنوان یونهای فعال استفاده شده است و اخیرا" یون فعال Yb به جهت دارا بودن مزیتهایی مانند بهره کوانتومی بالا، درصد آلایش بیشتر و طول عمر فلورسانسی زیاد جایگزین خوبی برای دیگر یونهای خاکی کمیاب مانند Nd می باشد. [۵-۱]

مراحل آزمایشگاهی ساخت نمونه ها

ترکیبات مورد نیاز در این کار عبارتند از:

$(60\text{-}x)\ P_2O_5,\ 29\ CaCl_2,\ 20\ NaCl,\ 1\ Sb_2O_3,\ x\ Yb_2O_3$

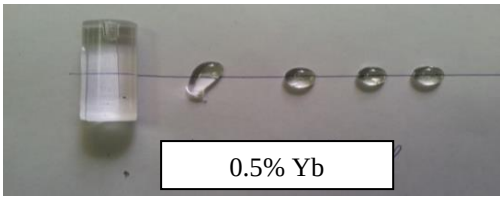
$x = 0.5, 1, 1.2, 1.5, 4,$

ابتدا نمونه شیشه ای را بدون یون فعال Yb به منظور یافتن میزبان مناسب ساخته و برای آغاز با انجام محاسبات شیمیایی و درصد مولی، وزن هریک از اجزا را برای یک نمونه ۵۰ گرمی به دست آوردیم. P_2O_5 را به علت جذب شدید رطوبت در مرحله آخر اضافه کرده و مخلوط نهایی را به خوبی در یک شیشه سر بسته بطور کامل مخلوط کردیم. نمونه ها را جهت بخارزدایی و حرارت دهی اولیه در بوته ریخته و با شعله ملایم و در زیر هود حرارت دادیم. بعد از چند دقیقه نمونه منبسط شده و با حبابهای کوچک شروع به سرریز شدن نمود که پس از هم زدن فرونشست. مدت زمان حرارت دهی اولیه ۱۵ الی ۳۰ دقیقه طول می کشد. در ادامه طی یک دستور حرارت دهی مناسب، درون کوره ذوب کردیم. نمونه در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بخوبی ذوب شد. نمونه را از کوره خارج کرده و قالب ریزی کردیم و ۵ نمونه بصورت قرصی شکل و ۲ نمونه قالبی مکعب مستطیل تهیه نمودیم. حال در این مرحله شیشه میزبان ساخته شده و تایید شده را به منظور بهره گیری از خواص فوتونیکی با درصدهای مختلف یون فعال لانتانیدی Yb^{+3} دوپ کردیم.

- نمونه شیشه شماره۱(0.5 Yb-G):

۵۹,۵۰ P_2O_5 , ۲۹ $CaCl_2$, ۱۰ Na Cl,۱ Sb_2O_3,۰/۵ Yb_2O_3

در ابتدا از ۰,۵٪ مولی از یون ایتربیوم استفاده می کنیم. با توجه به خصوصیات عنصر ایتربیوم، وارد کردن ناخالصی Yb سبب بالا رفتن دمای ذوب می شود. بطور کلی با درصد های مختلف آلاییدگی دیده شد که به ازای هر ۰,۵٪ افزایش ناخالصی، دمای ذوب در حدود ۵۰ درجه سانتی گراد افزایش می یافت. Yb نیز در ترکیب Yb_2O_3، لانتانیدی است که بعنوان مراکز فعال نوری می باشد. یون Yb سطح مقطع جذب را افزایش می دهد.

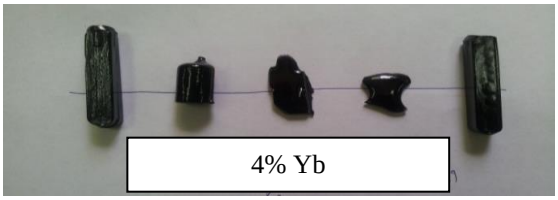


شکل ۱: نمونه های شیشه ای ساخته شده با ۰,۵٪ مولی ناخالصی یون Yb.

- نمونه شیشه شماره ۲ (4Yb-G):

۵۶ P_2O_5 , ۲۹ $CaCl_2$, ۱۰ Na Cl ,۱ Sb_2O_3 , ۴Yb_2O_3

در ترکیب فوق از ۴٪ مولی ایتربیوم استفاده شده است و مواد اولیه شیشه پایه آن همانند نمونه ۱ می باشد و روش ساخت این شیشه نیز همانند نمونه یک است. با توجه به اینکه درصد لانتانید در این نمونه زیاد شد و نمونه ها تیره شدند (سیاه رنگ). در این مرحله دمای ذوب کامل به ۱۵۵۰ درجه سانتی گراد رسید و عملا کار را هم بسیار مشکل می کرد.



شکل ۲: نمونه های ساخته شده با ۴٪ مولی ناخالصی یون Yb.

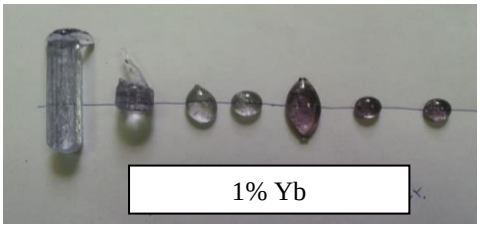
- نمونه شیشه ساخته شده ۳ (1Yb-G):

۵۹ P_2O_5 , ۲۹ $CaCl_2$, ۱۰ Na Cl ,۱ Sb_2O_3 , ۱ Yb_2O_3

به علت اینکه نمونه قبلی بسیار تیره شد، درصدهای افزایش ناخالصی را دوباره از کم به زیاد شروع کردیم و این بار از ۱ ٪ مولی ناخالصی استفاده کردیم.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]

این نمونه به رنگ بنفش خیلی کم رنگ در آمده بود و شرایط ظاهری خوبی داشت.



شکل ۳: نمونه های شیشه ای ساخته شده با ۱٪ مولی ناخالصی Yb.

– نمونه شیشه ساخته شده ۴ (1.5Yb-G):

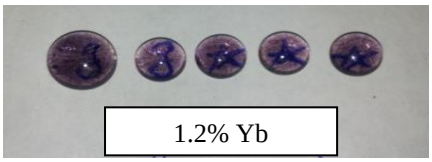
۵۸،۵۰ P_2O_5، ۲۹ $CaCl_2$، ۱۰ Na Cl ،۱ Sb_2O_3، ۱/۵ Yb_2O_3

نمونه ۵۰ گرمی فوق حاوی یون فعال را با کمی افزایش در میزان درصد عنصر لانتانید ساختیم. این نمونه ها تیره بودند و کیفیت اپتیکی مطلوبی نداشتند.

– نمونه شیشه ساخته شده ۵ (1.2Yb-G):

۵۸،۸۰ P_2O_5، ۳۰ $CaCl_2$ ، ۱۰ NaCl،۱ Sb_2O_3، ۱،۲ Yb_2O_3

با توجه به اینکه نمونه قبلی ۱،۵ درصد مولی تیره شد در این نمونه شیشه ۵۰ گرمی از ۱،۲ درصد یون Yb استفاده شده است.



شکل ۴: نمونه شیشه ساخته شده با ۱،۲٪ مولی ناخالصی یون Yb.

بازپخت نمونه ها و تبدیل به شیشه سرامیک:

در نمونه های ساخته شده، نمونه های ۰،۵ و ۱ و ۱،۲ درصد به لحاظ ظاهری و شرایط فیزیکی و شفافیت و حباب زدایی، نمونه های خوبی بودند و این ۳ نمونه را برای آزمایش ها و تحلیلهای بعدی انتخاب نمودیم.

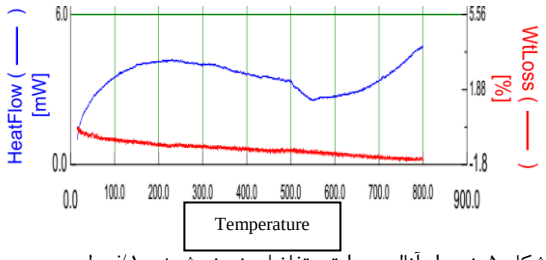
دمای ۶۶۰°C را بعنوان دمای بازپخت استفاده نمودیم.

سپس نمونه ها را به مدت ۱:۴۵' درون کوره در دمای ۶۶۰°C قرار می دهیم تا باز پخت شده و با جوانه زنی و رشد نانو کریستالها به شیشه سرامیک تبدیل گردند. پس از ۱،۵ ساعت کوره را خاموش می کنیم تا نمونه ها به آرامی سرد شوند.

آنالیز حرارتی DSC:

نمونه شیشه را جهت یافتن مقدار دقیق پارامترهای دمای گذار و دمای تبلور، تحت آنالیز حرارتی قرار دادیم. این آزمایش تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد که مورد نظر ما بود با پله های ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه انجام شد.

همانطور که در آزمایش بصورت تجربی نیز دریافته بودیم T_g نمونه شیشه بهینه ۱٪مولی برابر ۵۵۰°C و دمای کریستالیزاسیون در حدود ۸۰۰°C می باشد که با توجه به این پارامتر ها می توان دمای ۶۶۰°C را بعنوان دمای بازپخت درنظر گرفت و به مدت ۱:۴۵' عملیات حرارتی بر روی نمونه انجام داد تا جوانه های بلوری رشد داده شوند و به نانوبلورها ایجاد گردند ونمونه شیشه به شیشه سرامیک تبدیل شود. این پارامترهای مذکور بطور کامل با مقادیری بصورت تجربی بدست آورده بودیم و بر طبق آنها آزمایش را ادامه داده بودیم کاملا توافق داشت.

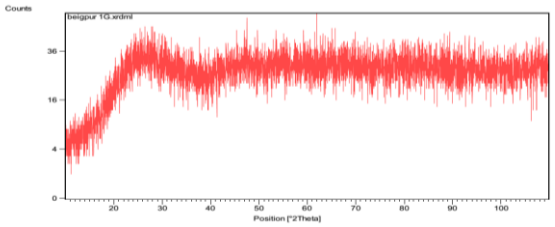


شکل ۵: نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی نمونه شیشه ۱٪ مولی

آزمایش های ساختارشناسی

نمونه های شیشه و شیشه-سرامیک را جهت بررسی رشد بلورها و ساختار و اندازه آنها در شیشه میزبان، تحت آزمایش XRD قرار دادیم.

نمونه آمورف 1Yb-G:



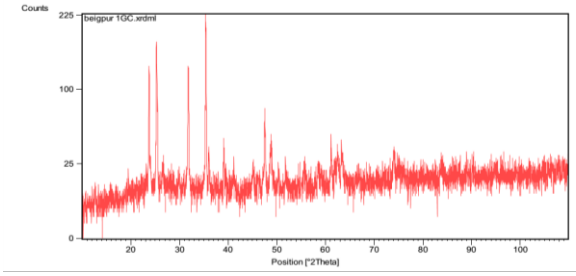
شکل ۶: نمودار پراش اشعه X شیشه ساخته شده با ۱٪ مولی ناخالصی یون Yb.

طیف XRD نمونه بازپخت نشده و عدم وجود پیک بلوری، آمورف بودن آن را تایید می نماید.[۵]

نمونه شیشه سرامیک 1Yb-GC:

طیف XRD نمونه بازپخت شده، نشان می دهد که در نمونه پس از بازپخت، رشد بلور داشتیم و نمونه به شیشه سرامیک تبدیل شده. طیف پراش اشعه X از بقیه نمونه ها نیز گرفته شد که در تمامی نمونه های بازپخت شده پیکهای کریستالی مشاهده شد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]



شکل ۷: نمودار پراش اشعه X شیشه ساخته شده با ۱٪ مولی ناخالصی یون Yb پس از عملیات حرارتی و تبدیل شدن به شیشه سرامیک.

تحلیل طیفها و ساختار نانوبلورها

تحلیل طیفهای پراش مشخص می کند که نانو بلورهای تشکیل شده و رشد داده شده بلورهای $CaCl_2$ و NaCl می باشند که به لحاظ داشتن انرژی فونونی پایین می توانند محیط مناسبی جهت به دام افتادن یونهای فعال در داخل خود باشند تا بتوان گسیل تقویت شده ای بواسطه قرار گرفتن یون در محیطی یونی باشیم که طبق اثر اشتارک ریزترازهای شکافته شده می توانند بستر مناسب برای تبدیل فرکانس را در نمونه فراهم سازند.

اندازه ذرات (نانوکریستالها):

حال توسط نرم افزار X'Pert HighScore به روش فرمول شرر و با استفاده از مقدار (Full Width Half Maximum) FWHM، سایز نانو بلورها را برای نمونه ۱٪ مول Yb محاسبه کردیم که بطور میانگین ۳۷ nm بودند که بسیار مطلوب می باشند. چرا که به لحاظ فیزیکی سایز نانو کریستالها می باید بین ۲۰ تا ۸۰ نانومتر باشد بطوریکه سایز کمتر از ۲۰ نانومتر کریستالها بخوبی رشد نکرده اند تا محیط مناسبی که انرژی فونونی پایینی دارد را برای یونهای فعال فراهم سازد و بتوان خواص اپتیکی مطلوب را از آنها گرفت و بیش از ۸۰ نانومتر نیز نانو کریستالها کل فضای ماتریس شیشه را فرا گرفته و دچار پدیده Quenching می شود.

رابطه شرر Scherrer: [۱]

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot Cos\,\theta} \qquad (۱)$$

همین فرایند را برای نمونه ۰٫۵٪ مول از یون فعال انجام دادیم و در این حالت نیز میانگین سایز بلورهای تشکیل شده ۵۴ نانومتر بودند.

نتیجه گیری

-دمای گذار و دمای کریستالیزاسیون در این نمونه به ترتیب ۵۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد می باشد و دمای بازپخت ۶۵۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شده است.

-مدت زمان عملیات حرارتی و میزان افزایش دما به ازای زمان از فاکتورهای مهم در ساخت شیشه سرامیک ها می باشد.

-به ازای هر ۰٫۵٪ افزایش ناخالصی، دمای ذوب در حدود ۵۰ درجه سانتی گراد افزایش می یابد.

-با محاسبه اندازه ذرات توسط فرمول شرر، میانگین اندازه ذرات در نمونه ۰٫۵٪ مولی حدودا ۵۴ نانومتر و در نمونه ۱٪ مولی در حدود ۳۷ نانومتر بدست آمد.

-آلایش یون Yb^{+3} در نمونه تا حداکثر ٪ ۱ نتایج خوبی را بهمراه دارد. ولی افزایش آلایش باعث تیره شدن نمونه می شود.

-دمای حراررت دهی در کوره جهت ذوب، انتخاب نوع بوته، دما و جنس قالب و نحوه قالب ریزی و خنک سازی نمونه بسیار مهم است.

-بعد از قالب ریزی برای رفع استرس شیشه ها باید آن‌ها را در دمای حدود ۳۰۰ درجه سانتی گراد و زیر دمای گذار در کوره قرار داد و کوره را خاموش کرد تا شیشه به آرامی سرد شود.

مراجع

[1] Mark Fox; "*Optical properties of solids*", Department of physics and Astronomy university of Sheffield, (2008) 115–133.

[2] Y.Hatefi, N.Shahtahmassebi, A.Moghimi, and E.Attaran; "*Frequency-conversion properties of Eu^{3+} doped chlorophosphate glass ceramics containing $CaCl_2$ nanocrystals*"; *Journal of Luminescence* **131**, (2011) 114–118.

[3] Yunlong Yu, Daqin Chen, Yuansheng Wang, Feng Liu, En Ma; " *A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence*"; Journal of Non-Crystalline Solids **43**,(2007) 405–409.

[4] Y.Hatefi, N.Shahtahmassebi, A.Moghimi, and E.Attaran; "*Rare. Earth* **72**"., (2011) p 484-488.

[5] Fuxi Gan, Lei Xu; "*Photonic glasses*" Fuxi Gan, Lei Xu, World Scientific Publishing, (2006) 208–249.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]