

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



بررسی تغییرات گاف اپتیکی شیشه و نانو شیشه-سرامیکهای آلاییده به ^{Eu³⁺ ناشی از پر تودهی الکترونی}

هادی رحیمیان'، سیدپژمان شیرمردی' ، حسین مختاری^۳

^r تهران، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، دانشکده و پژوهشکده علوم پایه، مرکز لیزر و اپتیک <u>raheali.hadi@gmail.com</u> ^۲ تهران، 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 آلاییده به ⁴"Eu با ترکیب 64.5P₂O₅, 35CaF₂, 0.1Eu₂O₃ قبل و بعد از تابش باریکهی الکترونی با انرژی MeV مورد بررسی قرار گرفته است. سپس طیف جذبی نمونهها در بازه ۲۰۰ تا ۲۰۰۱m گرفته شده است. طیف جذبی نشان از تشکیل مراکز رنگی در محیط شیشه و شیشه-سرامیک می دهد. نمودارهای تاو نشان می دهند که پرتودهی باعث کاهش گاف نواری مجاز مستقیم و افزایش انرژی یورباغ شده اند.

کلید واژه- پرتودهی الکترونی، مراکز رنگی، شیشه آلاییده به ^ـEu³⁺، نانو شیشه سرامیک.

The investigation of optical band gap changes of Eu³⁺ 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 $64.5P_2O_5$, $35CaF_2$, $0.1Eu_2O_3$) 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, Eu³⁺ doped glass, Nano glass ceramic

الکترونی با انرژی 10MeV با دز دریافتی ۱۰kGy قرار داده می شود طیف جذبی نمونه ها قبل و بعد از تابش با استفاده از دستگاه Cary Eclipse Varion اندازه گیری شد. همه این اندازه گیری ها در دمای اتاق انجام شد. در ادامه به علت تنوع فرونه ها از نام های اختصار Eu-el G ،Eu-GC ،Eu-G و Eu-el G به ترتیب برای شیشه آلاییده به Eu^{3+} ، شیشه-سرامیک GC به ترتیب برای شیشه باریکه الکترونی-خورده آلاییده به Eu³⁺ و شیشه-سرامیک باریکه الکترونی-خورده آلاییده به Eu³⁺ استفاده می شود.

نتایج و بحث

شکل ۱ طیف جذبی شیشهی آلاییده به ^{+Eu³⁺ را قبل و} بعد از بازپخت و پرتودهی نشان میدهد. مشاهده میشودکه Eu:Gc و Eu:GC در نواحی حدود ۳۵۰ mm به بالا شفافیت نسبتا 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 ایتیکی دو نمونهی Eu:G و Eu:GC استفاده می شود. گاف اپتیکی را می توان با رسم $(\alpha h v)^{1/n}$ رابطه (۱) (رابطه تاوک) بر حسب انرژی hv و محاسبه عرض از مبدا خط مماس بر ناحیه مستقیم نمودار بدست آورد [۵, ۶]:

$$\alpha h \nu = B(h \nu - E_g)^n \tag{1}$$

که n توانی است که نوع گذار الکترونی را با مقادیر ۵/۰ ، ۲، ۱/۵ و ۳ مشخص می کند. این مقادیر به ترتیب با گذارهای مستقیم مجاز، غیر مستقیم مجاز، مستقیم ممنوع و غیر مستقیم ممنوع مرتبط هستند. در این رابطه، E_g

مقدمه

گاف الکتریکی و اپتیکی به ترتیب فاکتورهایی عمومی برای محاسبه رسانایی الکتریکی 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 الایی 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 میتوان به سه بخش تقسیم کرد. ناحیه اول اغلب مربوط به انتقالات فوتونی 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 باندی است. در نهایت ناحیه سوم، شرحی از ناحیه یورباغ^۲ است

استفاده از شیشهها در قطعات اپتیکی و لیزری که در فضای کهکشانی(ماهوارهها) و در معرض تابشهای کهکشانی غیر محافظتشده 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 می سازد [۲].

هدف از این مقاله بررسی تغییرات خواص اپتیکی (از قبیل گاف اپتیکی و انرژی یورباغ) شیشه و شیشه-سرامیک آلاییده به ⁴Eu در اثر پرتودهی الکترونی است.

بخش تجربى

ترکیب 64.5P₂O₅, 35CaF₂, 0.1Eu₂O₅ برای ساخت شیشه بکار رفته است. و سپس با روش اصلاح حرارتی نانو شیشه-سرامیک آلاییده به ⁴Eu³⁺ 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 2(Ca(PO₃) با اندازهای ذرات در حدود ۳۹ nm

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

¹ Tauc theory

² Urbach



گاف اپتیکی شیشه است. hv میزان انرژی فوتون فرودی است با طول موج تغییر می کند و همچنین B مقداری ثابت و نشان دهنده ثابت پسماند باند می باشد. این پارامتر، فاکتوری وابسته به دما و ضریب شکست نمونه است اما با توجه به اینکه در حین اندازه گیری طیف جذبی، دما تقریبا 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 کلی ترین شکل، این وابستگی می تواند به صورت زیر نوشته شود[۸, ۹].

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \tag{7}$$

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 (α)Ln 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

گذارهای مختلف هستند. بعد از پرتودهی الکترونی گاف ایتیکی نمونهها کاهش پیدا کرده و با افزایش دز تابیده شده از ۱۰kGy به ۴۰kGy همچنان کاهش مقدار گاف اپتیکی داريم. نانو شيشه-سراميک آلاييده به Eu³⁺ نسبت به شيشه 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 شکل گیری 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 شکل گیری ترازهای مجازی و مراکز رنگی در اثر پرتودهی می باشد. همچنین بعد از پرتودهی(بخصوص برای اولین شانه)، افزایش مقدار انرژی یورباغ مشاهده E_u می گردد. همانطور که از قبل هم گفته شده انرژی یورباغ 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 درنتیجه افزایش بینظمی در ساختار ماده دلالت دارد [۸, ۱۰].

نتيجه گيرى

پرتودهی الکترونی با دز ۱۰ kGy و ۴۰ بر روی دو نمونهی شیشه و نانو شیشه-سرامیک آلاییده به ⁺⁴ Eu با ترکیب (P₂O₅-CaF₂-Eu₂O₃) 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 C^o ۲۰۰. در شیشههای سیلیکاتی صنعتی بعد از پرتودهگی در دمای محیط در مدت چند ساعت محوشدگی مراکز رنگی اتفاق می افتاد. ج)کاهش گاف اپتیکی نمونههای و افزایش انرژی یورباغ بعد از پرتودهی.

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
8/8952	3/08.4	٣/٣۴٣٢	٣/۶٩٧٨	•/7188	Eu:G
3777/3	٣/۵٩٢٩	٣/٣٣٣٧	37/7787	•/۲۲۸۹	Eu:GC
۳/۵۲۲۳	۳/۳ ۸ ነ ለ	٣/•۶٣١	۳/۵۲۹۴	•/٢۵٩٧	el10- Eu:G
				•/54.8	
۳/۳۰۶۸	۳/۰۵۱۸	7/0111	۳/۳۰۵۴ -	•/5468	el10- Eu:GC
				•/۵۵۲۱	
٣/١٧۴٣	2/225	۲/۱۰۷۱	۳/۱۹۶۸ -	•/እ۴۳١	el40- Eu:G
				•/71•4	
١/٨٨٧۵	۲/۳۹۵۴	١/١٩۵۵	۳/۳۱۲۳ -	۱/۲ ۱۸۶	el10-
				•/۵٩١۵	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. Ehrt, 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 noncrystalline 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.





مرجعها

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