

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۱۲

پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۷

کلید واژگان:

شیشه

لانتانیم باریوم فلورید

لومینسانس

خواص اپتیکی.

چکیده

شیشه‌های لانتانوم باریوم فلوراید LaBaF که با عناصر خاکی نادر آلایند شده‌اند، یک طبقه از مواد با خواص نوری جالب هستند. این شیشه‌ها انرژی‌های فوتون پایینی دارند که آنها را برای کاربردهای مادون قرمز IR مانند فیبر نوری، تقویت کننده‌های نوری و سیستم‌های لیزر مناسب می‌سازد. در کار حاضر شیشه $TbF_3(x = 0.8, 1, 1.5\%)$, $LaF_3(11 - X)$, $BaF_2 15$, $K_2O 10$, $CaO 4$, $Al_2O_3 15$, $SiO_2 45$ آزمون‌های اسپکتروسکوپی و آنالیز حرارتی و فوتولومینسانس بر روی نمونه‌ها انجام شد. طبق محاسبات مربوط به نمودارهای جذب، انرژی باند ممنوعه مستقیم، برای شیشه‌هایی با ۰ و ۰/۸ و ۱/۵ درصد وزنی تریبوم فلورید، به ترتیب ۳/۶۸ و ۳/۸۲ و ۳/۱ الکترون‌ولت و غیرمستقیم ۴/۰۱ و ۳/۸۲ و ۳/۳۳ الکترون‌ولت می‌باشند. با توجه به محاسبات، حجم مولی شیشه با افزایش تریبوم فلورید کاهش می‌یابد که همین امر در باند ممنوعه تأثیر می‌گذارد. طبق آنالیز لومینسانس تهیج شیشه‌ها با ۲۵۰ نانومتر منجر به نشر در بازه طول موج ۴۹۱ و ۵۴۳ نانومتر در نمونه دوپ شده می‌رسد. با افزایش تریبوم تا ۱/۵ درصد مولی شدت پاسخ نوری نمونه شیشه کاهش می‌یابد. عملیات حرارتی برای تولید شیشه سرامیک با ۰/۸ مول درصد Tb منجر به انتشار سبز مشخصه تحت تحریک ۳۵۸ نانومتر شد. با این حال، افزایش محتوای دوپ به ۱/۵ درصد مولی منجر به کاهش شدت نورتایی نور شد. کاهش شدت فوتولومینسانس در غلظت‌های بالاتر دوپ احتمالاً به دلیل قطبش کمتر شیشه است. این مطالعه تعامل پیچیده بین غلظت ناخالصی، ساختار شیشه و خواص نوری را نشان می‌دهد و اهمیت کنترل ترکیب دقیق را در طراحی این مواد برای کاربردهای خاص برجسته می‌کند.

Investigation of Optical Properties of Lanthanum Barium Fluoride Glasses

Ayda faeghinia^{1*}

1. Asco.Prof of Ceramic Division, Materials and Energy Research Centere.

* a.faeghinia@merc.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Glass

Lanthanum Barium Fluoride

Luminescence

Optical Properties.

Abstract

Glasses with the chemical composition of $LaF_3 11BaF_2 15SiO_2 15Al_2O_3 4CaO 10K_2O TbF_3(x=0.8, 1, 1.5\%)$ were prepared. The boundary gap of glasses with 0, 0.8, and 1.5 % wt% of terbium fluoride are 3.68, 3.82 and 3.1 eV. The photoluminescence response of glasses by 250 nm excitation, are weak corresponded to nan radiative relaxation. In the case of 0.5 mol Tb addition the blue and green emission resulted from 4D5-4F3 energy transition levels were observed but in the case of excitation by 230nm CTS mechanism caused to blue emission. by heat treating and producing glass-ceramic in the case of 0.8 mol Tb the characteristic green emission by 250 nm wavelength were observed which the pl intensity decrease by increasing the Tb content up to 1.5% mol. resulted from the decreased optical basicity and low polarity of related glass composition.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Ayda Faeghinia, Investigation of Optical Properties of Lanthanum Barium Fluoride Glasses, New Process in Material Engineering, 2025, 19(3), 25-35.

۱- مقدمه

یون‌های نادر خاکی می‌توانند از طریق روش‌های مختلفی مانند ذوب و سرد کردن یا تکنیک‌های سل-ژل به شیشه‌های سیلیکاتی اضافه شوند. این روش‌ها امکان غلظت دهی کنترل شده و توزیع یون‌های خاکی نادر را فراهم می‌کنند [۱]. شیشه‌های لانتانوم باریوم فلوراید (LaBaF) که با عناصر خاکی نادر آلاییده شده‌اند، یک طبقه از مواد با خواص نوری جالب هستند. این شیشه‌ها انرژی‌های فونون پایینی دارند که آنها را برای کاربردهای مادون قرمز (IR)^۱ مانند فیبر نوری، تقویت کننده‌های نوری و سیستم‌های لیزر مناسب می‌سازد [۲]. اضافه کردن یون‌های خاکی نادر مانند نئودیمیوم (Nd)، اربیوم (Er) یا تولیم (Tm) می‌تواند خواص لومینسانسی را به ماتریس شیشه‌ای LaBaF ببخشد. این امکان را به مواد می‌دهد تا در لیزرهای تبدیل بالا که می‌توانند نور مادون قرمز با انرژی پایین را به نور قابل مشاهده با انرژی بالاتر تبدیل کنند، استفاده شوند. انرژی فونون پایین شیشه‌های LaBaF همچنین به کمینه کردن آسایش غیر تابشی یون‌های نادر خاکی تهییج شده کمک کند که منجر به بهبود کارایی لومینسانس می‌شود. این مواد برای کاربردهای نورپردازی جامد، ارتباطات نوری و تصویربرداری پزشکی جذاب می‌کند. تحقیقات در مورد شیشه‌های LaBaF آلاییده شده با عناصر نادر خاکی یک حوزه فعال از مطالعه است، زیرا دانشمندان بهینه‌سازی ترکیب و فراوری این مواد را برای افزایش عملکرد نوری آنها بررسی کنند [۳]. شیشه-سرامیک‌های لانتانوم باریوم فلوراید (LaBaF) مواد پیشرفته‌ای هستند که به دلیل خواص منحصربه‌فرد و کاربردهای بالقوه‌شان توجه زیادی جلب کرده‌اند. در زمینه مواد نوری، شیشه سرامیک‌های LaBaF ویژگی‌های قابل توجهی مانند شفافیت بالا، ضریب شکست پایین و مقاومت مکانیکی برتر نشان می‌دهند. طیف جذب یون‌های نادر خاکی در شیشه‌های سیلیکاتی توسط پیک‌های تیزی مشخص می‌شوند که متناظر با گذارهای الکترونی بین سطوح انرژی^۲ مختلف هستند [۴]. یکی از یون‌های نادر خاکی که می‌تواند به شیشه‌های سیلیکاتی اضافه

شود، تریوم (Tb) است. یون‌های Tb در شیشه‌ها گذارهای الکترونی مشخصی را به دلیل گذاره معمولاً در حدود ۴۸۸ نانومتر، ۵۴۳ نانومتر و ۵۸۴ نانومتر نشان می‌دهند که با انتقال بین سطوح انرژی مختلف در داخل یون Tb³⁺ مطابقت دارند. علاوه بر این، شیشه‌های دوپ شده با Tb نیز نوار نشر در طیف مناطق سبز و آبی را به دلیل انتقالات الکترون f-f در داخل یون Tb³⁺ نشان می‌دهند. طیف‌های نشر شیشه‌های دوپ شده با Tb می‌توانند تحت تأثیر عواملی مانند ترکیب شیشه، غلظت Tb و طول‌موج تحریک قرار گیرند [۵]. به‌طور کلی، انتقالات الکترونی یون‌های Tb در شیشه‌ها نقش حیاتی در تعیین ویژگی‌های نوری شیشه‌های دوپ شده با Tb ایفا می‌کنند. به‌طور کلی، بررسی ویژگی‌های نوری یون‌های تریوم در شیشه‌های فلوریدی کاربردهای آینده آنها در زمینه‌هایی مانند فوتوالکترونیک، نورپردازی و دستگاه‌های حسگر ارائه می‌دهد. یون‌های Tb هنگامی که به شیشه‌های سیلیکات اضافه می‌شوند به سبب نقاط جذب مشخصه خود در طیف UV شناخته شده‌اند [۶]. نقاط جذب موجودیت یون‌های Tb در طیف UV شیشه‌های سیلیکات معمولاً از ۴۸۰ نانومتر تا ۵۵۰ نانومتر متغیر است [۷]. این نقاط نتیجه انتقالات الکترونی در سطوح انرژی یون Tb هنگام تابیده به نور هستند. با تجزیه و تحلیل طیف جذب شیشه‌های دوپ شده با Tb در شیشه‌های سیلیکات، پژوهشگران می‌توانند به دستاوردهای ارزشمندی درباره محیط موضعی و کئوردیناسیون یون‌های Tb در ماتریس شیشه دست یابند. نقاط دقیق جذب یون‌های Tb ممکن است بسته به ترکیب خاص شیشه سیلیکات و غلظت دوپینگ Tb متغیر باشد. با این حال، از طریق اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی دقیق و تجزیه و تحلیل، این نقاط می‌توانند به دقت تعیین شوند و برای توصیف ویژگی‌های نوری شیشه‌های دوپ شده با Tb استفاده شوند. یون‌های تریوم به دلیل انتقالات الکترونی در سطوح انرژی f-f^۴ خود نشر قوی نزدیک به مادون قرمز را نشان می‌دهند.

۲- روش تحقیق

ممنوعه انرژی و انرژی Urbach از دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش Perkin Elmer-lambda 25 استفاده شد. برای اینکه سطح نمونه‌ها صاف و صیقلی باشند تحت عملیات سنباده‌زنی تا مش ۲۵۰۰ قرار گرفتند.

۲-۳- طیف نشر نورتابی

نمونه‌های شیشه جهت بررسی طول‌موج‌های نشر، تحت آنالیز طیف نورتابی با دستگاه Perkin-elmer Ls-5 واقع در پژوهشگاه مواد و انرژی که مجهز به لامپ زنون و طول‌موج تحریک ۲۵۰-۷۰۰nm می‌باشد قرار گرفتند.

۲-۴- باند ممنوعه نوری

بر اساس نظریه تائوک می‌توان در اکثر مواد آمورف نمودار تغییرات ضریب جذب را در محدوده مرئی و فرابنفش برحسب انرژی فوتون 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 تائوک) مربوط به جذب بالای ناشی از باند ممنوعه نوری و انتقالات بین بانندی است و ناحیه سوم ناحیه اوربج نام دارد [۸]. برای محاسبه خواص اپتیکی غیرخطی داشتن اطلاعاتی در مورد ضریب جذب ضروری است. با استفاده از رابطه (۱) می‌توان ضریب جذب را محاسبه کرد:

$$\alpha = 2.303 (A/d) \quad (1)$$

در این رابطه A میزان جذب است که از آنالیز UV-Vis به دست می‌آید و d ضخامت نمونه است. جذب نور توسط مواد جامد آمورف به انرژی فوتون برخوردی و باند ممنوعه نوری بستگی دارد. بنابراین با رابطه (۲) می‌توان باند ممنوعه نوری را محاسبه کرد:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{opt})^n \quad (2)$$

مواد اولیه از شرکت آلدریج^۳ و ترکیب شیمیایی شیشه‌های تهیه شده با درصد مولی با مشخصات ذیل تهیه شد:

جدول (۱): آنالیز شیمیایی و ترکیب شیشه‌های تهیه شده به تفکیک نمونه‌ها.

اکسید	فلزی	TbF ₃	LaF ₃	BaF ₂	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
نمونه	%	۰	۱۱	۱۵	۱۰	۴	۱۵	۴۵
	%/۵	۰/۵	۱۰/۵	۱۵	۱۰	۴	۱۵	۴۵
	%/۸	۰/۸	۱۰/۲	۱۵	۱۰	۴	۱۵	۴۵
	%۱	۱	۱۰	۱۵	۱۰	۴	۱۵	۴۵
	%۱/۵	۱/۵	۹/۵	۱۵	۱۰	۴	۱۵	۴۵

سیلیس اسید شویی شده از معدن ازندریان همدان بود. بچ شیشه به مقدار ۱۰ گرم وزن شد و در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد ذوب کامل شد در نهایت شیشه بی‌رنگ تشکیل شد. با فرض خروج کربنات‌ها از سیستم مذاب شیشه، محاسبات بر مبنای ایجاد درصدهای مولی مختلف تریوم فلورید در شیشه انجام شد.

۲-۱- آنالیز حرارتی

به منظور بررسی رفتار حرارتی هر یک از نمونه‌های شیشه، دمای انتقال به حالت شیشه‌ای (T_g)، دمای جوانه‌زنی (T_n)، دمای تبلور (T_c) و دمای شروع پیک تبلور (T_x) با استفاده از آنالیز حرارتی DTA تعیین شدند. برای این منظور شیشه خرد شده و از مش ۳۰ عبور داده می‌شود و خرده‌شیشه‌هایی که روی مش ۴۰ باقی ماند، به میزان ۱g برای آنالیز DTA استفاده شد. ماده مرجع دستگاه مذکور α-آلومینا بوده و نرخ افزایش دما در دستگاه ۱۰ min/°C و دمای نهایی در آزمون نیز ۱۲۰۰°C انتخاب شد.

۲-۲- طیف جذبی UV-Vis^۴

به منظور بررسی میزان شفافیت، طیف جذب و تعیین ضرایب جذب شیشه حاصله، همچنین انجام محاسبات مربوط به باند

۶-۲- محاسبات حجم مولی

وزن مولکولی فریت‌ها نیز به روشی که توضیح داده شد محاسبه شد و با استفاده از وزن و چگالی مولکولی می‌توان حجم مولی فریت‌ها را از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (5)$$

در اینجا، V_m حجم مولی، ρ چگالی نمونه و M وزن مولکولی نمونه است. چگالی فریت‌ها با هلیوم پیکنومتری اندازه‌گیری شد؛ که نتایج آن در جدول (۲) ارائه شده است:

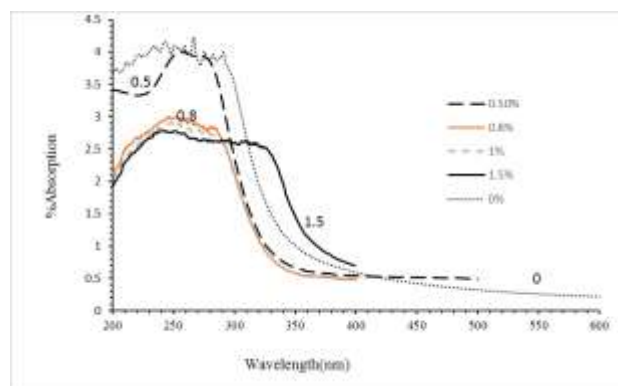
جدول (۲): مقایسه دانسیته مولی و حجم مولار شیشه‌های به‌دست آمده.

نمونه	حجم مولار cm ³	وزن مولکولی (g)	دانسیته g/cm ³
%۰	۳۳/۸۲	۱۰۱/۸	۳/۰۱
%۰/۴	۳۳/۲۸	۱۰۲/۶۶	۳/۳۹
%۰/۵	۳۰/۰۷	۱۰۲/۸۸	۳/۳۵
%۰/۸	۳۰/۲۶	۱۰۳/۵۲	۳/۴۲
%۱/۵	۳۳/۰۱۲	۱۰۵	۳/۲۸

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج جذب UV

برای مقایسه خواص فیزیکی و جذب و عبور نور در ناحیه مرئی و فرابنفش از شیشه‌های تهیه شده آزمون جذب نوری به عمل آمد و نتایج آن در شکل (۱) ارائه شده است.



شکل (۱): نتایج جذب با اسپکتروسپی UV برای نمونه‌های شیشه‌ای با درصدهای مختلف تریوم فلورید.

در این رابطه A ثابت پسماند است و $h\nu$ انرژی فوتون برخوردی و E_{opt} باند ممنوعه نوری می‌باشد n توانی با مقادیر مختلف که به 0.5 ، 1 و 1.5 است که به ترتیب مربوط به انتقالات غیرمستقیم مجاز، مستقیم ممنوع، مستقیم مجاز است [۹]. اصطلاحات مجاز/ممنوعه و غیرمستقیم/مستقیم به ترتیب مربوط به امکان یا عدم امکان جذب یا نشر انرژی کوانتومی مشخص در حین انتقالات الکترونی و وجود داشتن یا نداشتن انتقالات فونونی در حین انتقالات الکترونی است.

با رسم نمودارهای $(\alpha h\nu)^{1/n}$ برحسب انرژی فوتون (نمودارهای تائوک) و برازش خطی ناحیه‌ای که بیشترین شیب را دارد و یافتن عرض از مبدأ آن باند ممنوعه به دست می‌آید همان‌گونه که در بخش قبل گفته شد ناحیه سوم نمودارهای تائوک مربوط به انرژی اورباخ است. قانون تجربی اوربچ بهترین رابطه (۳) که برای این ناحیه ارائه شده است:

$$\alpha = K \exp (h\nu/EU) \quad (3)$$

E_U پهنای حالت‌های موضعی است و با افزایش بی‌نظمی افزایش می‌یابد و اصطلاحاً انرژی اورباخ^۵ نامیده می‌شود. به عبارتی اگر نظم شبکه آمورف افزایش یابد انرژی اوربچ کاهش می‌یابد [۱۰].

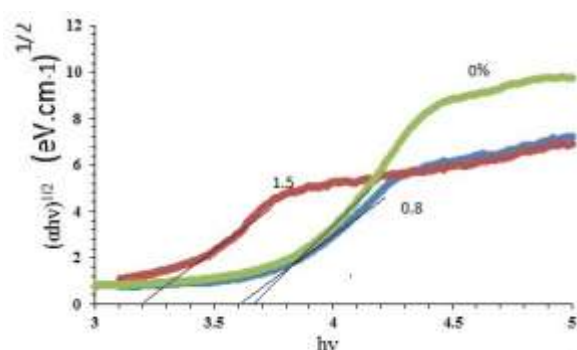
در نهایت با لگاریتم‌گیری از رابطه (۳) و رسم نمودار $\ln \alpha$ برحسب انرژی فوتون و عکس کردن شیب نمودار انرژی اورباخ به دست می‌آید:

$$\ln \alpha = \ln K + h\nu/EU \quad (4)$$

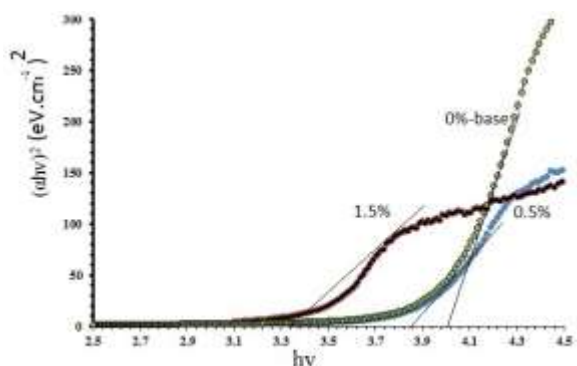
۵-۲- چگالی

برای اندازه‌گیری چگالی از روش پیکنومتری گازی از دستگاه پیکنومتر گازی^۶ مطابق با استاندارد ASTM-D5550 استفاده شد. برای هر نمونه ۱۰ بار اندازه‌گیری چگالی انجام گردید سپس عدد میانگین گزارش شد.

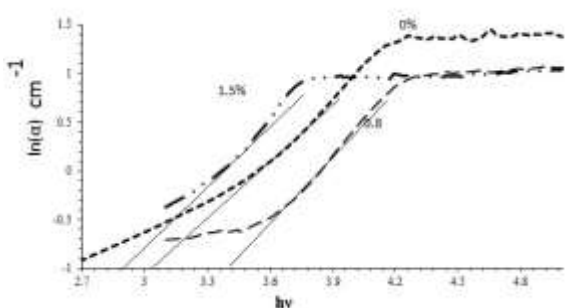
باند ممنوعه انجام شد و نتایج آن در شکل‌های (۲) تا (۴) ارائه شده است:



شکل (۲): بررسی رفتار تغییرات $(\alpha hv)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ در سه نمونه مختلف.



شکل (۳): بررسی رفتار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$.



شکل (۴): بررسی رفتار تغییرات $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$.

می‌دانیم که در یک ماده نیمه‌رسانا (مانند شیشه)، شکاف نواری می‌تواند ابتدا افزایش یابد و سپس با افزودن مواد ناخالصی (مانند یوروپیم) کاهش یابد [۱۰]. طبق نتایج جدول (۳) در

همان‌طوری که مشاهده می‌شود عبور نور در طول موج بالاتر از ۲۹۲ نانومتر در این شیشه‌ها انجام می‌شود و شیشه در طول موج بالاتر از ۲۹۲ نانومتر شفاف است. رنگ این شیشه‌ها بی‌رنگ است. طبق تحقیقات قبلی، شیشه سیلیسی آلایند شده با تریبوم با مقدار تریبوم کمتر از ۰/۵ مول بی‌رنگ و حداکثر جذب f^{-4} ۵ d تریبوم از ۲۱۸ تا ۲۳۲ نانومتر متغیر است که با افزایش تریبوم در محدوده ۰/۵ تا ۱ جذب شیشه‌ها به طول موج کوتاه‌تر از جذب زمینه شیشه‌ای می‌رسد ولی در مورد نمونه ۱/۵٪ این مسئله برعکس است و طول موج شکست به ۳۲۸ نانومتر می‌رسد. برای به دست آوردن نقاط دقیق جذب در محدوده ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر با سرعت اسکن بسیار آهسته از نمونه‌های آزمون جذب به عمل آمد.

در یک زمینه شیشه‌ای، برهمکنش بین BaF_2 ، LaF_3 و شبکه سیلیکاتی می‌تواند بر توزیع کلی و محیط موضعی یون‌های Tb^{3+} تأثیر بگذارد. این مسئله می‌تواند منجر به تغییرات در مشخصات جذب شود، به عنوان مثال، پهن شدن پیک‌های جذب یا جابجایی در طول موج دقیق به دلیل تغییر در قدرت میدان در اطراف یون‌های تریبوم است. محیط کم انرژی که کارایی تابشی یون‌های کمیاب خاکی مانند Tb^{3+} را حفظ می‌کند، ممکن است به جای تأثیر منفی بر جذب، شدت نشر را افزایش دهد. مؤلفه BaF_2 می‌تواند تغییرات جزئی در شبکه شیشه‌ای ایجاد کند که بر تقارن موضعی یون‌های Tb^{3+} تأثیر می‌گذارد و بر سطوح انرژی دقیق درگیر در انتقال $f-f$ تأثیر می‌گذارد. این مسئله می‌تواند پیک جذب را کمی تغییر دهد، اما احتمالاً جذب جدید قابل توجهی را ایجاد نمی‌کند. از طرف دیگر، LaF_3 به دلیل توانایی خود در عمل به عنوان میزبان خوبی برای یون‌های خاکی کمیاب به دلیل شبکه یونی پایدار و توانایی برای قرار دادن یون‌ها بدون ایجاد اختلال قابل توجه در ساختار آن شناخته شده است. این مسئله می‌تواند به حفظ ویژگی‌های جذب واضح و مشخص Tb^{3+} کمک کند. مطابق با روابط (۲)، (۳) و (۴) در بخش قبل محاسبات مربوط به اندازه‌گیری انرژی

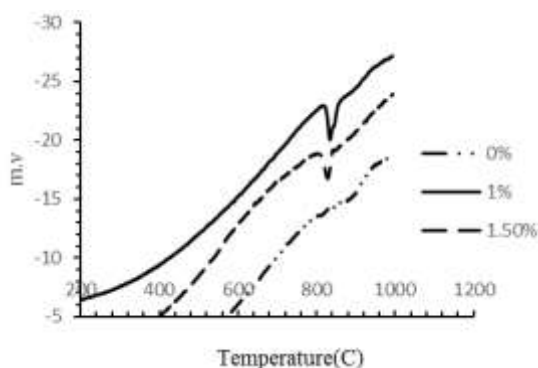
یا همپوشانی حالت، سطح بی‌نظمی‌ها کاهش می‌یابد و انرژی اورباخ کاهش می‌یابد.

جدول (۳): نتایج انرژی اورباخ و باند ممنوعه مستقیم و غیرمستقیم.

Energy) eV (Samples	Eg (Direct)	Eg (Indirect)	ΔE (Urbach energy)
0%	4.01	3.68	3.02
0.8%	3.82	3.82	3.42
1.5%	3.33	3.1	2.88

۳-۲- نتایج آنالیز حرارتی

جهت مقایسه رفتار شیشه‌ای شدن دو شیشه پایه و دوپ شده ۱ و ۱/۵٪ آنالیز حرارتی از آنها به عمل آمد که نتایج آن در شکل (۵) ارائه شده است.



شکل (۵): نتایج DTA برای سه نمونه با درصد دوپانت‌های مختلف.

همان‌طوری که مشاهده می‌شود دمای تبلور نمونه ۱/۵٪ در دمای ۸۲۸ درجه سانتی‌گراد و نمونه ۱٪ در دمای ۸۳۷ درجه سانتی‌گراد است دمای شیشه‌ای شدن نیز حدود ۵۹۲ درجه سانتی‌گراد با توجه به پیک جزئی گرمازا برآورد شد به عبارت دیگر شیشه‌سازی نمونه پایه بیشتر از نمونه دوپ شده است پس می‌توان نتیجه گرفت استفاده از تریبوم فلورید در شیشه به ضرر شیشه‌سازی و به نفع تبلور عمل کرده است. با عملیات حرارتی در دمای کمتر همه نمونه‌ها متبلور شدند که نتایج XRD نمونه‌ها در ادامه ارائه می‌شود.

۳-۳- ارزیابی فازی شیشه‌های عملیات حرارتی شده

نمونه‌های شیشه‌ای با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۶۲۰ که ۳۰ درجه بالاتر از دمای شیشه‌ای شدن بود

مراحل اولیه افزودن مواد ناخالص در حالت ۰/۸ درصد مول، اتم‌های ناخالص وارد شبکه می‌شوند و می‌توانند فاصله نواری شیشه پایه را از ۳/۶۸ به ۳/۸۲ الکترون‌ولت تغییر دهند. این ممکن است به دلیل تغییرات در ساختار الکترونیکی و برهمکنش‌های الکترون باشد که منجر به افزایش شکاف باند می‌شود [۱۱]. با این حال، با افزایش بیشتر غلظت ناخالص به ۱/۵٪ مول، تداخل بین اتم‌های ناخالص ممکن است منجر به تشکیل سطوح الکترونیکی جدید در شکاف باند شود و باعث کاهش شکاف باند به ۳/۱ الکترون‌ولت شود. اگر انرژی Urbach در یک ماده در ابتدا افزایش یابد (به ۳/۴۲ الکترون‌ولت) و سپس کاهش یابد (۲/۸۸ الکترون‌ولت)، این رفتار ممکن است نشان‌دهنده تغییرات در بی‌نظمی ساختاری و الکترونیکی ماده باشد. انرژی Urbach مربوط به لبه‌های جذب ماده است و با بی‌نظمی در شبکه و وجود حالت‌های موضعی در شکاف نواری همراه است. تغییرات در این انرژی به افزایش بی‌نظمی‌های ساختاری مربوط می‌شود. در مراحل اولیه (افزودن تریبوم فلوراید ناخالصی) و تغییرات در ساختار مواد، افزایش انرژی Urbach ممکن است به دلیل افزایش بی‌نظمی شبکه یا ساختار مواد باشد. این بی‌نظمی‌ها حالت‌های موضعی را در شکاف باند ایجاد می‌کند و انرژی Urbach را به ۳/۴۲ الکترون‌ولت افزایش می‌دهد. افزایش اولیه انرژی Urbach در مورد ۰/۸ mol٪ ممکن است نشان‌دهنده افزایش تعداد حالت‌های موضعی در شکاف باند باشد که جذب نوری ماده را تغییر می‌دهد [۱۲]. این حالت‌ها جذب فوتون‌ها را با انرژی کمتر از شکاف نواری افزایش می‌دهند. اگر پس از افزایش اولیه، انرژی Urbach دوباره در مورد ۱/۵ mol٪ کاهش یابد، این ممکن است نشان‌دهنده بهبود در ساختار ماده باشد. با غلظت‌های بالاتر تریبوم فلوراید ناخالصی یا تحت شرایط خاص، ممکن است مواد به حالت‌های منظم‌تری منتقل شوند که منجر به کاهش بی‌نظمی‌ها و نقص‌ها و در نتیجه کاهش انرژی Urbach به ۲/۸۸ الکترون‌ولت می‌شود. این بهبود ممکن است به دلیل بازآرایی اتمی باشد؛ اما بعداً به دلیل بازآرایی‌های اتمی

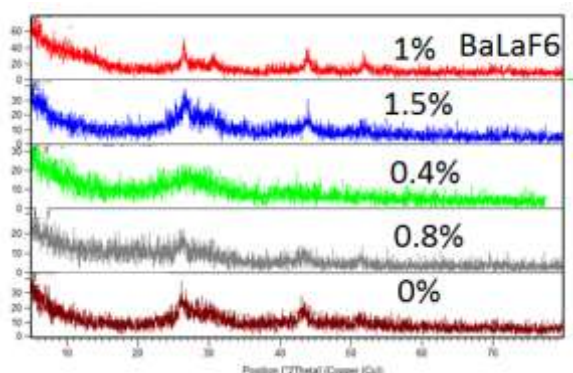
بی‌نظمی باعث افزایش تعداد حالات ارتعاشی موضعی می‌شود که در نتیجه، پیک‌های رامان پهن‌تر می‌شوند. در مواد بی‌نظم مانند شیشه، ارتعاشات حالت‌های مختلف به هم نزدیک‌تر و گسترده‌تر هستند که این مسئله منجر به پهن شدن پیک‌ها شود. افزودن دوپانت‌ها می‌تواند برهم‌کنش‌های بین ارتعاشات مولکولی یا یونی را افزایش دهد. این افزایش برهم‌کنش‌ها به گستردگی انرژی ارتعاشات منجر می‌شود که به صورت پهن‌تر شدن پیک‌های رامان در طیف مشاهده می‌شود. همچنین، ممکن است برخی حالت‌های جدید ارتعاشی به دلیل حضور دوپانت‌ها در ساختار شیشه ایجاد شوند که بر شدت پیک‌ها اثر می‌گذارند.

۲. اثر فونون-دوپانت: دوپانت‌ها می‌توانند با فونون‌ها (ارتعاشات شبکه) در ماده برهم‌کنش کنند [۱۳]. این برهم‌کنش‌ها می‌تواند منجر به تغییر در توزیع ارتعاشات و همچنین پهن شدن پیک‌های رامان شود. در مواد شیشه‌ای دوپ شده، فونون‌ها بیشتر پراکنده می‌شوند و این مسئله باعث می‌شود که پیک‌های رامان گسترده‌تر و شدت آن‌ها بیشتر شود. افزودن دوپانت‌ها می‌تواند ویژگی‌های نوری شیشه را تغییر دهد، مانند ضریب شکست و جذب نوری [۱۴] که این تغییرات می‌توانند بر برهم‌کنش‌های نوری رامان اثر گذاشته و باعث افزایش شدت پیک‌ها شوند. دوپانت‌ها می‌توانند به عنوان مراکز پراکندگی بیشتر عمل کنند که پراکندگی رامان را تقویت می‌کنند و منجر به افزایش شدت پیک‌ها می‌شوند.

۳-۵ نتایج نورتایی

طبق نتایج طیف‌سنجی جذب ماورای بنفش، شیشه‌های آلاییده شده در محدوده ۲۵۰ نانومتر جذب از خود نشان می‌دهند در نتیجه برای آزمون نورتایی نمونه‌ها با این طول‌موج تحریک شدند شکل (۸) نتایج لومینسانس را در این شیشه‌ها نشان می‌دهد.

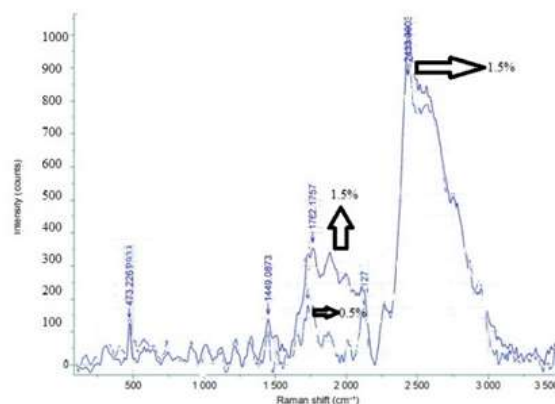
عملیات حرارتی شده و سپس در این دما به مدت ۲ ساعت باقی ماند و سپس نمونه‌ها تا دمای اتاق سرد شدند نمونه‌ها پودر شده و ارزیابی فازی شدند.



شکل (۶): نتایج XRD بر روی نمونه‌های شیشه‌ای و سرامیکی که در دمای ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد ۰.۰٪، ۰.۸٪ و ۰.۵٪ عملیات حرارتی شده.

۳-۴ نتایج رامان

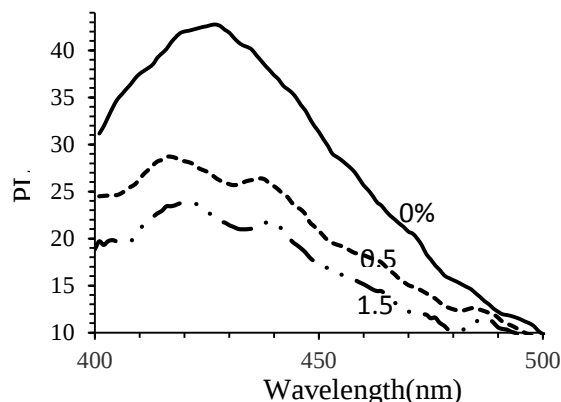
جهت ارزیابی پیوندهای موجود در شیشه‌ها از نمونه‌های ۰.۵٪ و ۰.۵٪ آزمون رامان به عمل آمد شکل (۷) به ارائه نتایج آزمون می‌پردازد.



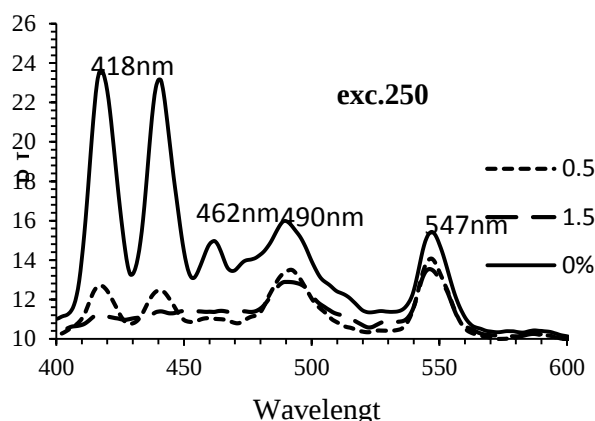
شکل (۷): نتایج رامان برای نمونه‌های ۰.۵٪ و ۰.۵٪.

افزایش شدت و پهن شدن پیک‌های رامان در محدوده ۱۵۰۰ تا ۲۰۰۰ بر سانتی‌متر در شیشه دوپ شده می‌تواند به چند دلیل کلیدی رخ دهد:

۱. افزایش بی‌نظمی ساختاری: دوپانت‌ها می‌توانند به ساختار شبکه بلوری شیشه وارد شده و آن را بی‌نظم‌تر کنند. این



شکل (۹): نتایج لومینسانس نمونه‌های شیشه‌ای با درصدهای مختلف تریبوم با طول موج تحریک ۳۵۸ نانومتر.



شکل (۸): نتایج لومینسانس نمونه‌های شیشه‌ای با درصدهای مختلف تریبوم با طول موج تحریک ۲۵۰ نانومتر.

در مورد تهییج با طول موج ۳۵۸ نانومتری، رفتار اشباعی از شدت‌های نشر سبز با نسبت دو برابر کمتر از انتظار مشاهده می‌شود. این مسئله می‌تواند ناشی از کم شدن جمعیت بار در حالت زمینه باشد [۱۸]. هنگامی که باریم فلوراید (BaF_2) و لانتانیم فلوراید (LaF_3) بخشی از یک زمینه شیشه‌ای هستند که شامل TbF_3 نیز می‌شود، حضور آنها می‌تواند بر رفتار جذب یون‌های تریبوم (Tb^{3+}) تأثیر بگذارد، زیرا این فلورایدها بر محیط الکترونیکی تأثیر می‌گذارند. نحوه تأثیر آنها بر جذب تریبوم بدین صورت است:

اثر میدان کریستال: LaF_3 و BaF_2 که هر دو فلوراید هستند و معمولاً محیط‌هایی با قطبش کم هستند. این امر منجر به اشتقاق میدان کریستالی ضعیف سطوح انرژی یون تریبوم در مقایسه با اکسیدها یا محیط‌های قطبی‌تر می‌شود. محیط با قطبیت پایین ارائه شده توسط فلورایدها تمایل به حفظ انتقال مشخصه $f-f$ Tb^{3+} را دارد که نسبت به زمینه اطراف حساسیت کمتری دارند [۱۹-۲۱]. با این حال، تغییرات کوچک در باندهای جذب می‌تواند به دلیل تغییرات جزئی در قدرت میدان موضعی ایجاد شده توسط یون Ba^{2+} و La^{3+} رخ دهد. هر دو ماده BaF_2 و LaF_3 در محدوده UV و مرئی بسیار شفاف هستند، به این معنی که نور را در محدوده‌ای که تریبوم جذب می‌کند (معمولاً ۲۵۰-۳۵۰ نانومتر و سبز قابل مشاهده در ۴۸۵ نانومتر و ۵۴۵

همان‌طوری که مشاهده می‌شود هنگام تهییج با طول موج ۲۵۰ نانومتر، شیشه‌های حاوی تریبوم (Tb) دامنه‌ای از انتشارات لومینسانس را نشان می‌دهد که انتشار سبز $^7\text{F}_J \rightarrow ^5\text{D}_4$ به‌ویژه شدید است، بهره کوانتومی این انتشار سبز توسط موقعیت طیفی جذب $d \rightarrow f$ تحت تأثیر قرار می‌گیرد، انتشار سبز توسط افزایش غلظت یون‌های Tb^{3+} در زمینه شیشه افزایش می‌یابد، بهره کوانتومی انتشار سبز تریبوم با تحریک ۲۵۰ بالا است و این بهره به شدت به موقعیت طیفی جذب $d \rightarrow f$ به دلیل جذب رقابتی آلایند در ۲۵۰ نانومتر وابستگی دارد [۱۵]. تحت تحریک موجود در ۲۵۰ نانومتر، انتشار سبز شدید از سطح $^5\text{D}_4$ در شیشه‌های ۰/۵٪ و ۱/۵٪ با Tb^{3+} مشاهده می‌شود که در شدت با نشر آبی شروع شده از سطح $^5\text{D}_3$ در شیشه ۰٪ قابل مقایسه است. شدت انتشار سبز یون Tb^{3+} با افزایش درصد مولی تریبوم افزایش می‌یابد [۱۶].

در انتقالات $^7\text{F}_J \rightarrow ^5\text{D}_4$ ($J=4,5,6$)، نشر سبز از طریق تقویت متقابل $[\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_3) + \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_6) \rightarrow \text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4) + \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_0)]$ بین دو یون Tb^{3+} به شدت افزایش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهند که شیشه‌های دوپ شده با Tb^{3+} ممکن است مواد پرتانسیلی برای مصرف در تصویربرداری پرتوایکس استاتیک باشند [۱۷].

۴- نتیجه‌گیری

این مطالعه یافته‌های ارزشمندی را در مورد خواص نوری شیشه‌های لانتانیم باریوم فلوراید دوپ شده با تریوم فلوراید (TbF_3) ارائه می‌دهد. یافته‌های کلیدی را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد: شکاف باند نوری شیشه‌ها با غلظت TbF_3 متفاوت بوده و روند غیرخطی را نشان می‌دهد. شکاف باند از 3.68 eV برای شیشه بدون دوپانت به 3.8 eV برای 0.8% درصد وزنی TbF_3 افزایش یافت، سپس به 3.1 eV برای 1.5% درصد وزنی TbF_3 کاهش یافت و پاسخ لومینسانس تحت تحریک 250 nm نانومتر به‌طور کلی ضعیف بود که نشان‌دهنده افزایش تلفات غیر تابشی است. پاسخ نوری شیشه با افزودن 1% درصد مولی Tb منجر به انتشار آبی و سبز شد که به انتقال انرژی D_5-F_3 نسبت داده شد. عملیات حرارتی برای تولید شیشه سرامیک با 0.8% مول درصد Tb منجر به انتشار سبز مشخصه تحت تحریک 358 nm نانومتر شد. با این حال، افزایش محتوای دوپ به 1.5% درصد مولی منجر به کاهش شدت نورتابی نور شد. کاهش شدت فوتولومینسانس در غلظت‌های بالاتر دوپ احتمالاً به دلیل قطبش کمتر شیشه است. این مطالعه تعامل پیچیده بین غلظت ناخالصی، ساختار شیشه و خواص نوری را نشان می‌دهد و اهمیت کنترل ترکیب دقیق را در طراحی این مواد برای کاربردهای خاص برجسته می‌کند.

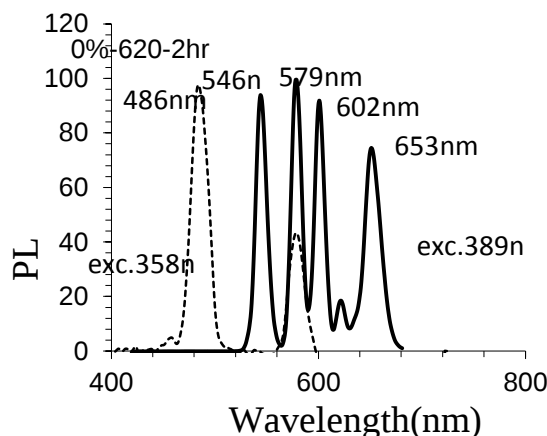
۵- منابع

- [1] H. Fu, X. Qiao, S. Cui, Q. Luo, J. Qian, X. Fan & X. Zhang, "Tunable white light emission from glass-ceramics containing Eu^{2+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} co-doped $SrLaF_5$ nanocrystals", *Materials Letters*, vol. 71, pp. 15–17, 2012.
- [2] S. Arora, V. Kundu, D. R. Goyal & A. S. Maan, "Effect of Annealing on Optical Properties of Glasses", *Spectroscopy*, vol. 3, 2012.
- [3] T. Zhao, L. Hu & J. Ren, "Fluorophosphate Upconversion-Luminescent Glass-Ceramics Containing $Ba_2LaF_7:Er^{3+}$ Nanocrystals: An Advanced Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 48, pp. 26901–26915, 2021.

نانومتر) به‌طور قابل توجهی جذب نمی‌کنند. این شفافیت تضمین می‌کند که هرگونه جذب مشاهده شده در درجه اول به دلیل یون‌های Tb^{3+} است.

۳-۶- رفتار نورتابی شیشه - سرامیک‌ها

در شیشه‌های باریوم لانتانیم فلورید حاوی Tb^{3+} با افزایش دماهای عملیات حرارت از 620 به 690 درجه سانتی‌گراد، شدت نشر یون Tb^{3+} افزایش می‌یابد. بدین ترتیب نشان داده می‌شود ابتدا تعداد کمی از یون‌های Tb^{3+} در فاز ذرات Ba_2LaF_7 تشکیل می‌شود و یون‌های باقیمانده Tb^{3+} در فاز زمینه شیشه‌ای بودند. این پدیده به تغییرات در Tb^{3+} یعنی Tb^{3+} یا آسایش تقابل ناشی از غلظت خاموشی از یون‌های Tb^{3+} ($^5D_3 \rightarrow ^7F_6$) می‌باشد که باعث تولید حداکثر انتشار Tb^{3+} ($^5D_3 \rightarrow ^7F_6$) می‌باشد که در شکل (۱۰) نشان داده شده است. علاوه بر این، کارایی نوری یون‌های Tb^{3+} را افزایش می‌دهد، به‌ویژه انتشار سبز مربوط به گذار $D_4 \rightarrow ^7F_5$ ، با تجزیه و تفکیک یون‌های تربیم و احتمالاً ترکیب توابع موجی با پاریت‌های مخالف، منجر به افزایش کارایی کوانتومی و نوری می‌شود.



شکل (۱۰): نتایج لومینسانس نمونه‌های شیشه-سرامیک با درصد‌های مختلف تریوم با طول‌موج تحریک 358 nm و 389 nm نانومتر.

Phosphor for White-Light LEDs", Inorganic Chemistry, vol 53, Issue 21, 2014.

[14] L. V. Pieterse, M. F. Reid & A. Meijerink, "4fⁿ→4fⁿ⁻¹5d transitions of the light lanthanides: Experiment and theory", Phys. Rev. Lett., vol. 65, p. 045113, 2002,

[15] Q. Y. Meng, B. J. Chen, W. Xu, Y. M. Yang, X. X. Zhao, W. H. Di, S. Z. Lu, X. J. Wang, J. S. Sun, L. H. Cheng, T. Yu & Y. Peng, "Size –dependent excitation spectra and energy transfer in Tb³⁺-doped Y₂O₃ nanocrystalline", J. Appl. Phys, vol. 102, pp. 1-6, 2007.

[16] T. Tsuboi, "Optical properties of Ce³⁺/Tb³⁺-codoped borosilicate glass*", Eur. Phys. J Appl. Phys, vol. 26, no. 2, pp. 95–101, 2004.

[17] C. Zuo, L. Zhu, Z. Zhou, A. Xiao, S. Liu, L. Li, L. Wan & L. Zheng, "Photoluminescence of Tb³⁺-doped LiF–BaF₂–Lu₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ glasses", Opt. Mater, vol. 110, p. 110513, 2020.

[18] T. O. Sales, R. J. Amjad, C. Jacinto & M. R. Dousti, "Concentration dependent luminescence and cross-relaxation energy transfers in Tb³⁺ doped fluoroborate glasses", Journal of Luminescence, vol. 205, pp. 282–286, 2019.

[19] N. Deopa & A. S. Rao, "Spectroscopic studies of single near ultraviolet pumped Tb³⁺ doped Lithium Lead Alumino Borate glasses for green lasers and tricolour w-LEDs", Journal of Luminescence, vol. 194, pp. 56-63, 2018.

[۲۰] م. ملک پور جرقویه، س. ع. حسن زاده تبریزی و ع. صفار، "سنتر و بررسی خواص لومینسانس نانو ذرات اسپینل آلومینات منیزیم دوپ شده با ساماریوم به روش هم رسوبی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۲، سال ۱۲، صفحه ۱۳۱–۱۳۸، ۱۳۹۷.

[۲۱] ش. کلانتری و ع. شکوه فر، "سنتر با روش سونوشیمی نانو کامپوزیت سولفیدروی-اکسید آهن دوپ شده با یوروپیم با عملکرد فتوکاتالستی بالا در حذف آلایند آلی رنگی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۱، سال ۱۷، صفحه ۷۱–۸۲، ۱۴۰۲.

۶- پی‌نوشت

- [1] Infra Red
- [2] Energy State
- [3] Aldrich
- [4] UV Visible Spectroscopy
- [5] Urbach

[4] A. Kumar, M. K. Sahu, S. Dahiya, N. Deop, A. Malik & R. Punia, "Spectral characteristic of Tb³⁺-doped ZnF₂-K₂O-AL₂O₃-B₂O₃ glasses for epoxy-freetricolor W-LED and visible green laser application", Journal of Luminescence, vol. 244, pp. 11876, 2018.

[5] S. Ouyang, W. Zhang, Z. Zhang & Y. Zhang, "Near-Green-Emitting Tb³⁺-Doped Transparent Glass Ceramics Containing Ba₂LaF₇ Nanocrystals for Application in White Light-Emitting Diodes", Journal of Applied Spectroscopy, vol. 83, pp. 123-130, 2016.

[6] L. Farahinia, M. Rezvani & A. Ahmadi Kordlar, "Influences of GdF₃ content on the optical properties of Gd³⁺/Tb³⁺-codoped oxyfluoride glasses and glass ceramics containing BaF₂", Ceramics International, vol. 50, no. 27, pp. 17624–17635, 2024.

[7] X. Yang, M. Zhang, H. Ma, X. Xu & X. Yu, "Self-Crystallized Ba₂LaF₇ Glass Ceramics with High Thermal-Stability for White Light-Emitting-Diodes and Field Emission Displays", Journal of Solid State Science and Technology, vol. 10, 2019.

[8] S. Wageh, M. El-Nahas, A. Higazy & A. M. Mahmoud, "Preparation and characterization of a novel system of CdS nanoparticles embedded in borophosphate glass matrix", Alloys and Compounds, vol. 555, pp. 161-168, 2012.

[9] Z. Strnad, "Glass-Ceramic Materials Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses", Elsevier, -Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, vol. 8, p. 268, 1986.

[10] S. Bhattacharyya, T. Höche, N. Hemono, M. J. Pascual, P. A. van Aken, J. Cryst, "Nano-crystallization in LaF₃-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass", Growth, vol. 311 pp. 4350–4355, 2009.

[11] H. Hosono, Z. Zhang, Y. Abe, J. Am. Ceram. "Porous Glass-Ceramic in the CaO-TiO₂-P₂O₅ System", Soc, vol. 72, pp. 1587–1590, 1989.

[12] J. W. Wang, H. W. Song, B. J. Sun, X. G. Ren, B. J. Chen & W. Xu, "Light-induced luminescent enhancement and structural change in cubic nanocrystalline Y₂O₃:Tb", Chemical Physics Letters, vol. 379, no. 5-6, pp. 507–511, 2003.

[13] J. Chen, Y. Liu, M. Fang, Z. Huang, "Luminescence Properties and Energy Transfer of Eu/Mn-Coactivated Mg₂Al₄Si₅O₁₈ as a Potential

[7] Phonon-Dopant Interaction

[6] Gas Pycnometer