

Research Paper

Influence of Initial Conditions on Optical Characteristics of Cu Ion-exchanged Glasses¹

Arashmid Nahal^{*2} and Amin Rouhi³

Received: 2022.10.15

Revised: 2023.04.05

Accepted: 2023.05.05

Abstract

In the present article, we report the results of a study of the optical and spectroscopic properties of Cu ion-exchanged glasses. The well-known ion-exchange method is used and developed for the specific present work. A soda-lime glass plate is doped ionic copper nanoparticles. It is found that the initial temperature and the specific combinations of the glass substrates have essential roles in the physical properties of the produced doped glasses. Therefore, we made two different types of copper-ion-exchanged glasses: green and red colored ones. Each type has its unique optical and spectroscopic properties due to the initial conditions of the ion-exchange process. Using absorption spectroscopy, and surface plasmon resonance studies, we can conclude that the different initial temperature of the samples in the ion-exchange procedure crucially influences the color of the samples, their characteristic index of refraction, photoluminescence, and the reflection spectra. The color of the samples is related to the type and shape of the ionic Cu-clusters, formed in the glass matrix.

Keywords: *Ion-exchanged Glass, Surface Plasmon Resonance, Cu Nanoparticles, Index of Refraction.*

¹ DOI: 10.22051/ijap.2023.41989.1301

² Associate Professor, Photonic Materials Research Laboratory, Department of Physics, University of Tehran, Tehran, Iran. (Corresponding Author). Email: nahal@ut.ac.ir

³ M. Sc. Student, Photonic Materials Research Laboratory, Department of Physics, University of Tehran, Tehran, Iran. Email: rouhiamin6@gmail.com



تأثیر شرایط اولیه نمونه بر ویژگی‌های نوری

شیشه‌های تبادل یون شده با یون Cu^1

ارشמיד نهال*^۲ و امین روحی^۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۲۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۱/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۵

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران

دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهرا

سال سیزدهم، پیاپی ۳۴، پاییز ۱۴۰۲

صص ۱۶۳ - ۱۸۸

چکیده:

در این مقاله نتایج مطالعه ویژگی‌های نوری و طیفی شیشه‌های تبادل یون شده با یون مس ارائه و تحلیل شده‌اند. شیشه‌های سودا-لا-یم به روش تبادل یون با یون‌های Cu^1 آلاینده شدند. نشان داده شد که شرایط اولیه نمونه‌ها چون دمای بستر شیشه‌ای پیش از شروع فرآیند تبادل یون و همچنین ترکیب شیمیایی اولیه بستر شیشه‌ای نقش بسیار مهمی در تغییر ویژگی‌ها و مشخصه‌های نوری شیشه‌ای تبادل یون شده دارند. بر اساس شرایط متفاوت اولیه دو نوع نمونه‌ی تبادل یون شده سبز رنگ و قرمز رنگ با مشخصه‌های طیفی، ضریب شکست، و طیف فوتولومینسانس متمایز بدست آمدند. نمونه‌هایی که ابتدا گرم شده و سپس در نمک مذاب تبادل یون قرار می‌گرفتند پس از اتمام فرآیند تبادل یون، قرمز رنگ می‌شدند. در حالی که، نمونه‌هایی که ابتدا سرد بودند (دمای اتاق) و سپس در نمک مذاب قرار می‌گرفتند سبز رنگ می‌شدند. دلایل این تفاوت ویژگی‌های نوری در این مقاله شرح داده شده است.

واژگان کلیدی: شیشه‌های تبادل یون شده، پلازمون‌های سطحی، نانو ذرات مس، ضریب شکست.

¹ DOI: 10.22051/ijap.2023.41989.1301

¹ مقاله مستخرج از پایان‌نامه با عنوان مطالعه ویژگی‌های نوری شیشه‌های آلاینده به یون Cu^+ است.

^۲ دانشیار، آزمایشگاه پژوهشی مواد فوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشکده‌گان علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران. (نویسنده مسئول). Email: nahal@ut.ac.ir

^۳ دانشجوی کارشنای ارشد، آزمایشگاه پژوهشی مواد فوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشکده‌گان علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران. Email: rouhiamin6@gmail.com



۱. مقدمه

در بررسی ویژگی‌های نوری و اپتیکی مواد آلائیده به نانو ذرات فلزی، شناخت پدیده تشدید پلازمون‌های سطحی مهمترین گام در تجزیه و تحلیل و نتیجه‌گیری داده‌ها است. مطالعات نشان داده است که اندازه‌ی ذرات می‌تواند روی انحلال‌پذیری، نقطه ذوب، ویژگی‌های اپتیکی، واکنش-پذیری شیمیایی، ویژگی‌های ترمودینامیکی، شاخص‌های شبکه و غیره تاثیر گذار باشد [۱]. در مورد فلزات نجیب^۱ چون نقره، طلا، پلاتین و غیره، زمانی که اندازه ذره به چند ده نانومتر می‌رسد به دلیل نوسان الکترون‌های سطحی نوار رسانش ذره، یک جذب نسبتاً شدید در طیف جذب اتفاق می‌افتد که به آن جذب پلازمون سطحی می‌گویند. شکل، محل و ارتفاع این قله جذبی در حقیقت شناسنامه‌ی نانوذره در آن بستر معین است و کاربردهای فراوانی دارد [۲ و ۳]. نوسان‌های سطحی الکترون‌ها توسط امواج الکترومغناطیسی در روی سطح مشترک یک فلز با یک دی‌الکتریک چون هوا را تشدید می‌کند، پلازمون‌های سطحی موضعی می‌گویند [۴]. فلزات نجیب چون طلا و نقره دارای یک تشدید پلازمون بسیار قوی در ناحیه مرئی طیف هستند، در حالی که بیشتر فلزات واسطه تنها یک نوار ضعیف و پهن جذبی در ناحیه فرابنفش دارند [۵]. این تفاوت مربوط به جفت‌شدگی قوی موجود میان انتقال پلازمون و تحریک بین نواری است، همچنین الکترون‌های نوار رسانش فلزات نجیب می‌توانند آزادانه و جدا از پس زمینه یونی حرکت کنند و یونها تنها به عنوان مراکز پراکنده‌کننده عمل کنند. این ویژگی فلزات نجیب توانایی قطبیدگی زیادی را به آنها در هنگام برهمکنش با مولفه‌ی الکتریکی نور فرودی می‌دهد که در برهمکنش با نور قطبیده اهمیت زیادی پیدا می‌کند. از دیدگاه کلاسیک، تشدید پلازمون سطحی در یک نانوذره یا خوشه فلزی (مجموعه-ای متشکل از چند نانوذره مشابه) را می‌توان به عنوان نوسان جمعی ابر الکترونی نسبت به شبکه‌ی یون‌های مثبت ثابت تشکیل دهنده‌ی هسته‌ی اتم‌های فلز در نظر گرفت [۶ و ۷]. در موجرها، حسگرهای زیستی و شیمیایی گوناگونی وجود دارند که بر اساس تشدید پلازمون‌های سطحی موضعی^۲ کار می‌کنند [۸].

موجبرهای تخت دی‌الکتریک هم به عنوان موجبر و هم به عنوان دروازه‌ی ورودی مد به داخل یک سامانه اپتیکی مجتمع^۳ و هم به عنوان سوئیچ کاربردهای زیادی دارند. در این میان آلایدن بستر شیشه‌ای با نانوذرات فلزی به ویژه فلزات نجیب (Cu و Ag, Au) بسیار مورد توجه است. یکی

¹ Noble Metals

² Localized Surface Plasmon Resonance

³ Integrated Optical System



از روش‌های متداول و به نسبت ساده‌ی ساخت موجبرهای تخت آلانیده به نانوذرات فلزات نجیب، روش شناخته شده‌ی تبادل یون است.

در این روش تبادل یون مخلوطی از نسبت معینی از نمک شامل یون فلز و نمکی که یون فلز بستر را داراست، در دمای بالا در کوره‌ی الکتریکی ذوب می‌کنند و سپس بستر شیشه‌ایی را، که در آزمایش ما باید شیشه‌ی سوادا- لایم باشد (شیشه‌ایی که شامل مقدار قابل ملاحظه‌ایی یون سدیم است)، در آن غوطه‌ور می‌کنند [۹]. برای بدست آوردن نمونه‌ایی که تنها یک طرف آن باید تبادل یون شده باشد، پودر مخلوط نمکی در پیش اشاره شده را به صورت یکنواخت بر روی بستر شیشه‌ایی می‌گسترانند و سپس در کوره قرار داده تا نمک ذوب شده و فرآیند تبادل یون رخ دهد. شیشه‌های آلانیده به یون‌های فلزی نقره به صورت گسترده بررسی و مطالعه شده‌اند [۱۰ و ۱۱] در مطالعه ویژگی‌های نوری و طیفی آن‌ها نشان داده شده است که دارای ویژگی‌های اپتیکی و فوتونیک با اهمیتی هستند [۱۷-۱۲]. به ویژه پس از برهمکنش با باریکه لیزرهای پرتوان و همچنین میدان‌های الکتریکی قوی ویژگی‌های جدید فوتونیک از قبیل جذب انتخابی، لومینسانس، تغییر قابل ملاحظه‌ی ضریب شکست، تشکیل ساختارهای پیچیده و فراکتالی و فعالیت اپتیکی از خود بروز می‌دهند.

در این مقاله به این موضوع پرداخته شده است که با جایگزینی یون Ag^+ با یون فلزی دیگری مانند Cu^+ چه ویژگی‌های نوری جدیدی ایجاد می‌شود؟ و طیف نمونه‌ها از نقطه نظر کاربرد به عنوان یک محیط فوتونیک چه تغییراتی خواهد کرد؟ آیا می‌توان این ویژگی‌های نوری (چون طیف جذب، دوامی القایی، نظم پذیری و غیره) را با تغییر یون فلزی بهبود بخشید یا خیر؟ این مطالعه از این نظر اهمیت دارد که شیشه‌های آلانیده به یون‌های فلزی چون Ag^+ ، Cu^+ از مواد مهم فوتونیک هستند که به عنوان موجبر، پله‌های فازی و توری‌های فازی و یا قطعات مینیاتوری اپتیکی [۹ و ۱۲ و ۱۳ و ۱۸] کاربرد داشته و روش ساخت آنها به نسبت ساده و در دسترس است.

در حقیقت، هدف از این پژوهش این است که با جایگزینی یون مس به جای یون نقره، که در فرآیند تبادل یون شیشه بیشترین استفاده را دارد، به پارامترهای اپتیکی متفاوتی دست پیدا کرده و محیط فوتونیک با توانایی کار در محدوده وسیعتری ارائه شود. برای این منظور لازم است چگونگی تغییر پارامترهای طیفی و اپتیکی از قبیل ضریب شکست و طیف جذب با تغییر یون فلزی به صورت کامل مطالعه شود و مقدار دقیق تغییرات اندازه‌گیری شوند.

۲. مبانی نظری

۲-۱ ساز و کار فرآیند تبادل یون در بستر شیشه

تبادل یونی یک روش متداول فیزیکی- شیمیایی است که اغلب از نمک مذاب برای انجام آن استفاده می‌شود. همچنین یک لایه اکسیدی یا فلزی روی سطح بستر مورد نظر و قرار دادن نمونه در دمای بالا می‌تواند موجب شکل‌گیری و شروع این فرآیند تبادل یون شود. از دو روش کنونی در کاربردهای اپتیکی و مطالعه ویژگی‌های نوری ذرات استفاده شده است [۱۹ و ۲۰].

رایج‌ترین روش برای انجام فرآیند تبادل یون در بسترهای مختلف چون شیشه سودا- لایم^۱ غوطه‌ور کردن نمونه مورد نظر در مخلوط نمک مذاب (شامل یون فلزی، در این آزمایش یون مس، و یون سدیم) با نسبت وزنی معین در دما و مدت زمان تبادل معین است. یون‌های مثبت مس داخل مخلوط مذاب نمکی به تدریج به خاطر ویژگی پخش^۲ جایگزین بعضی از یون‌های سدیم داخل بستر شیشه می‌شوند. عمق نفوذ و غلظت یون‌های مس در داخل بستر شیشه‌ای بستگی به دما، مدت زمان تبادل یون و نسبت وزنی نمک شامل یون مس نسبت به نمک شامل یون سدیم در مخلوط نمکی مذاب دارد. به عبارت دیگر، در فرآیند تبادل یون کاتیون‌های موجود در نمک (K^+ یا Cu^+ یا Ag^+) جایگزین عناصر قلبایی موجود در شیشه چون Na^+ یا Li^+ می‌شوند. معادله (۱) برهمکنش میان ذرات تک ظرفیتی موجود در نمک و شیشه را بیان می‌کند [۲۱]:



واکنش تبادل یون هنگامی به تعادل خواهد رسید که اختلاف پتانسیل شیمیایی یون‌های شرکت‌کننده در واکنش (در هر دو سیستم سطح و شیشه) با یکدیگر یکسان شود [۲۱]:

$$\mu_A^{\text{شیشه}} - \mu_A^{\text{نمک}} = \mu_B^{\text{شیشه}} - \mu_B^{\text{نمک}} \quad (2)$$

در حالی که، پتانسیل شیمیایی μ برای هر عنصر شرکت‌کننده در واکنش را از رابطه زیر محاسبه می‌کنند [۲۲ و ۲۳]:

$$\mu_i = \frac{\partial(-kT \ln Q)}{\partial N_i} \quad (3)$$

که در آن، Q همان تابع پارتیشن^۳ سیستم و k ، T و N به ترتیب ثابت بولتزمان، دما و تعداد ذرات سیستم هستند.

¹ Soda-lime glass

² Diffusion

³ Partition function



تبادل یون میان نمک و شیشه درست زمانی اتفاق می‌افتد که کاتیون‌ها از داخل نمک به سمت سطح شیشه حرکت کنند و به صورت همزمان کاتیون‌های موجود در سطح شیشه به سمت خارج پخش شوند. در آزمایشگاه این کار را می‌توان با افزایش دمای نمونه (قرار دادن نمونه در کوره در دمای ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس) انجام داد. فرآیند تبادل یون در شیشه نتیجه گرادیان پتانسیل شیمیایی بین کاتیون‌ها در شیشه و نمک مذاب است، که در آن کاتیون‌های تک ظرفیتی، به عنوان نمونه یون‌های لیتیم، سدیم یا پتاسیم، با کاتیون‌های نمک مذاب (مس و یا نقره) جایگزین می‌شوند. این فرآیند را می‌توان به صورت نفوذ یون‌ها از نمک مذاب به درون سطح شیشه در نظر گرفت.

۲-۲ تغییرات ضریب شکست شیشه‌های تبادل یون شده

همانطور که پیش‌تر اشاره کردیم، از فرآیند تبادل یون بین شیشه و نمک‌های مذاب گوناگون برای ساخت موجبرها تخت و سوئیچ‌های نوری استفاده می‌شود. با جایگزین شدن یون‌های Na^+ یا K^+ در بستر شیشه با یون‌های فلزی، ضریب شکست شیشه‌ی تبادل یون شده تغییر می‌کند. در حقیقت، حضور یون فلزی در یک بستر دی‌الکتریک موجب افزایش ثابت دی‌الکتریک محیط (ϵ) می‌شود که آن نیز به نوبه‌ی خود ضریب شکست ($n = \sqrt{\epsilon}$) را تغییر می‌دهد [۱۱].

اولین بار در سال ۱۹۷۲، ایزاوا^۱ و ناکاگوم^۲ موجبرهای بدست آمده از فرآیند تبادل یونی را معرفی کردند. در موجبرهای ساخته شده به وسیله آن‌ها یک محلول نمک مذاب شامل Ti^+ در کنار شیشه قرار می‌گرفت که فرآیند تعویض یونی با Na^+ و K^+ موجود در شیشه محصول نهایی را تولید می‌کرد [۲۴]. در موجبرهای تبادل یون شده اگر فرض کنیم توزیع غلظت یون‌ها در دو بعد با تابع $C(x, y)$ داده شود، آنگاه این تابع توزیع می‌تواند با ضریب شکست $n(x, y, \lambda)$ مرتبط شود. که در این تابع، λ طول موج نور تابیده شده به موجبر است. به صورت کلی، تابع ضریب شکست با سه روش کلی می‌تواند به تابع C مرتبط شود:

- ۱- عامل تغییر در اندازه یون‌های جایگزین شده یا به بیان دیگر عامل اندازه یونی.
 - ۲- عامل تغییر قطبیدگی اجزای تشکیل دهنده موجبر یا همان شیشه.
 - ۳- عامل اثرات فوتوالاستیک (نورکشسانی) با توجه به تنش القایی وارد شده به سیستم.
- به عنوان نمونه، روش نوع سوم برای توجیه افزایش ضریب شکست در موجبرهای K^+-Na^+ یا Cs^+-Na^+ به کار برده می‌شود، در حالی که در موجبرهای Ag^+-Na^+ و Ti^+-Na^+ ، افزایش

¹ Izawa

² Nakagome



ضریب شکست اغلب با عامل تغییر قطبیدگی یونها توضیح داده می‌شود. برای غلظت‌های پایین یون‌های تبادل شده، یک رابطه خطی میان غلظت یون تبادل شده با تغییرات ضریب شکست وجود دارد [۲۴].

با فرض اینکه فرآیند تبادل یون غلظت Δn از عنصر A را با همان مقدار برای عنصر B جایگزین کند، اختلاف ضریب شکست پیش و پس از تبادل یون برای شیشه (Δn) از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۴]:

$$\Delta n = n - n_{sub} = \frac{n_{sub}^2 + 2}{6n_{sub}} (\alpha_B - \alpha_A) \Delta N \quad (4)$$

که در آن، n_{sub} ضریب شکست شیشه تبادل یون نشده و α_A و α_B قطبش‌پذیری یون‌های مبادله شده هستند. آزمایش‌های حاضر نشان دادند که در شیشه سودا- لایم تبادل یون شده با یون‌های مس، برای طول موج‌هایی که بیشترین جذب طیف مرئی در آن‌ها اتفاق می‌افتد، ضریب شکست n به صورت نسبی بیشترین تغییر را دارد.

۲-۳ فرآیند تبادل یون Cu با کاتیون‌های شیشه سودا- لایم

مطالعات نشان می‌دهند که تبادل یون بین یون‌های مثبت Cu و Na^+ در شیشه‌های سودا- لایم تابع پارامترهایی چون مدت زمان تبادل، دما، درصد نسبی مواد تشکیل دهنده نمک مذاب و غیره است. همچنین، نسبت یون‌های Na^+/Cu^+ یا Cu^+/Cu^{2+} و نیز تغییرات ضریب شکست، خود تابعی از عمق نفوذ به داخل شیشه می‌باشند [۲۵ و ۲۶]. البته هر چه عمق نفوذ بیشتر شود، نسبت Cu^+/Cu^{2+} بیشتر خواهد شد.

طیف جذبی این نوع شیشه‌ها دارای یک قله در طول موج حدود ۳۰۰ نانومتر است که به دلیل گذار تراز اتمی $3d^{10}$ به $3d^9 4s^1$ است. نانوذرات CuO و Cu_2O در یک محیط شفاف (در آزمایش حاضر، شیشه) در محدوده‌ی طیف مرئی به ترتیب دارای قله طیف جذبی در حدود ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر هستند [۱]. خود Cu خالص قله جذبی حدود ۵۷۰ نانومتر دارد و یون مثبت دو ظرفیتی آن پیشینه‌ی جذبی بسیار پهن از حدود ۶۵۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر را داراست [۲۷]. بررسی و مشاهده نمودارهای موجود در منابع [۲۵ و ۲۶] مشخص می‌کند که هر چه به سمت عمق شیشه پیش برویم نسبت یون‌های Cu^+ به Cu^{2+} تغییر می‌کرده و ذرات Cu^{2+} در بیشینه حالت تا عمق دو میکرونی به داخل شیشه نفوذ دارند. این در حالی است که یون‌های Cu^+ حتی می‌توانند تا عمق ۱۰ میکرو



متر هم به داخل شیشه نفوذ کنند. این موضوع احتمالاً به این بستگی دارد که یون با بار بیشتر زودتر درگیر ساختار بی‌نظم^۱ شیشه شده و از حرکت نفوذی به سمت عمق بیشتر باز می‌ماند. وجود ذرات Cu^+ و اکسید شدن آن در دمای بالا و تبدیل شدن به Cu^{2+} ماهیت و شکل و رنگ شیشه تبادل یون شده را تغییر می‌دهد.

۳. روش ساخت نمونه‌ها و نتایج آزمایشگاهی

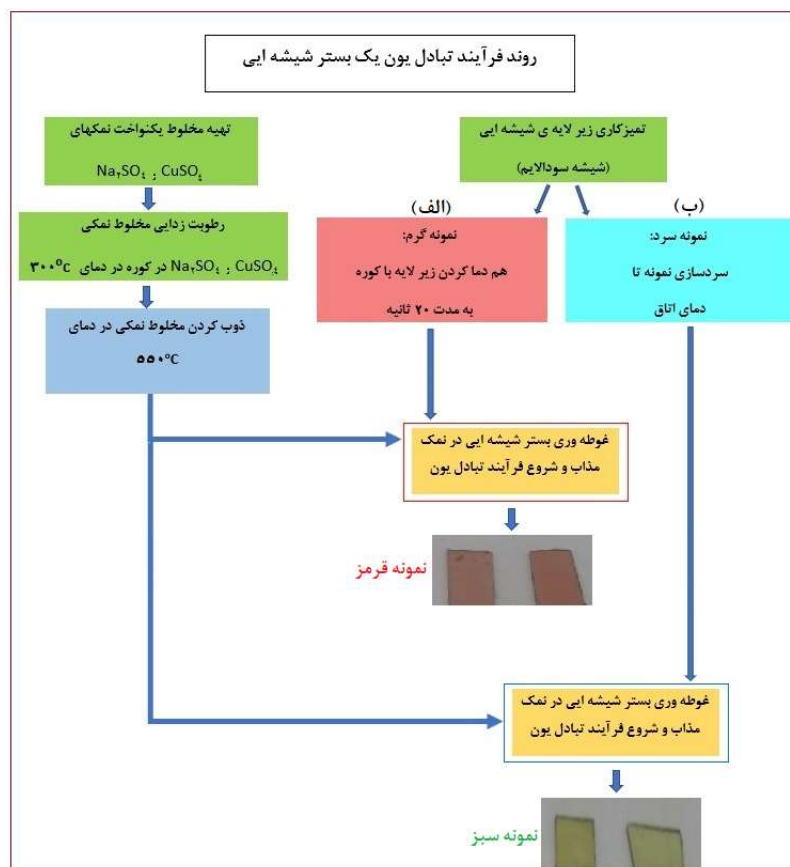
شیشه‌های تبادل یون شده با یون مس به روش زیر ساخته می‌شوند:

ابتدا لام‌های شیشه‌ای از نوع سودا- لایم به قطعات کوچک تری بریده می‌شوند، به صورتی که به راحتی درون بوتله‌ها قرار بگیرند. سطح شیشه‌ها باید با دقت بسیار بالایی تمیز شوند. برای اینکار نخست شیشه‌ها به مدت پنج دقیقه داخل محلول اشباع شده NaOH قرار داده می‌شوند. پس از شستشو با آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه در محلول استن قرار داده می‌شوند. همچنین، با دستگاه اولتراسونیک سطح را دوباره تمیز کرده تا هیچ گونه آلودگی روی سطح شیشه‌ها باقی نمانده باشد. برای درست کردن مخلوط یکنواخت پودری، نمک سولفات مس ($CuSO_4$) با درجه خلوص ۹۹/۹٪ و سولفات سدیم (Na_2SO_4) با درجه خلوص ۹۹/۹٪ که نقش بستر را برای نمک سولفات مس بازی می‌کند، تهیه شد. نخست از هر دو نمک (به صورت جداگانه) درون بوتله‌های معزایخته و به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره الکتریکی حرارت داده تا تمام آب موجود در مولکول‌های نمک‌ها به صورت کامل تبخیر شود. سپس از هر کدام از نمک‌هایی که کاملاً آب‌گیری و خشک شده‌اند: در مرحله اول (تهیه نمونه‌هایی با درصد وزنی برابر نمک‌ها) به مقدار مساوی وزنی درون یک بوتله سرامیکی قرار داده و خوب مخلوط می‌کنیم تا مخلوطی یک دست از هر دو نمک بدست آید. سپس درون کوره الکتریکی با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد تا مخلوط نمک‌ها کاملاً ذوب شود، در این مرحله شیشه‌ها را می‌توان داخل این مذاب شناور کرد تا فرآیند تبادل یون صورت گیرد. در این پژوهش سه ردیف از نمونه‌ها به ترتیب‌های زمان، دمای کوره و نسبت درصد وزنی نمک‌ها به صورت ثابت و متغیر ساخته شد که در ادامه نتایج اندازه‌گیری‌های مختلف روی هر کدام از ردیف‌های ساخته شده، ارائه شده‌اند. برای پیشگیری از اکسید شدن احتمالی یون‌های فلزی موجود در نمک مذاب در صورت امکان بهتر است عملیات تبادل یون در اتمسفر گاز بی اثری چون آرگون و یا حداقل گاز نیتروژن انجام شود و برای

^۱ Amorphous



اینکار کوره‌ی ویژه‌ای لازم است، که در دسترس نبود. اگرچه با توجه به نتایج بدست آمده میزان اکسیداسیون در نمونه‌های ما آنقدر ناچیز بوده است که تاثیر جدی در طیف‌های جذبی و بازتابی مشاهده نشد. فرآیند شرح داده شده به صورت خلاصه در نمودار روند انجام آزمایش در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱ روند فرآیند تبادل یون شیشه‌ی سودالایم در دو حالت: (الف) ساخت نمونه با بستر گرم و (ب) ساخت نمونه با بستر سرد.

۳-۱ طیف‌سنجی و مشخصه‌یابی نمونه‌ها

بر حسب شرایط اولیه دمایی برای شیشه‌ها دو نوع متفاوت از نمونه‌ها بدست آمده‌اند. اگر شیشه‌ها در دمایی برابر با دمای آزمایشگاه و به صورت سریع (که شیشه فرصت هم دما شدن با محیط کوره



را نداشته باشد) داخل مذاب قرار گیرد، نمونه‌ها سبز رنگ می‌شوند. در حالی که، اگر ابتدا دمای شیشه را بالا ببریم (یعنی حدود ۲۰ ثانیه داخل کوره، پیش از غوطه‌ور شدن داخل مذاب قرار گیرد تا هم دمای کوره شود) و سپس داخل مذاب قرار گیرد، نمونه‌ها ی قرمز یا سرخ رنگ بدست می‌آیند (شکل ۱). همچنین بیان این نکته بسیار مهم است که جنس شیشه‌ها در نتایج بدست آمده بسیار تاثیرگذار است. در پژوهش جاری برحسب جنس شیشه‌ها رنگ و درصد یون تبادل شده نمونه‌ها با یکدیگر بسیار تفاوت داشت، به صورتی که در یک مدت زمان پخت برابر برای دو نوع شیشه متفاوت از دو نوع محصول تجاری متفاوت، رنگ نمونه‌ها بعد از فرآیند پخت بسیار با یکدیگر اختلاف داشتند. به این دلیل در کل فرآیند آزمایشگاهی که در این مقاله به آن پرداخته شده است، فقط از یک نوع محصول تجاری استفاده شده است.

برای بررسی اینکه در این فرآیند تبادل یون خوشه‌های یونی مس در داخل بسترهای شیشه‌ای شکل گرفته‌اند یا خیر، لازم است طیف جذب آن‌ها بررسی شود. در نمودارهای شکل ۲، طیف‌های جذب اپتیکی^۱ در ناحیه مرئی-فرابنفش^۲ برای دو نمونه قرمز و سبز نشان داده شده‌اند. به عنوان معیاری از جذب، کمیت بدون واحد چگالی اپتیکی^۳ (D) اندازه گرفته شد که به صورت زیر تعریف می‌شود [۲۸]:

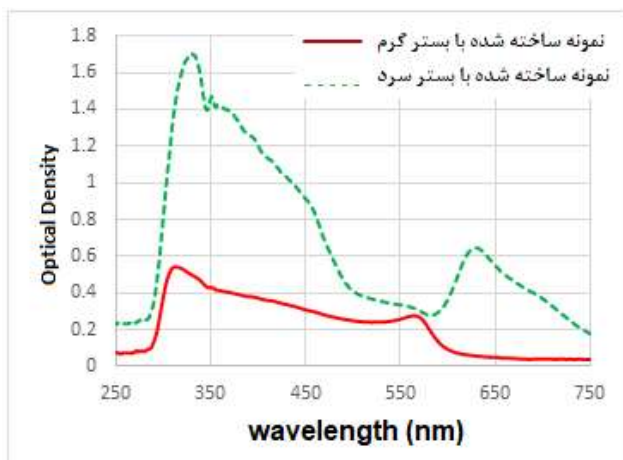
$$D = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\ln(T) \quad (5)$$

در رابطه (۵)، I و I₀ به ترتیب شدت نور عبور کرده از نمونه (شیشه تبادل یون شده) و شدت نور مرجع هستند که نسبت آن‌ها، ضریب عبور نمونه (T) را می‌دهد.

¹ Optical absorption

² UV-Vis. spectrum

³ Optical density



شکل ۲ مقایسه طیف جذب نمونه‌های قرمز (خط پیوسته) و نمونه‌های سبز (خط چین) با زمان پخت ۱۲ دقیقه.

همانطور که در نمودار شکل ۲ مشاهده می‌شود، طیف جذب برای نمونه قرمز رنگ (نمونه‌هایی که ابتدا گرم شدند و بعد داخل نمک مذاب قرار داده شدند) که با زمان تبادل یون ۱۲ دقیقه، در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت وزنی برابر برای نمک‌های محلول مذاب ساخته شده است، دارای دو قله جذب در ناحیه طول موجی حدود ۵۷۰ نانومتر و ۳۲۰ نانومتر است که وجود دو قله در این نواحی می‌تواند به دو دلیل باشد [۲۵ - ۲۷]:

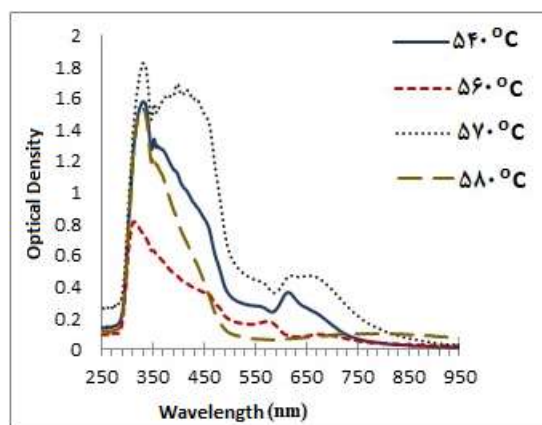
- ۱- نانوذرات مس خالص که با شعاع‌های متفاوت در بستر شیشه توزیع شده‌اند. به عبارت دیگر، هنگامی که نانوذرات کروی مس خالص دارای اندازه‌های متفاوت باشند و از یک توزیع گوسی پیروی کنند، یک قله جذبی حدود ۵۷۰ نانومتر مشاهده می‌شود که مربوط به تشدید پلازمون‌های سطحی نانوذرات مس در بستر شیشه است [۱].
- ۲- وجود قله جذبی حدود ۳۲۰ نانومتری به دلیل وجود ذرات CuO در این نمونه‌ها و جذب نور در این ناحیه است. این ادعا با نتایج آنالیز XRF و با توجه به اینکه در مطالعات صورت گرفته روی این ذرات قله جذبی در حدود ۳۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود، سازگار است.

همچنین در نمودار شکل ۲، طیف چگالی اپتیکی برای یک نمونه سبز رنگ (نمونه‌هایی که در دمای آزمایشگاه قرار داشتند و مستقیم داخل مخلوط نمکی مذاب قرار داده شدند) با زمان تبادل یون ۱۲ دقیقه و دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت‌های برابر وزنی نمک‌های تشکیل‌دهنده مذاب نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در ناحیه طول موج حدود ۳۲۰ نانومتر باز هم جذب



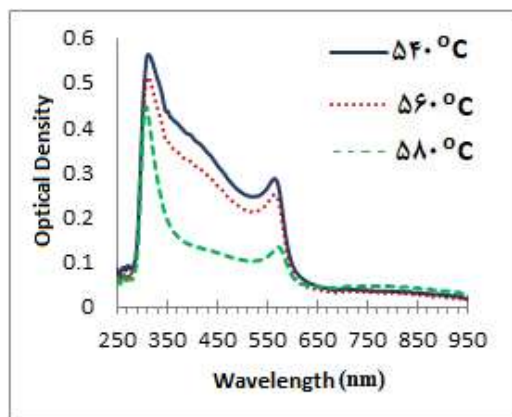
قابل ملاحظه‌ای چون نمونه قرمز دیده می‌شود که شدت آن نیز تا سه برابر شدت جذب نمونه قرمز رنگ است و با نتیجه بدست آمده از آنالیزهای عنصری انجام شده روی نمونه‌ها کاملاً سازگاری دارد [۲۹]. توجه به این نکته مهم است که مقیاس چگالی اپتیکی لگاریتمی است. بر اساس نتایج این آنالیزها، مقدار مس وارد شده به شیشه سبز رنگ می‌تواند چندین برابر مس نفوذ کرده به شیشه قرمز رنگ باشد. اگرچه تفاوت برجسته این دو نمودار، بالا رفتن شدت جذب در ناحیه ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانومتری طیف برای نمونه سبز رنگ نسبت به نمونه‌های قرمز رنگ است. احتمالاً این امر به دلیل وجود ذرات Cu_2O در این نمونه‌ها است. افزون بر این، یک قله جذب قوی در ناحیه طول موج حدود ۶۲۰ نانومتر ظاهر می‌شود که دلیل اصلی تفاوت رنگ این دو نمونه است. در حقیقت، شرایط دمایی اولیه نمونه‌ها تأثیر قابل ملاحظه‌ای در مقدار و عمق نفوذ یون‌های مس به داخل بستر شیشه‌ای دارد و همزمان مشخص می‌کند که نانوخوشه‌ی کدام نوع از اکسیدهای مس در حین فرآیند تبادل یون در داخل شیشه شکل بگیرد. پدید آمدن این قله جذب می‌تواند به دلیل تغییر اندازه و هندسه نانوذرات مس از حالت کروی به حالت بیضی‌گون نیز باشد. به عبارت دیگر، احتمالاً جابه‌جایی حدود ۵۰ نانومتری در قله جذب نانوذرات مس خالص در نمونه‌های سبز رنگ به دلیل وجود نانو ذرات با اندازه و شکل متفاوت نسبت به نمونه‌های قرمز رنگ است [۱].

همچنین، در نمودارهای نشان داده شده در شکل‌های (۳) و (۴) تغییرات D بر حسب طول موج در دماهای پخت متفاوت برای دو نمونه سبز و قرمز نشان داده شده است. با توجه به نمودارهای نشان داده شده تغییرات شدت غلظت اپتیکی نمونه‌های سبز رنگ نسبت به تغییرات دما یک رفتار رفت و برگشتی (افزایش و کاهش متوالی جذب نوری) از خود نشان می‌دهد که مشابه آن برای شیشه‌ی تبادل یون شده با یون نقره نیز مشاهده شده است [۱۵]. افزون بر این، در دمای ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد قله پرشدت دوم حوالی ۶۳۰ نانومتر که مربوط به نانو ذرات مس خالص است، برای نمونه‌های سبز رنگ از بین می‌رود.



شکل ۳ نمودار طیف چگالی اپتیکی بر حسب طول موج در دماهای پخت متفاوت برای نمونه سبز رنگ، با نسبت وزنی برابر نمک‌ها و زمان پخت ۱۲ دقیقه.

به صورت کلی نمونه‌های سبز رنگ نسبت به تغییرات دما و همچنین زمان پخت الگوی رفتاری بسیار نامنظم تری نسبت به نمونه‌های قرمز رنگ دارند. دلیل آن می‌تواند این باشد که ترکیبات موجود در نمونه‌های سبز رنگ هنوز ناپایدارتر و دارای میل ترکیبی بیشتری نسبت به نمونه‌های قرمز رنگ هستند و ترکیبات نمونه‌های قرمز رنگ به حالت پایدارتری از لحاظ شیمیایی رسیده‌اند.



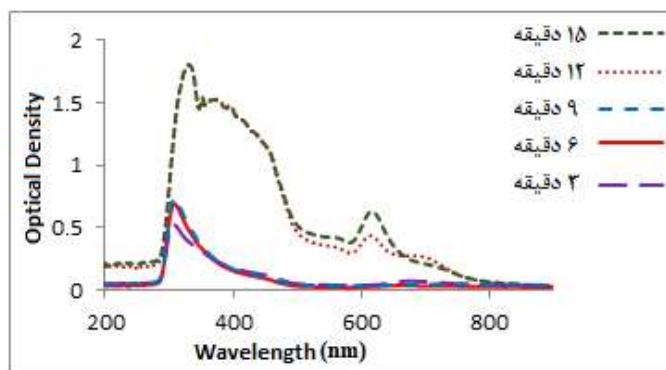
شکل ۴ طیف چگالی اپتیکی در دماهای پخت متفاوت برای نمونه قرمز رنگ، با نسبت وزنی برابر نمک‌ها و زمان پخت ۱۲ دقیقه.



در دمای بالای ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد فرآیند تبادل یون در عمل به پایین‌ترین میزان خود می‌رسد. در این دما شیشه حالت خمیری شکل پیدا کرده و در نتیجه کانال‌ها و مجراهای نفوذ یون‌ها به داخل شیشه به شدت دچار تغییر و تحول و اختلال می‌شود و در نتیجه مسدود و یا حتی از بین می‌روند. به همین دلیل نفوذ یون‌های مس به داخل شیشه سخت‌تر می‌شود.

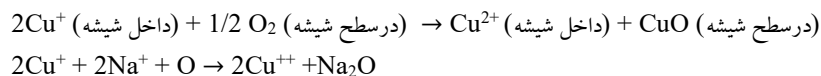
نکته جالبی که در مورد نمونه‌های قرمز رنگ دیده می‌شود این است که با تغییر دما، نانو ذرات موجود در شیشه کمتر دچار تغییر و تحول شده اما در نمونه‌های سبز رنگ چنین نیست. به عنوان مثال، در نمونه‌ای که در دمای ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شده، یک قله بسیار پهن و پرشدت در حدود ۴۰۰ نانومتر پدیدار شده که بیانگر ظهور ذرات Cu_2O در این نمونه به مقدار بیشتر است [۲۹].

تغییرات طیف جذب بر حسب طول موج برای زمان‌های پخت متفاوت برای هر دو نمونه نیز در نمودارهای شکل (۵) ارائه شده است:



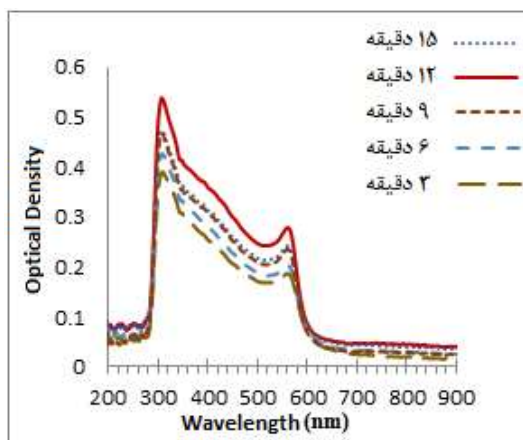
شکل ۵ طیف چگالی اپتیکی در زمان‌های پخت متفاوت برای نمونه‌های سبز رنگ، با نسبت وزنی برابر نمک‌ها با دمای پخت ۵۵۰°C.

به عنوان یک برداشت از مشاهده طیفی نمونه‌ها در ناحیه فرابنفش و مرئی می‌توان گفت نمونه‌های سبز رنگ دارای مقادیر متفاوتی از CuO و Cu_2O و مس به صورت خالص و یونی هستند که البته نمونه‌های قرمز رنگ نیز همین ترکیبات را دارا هستند، اما نسبت آن‌ها متفاوت است. بر اساس آنچه که از آنالیز XRF مشاهده شد [۲۹]، به نظر می‌رسد نمونه‌های قرمز رنگ دارای نسبت بیشتری از ترکیب CuO هستند. از حرارت دادن شیشه‌های شامل Cu_2O , Al_2O_3 در همسایگی هوا، کاهش در مقدار یون‌های Cu^+ و همزمان کاهش در مقدار Cu رخ می‌دهد که با توجه به موازنه بارهای الکتریکی مثبت می‌توانیم بنویسیم:



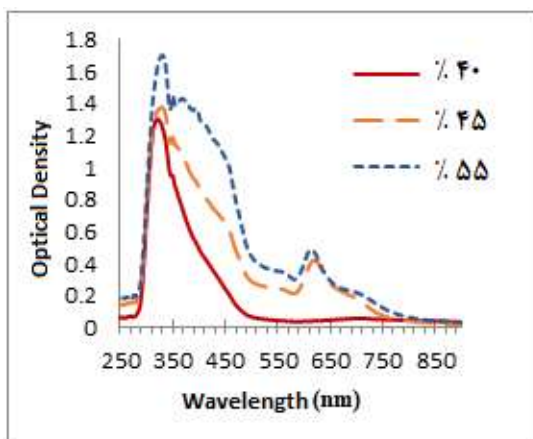
که واکنش دوم برای حالتی است که به صورت معکوس، شیشه شامل یون‌های مس را در نمک مذاب دارای Na^+ قرار دهیم. البته واکنش‌های بالا برای گرم کردن شیشه شامل یون Cu^+ در همسایگی هوا رخ می‌دهد. پس احتمالاً دلیل تغییری که با حرارت اولیه بستر شیشه ایجاد می‌شود و در نتیجه آن شیشه‌های قرمز رنگ تولید می‌شوند، همان واکنش بالا است. هنگامی که شیشه را به صورت سرد داخل مخلوط مذاب نمک می‌اندازیم به نوعی فرصت انجام واکنش بالا در همسایگی هوا را از آن می‌گیریم. در نتیجه شاهد وجود Cu^+ های بیشتر و با عمق نفوذ بیشتر در داخل بستر شیشه خواهیم بود. این امر منجر به شکل‌گیری Cu_2O بیشتر در عمق شیشه و در نتیجه رنگ سبز نمونه‌ها می‌شود. نتیجه این فرآیند، خود را به صورت جذب بیشتر در ناحیه طول موجی ۳۵۰ تا ۴۵۰ نانومتر نشان می‌دهد (شکل ۵).

در شکل (۶)، تغییرات طیف جذب بر حسب زمان پخت برای نمونه‌های قرمز رنگ نمایش داده شده است. همچنین تغییرات چگالی اپتیکی که نشان‌دهنده جذب نمونه‌ها است، بر حسب طول موج برای درصدهای وزنی متفاوت نمک CuSO_4 نسبت به نمک Na_2SO_4 در مخلوط نمکی در شکل (۷) (نمونه‌های سبز رنگ) و شکل (۸) (نمونه‌های قرمز رنگ) نشان داده شده است.



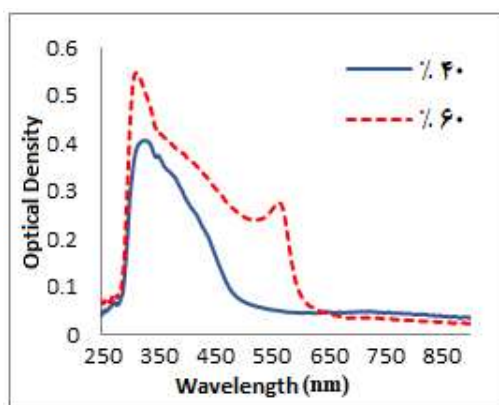
شکل ۶ نمودار طیف چگالی اپتیکی بر حسب طول موج در زمان‌های پخت متفاوت برای نمونه‌های قرمز رنگ، با نسبت وزنی برابر نمک‌ها و دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد.





شکل ۷ نمودار طیف چگالی اپتیکی بر حسب طول موج برای درصدهای وزنی متفاوت نمک CuSO_4 برای نمونه‌های سبز رنگ در دمای ۵۴۰ درجه سانتی‌گراد و زمان پخت ۱۲ دقیقه.

همانطوری که در نمودارهای شکل‌های (۷) و (۸) مشخص است، با کاهش درصد نمک شامل مس در هر دو نمونه قرمز و سبز، قله دوم اطراف طول موج ۶۳۰ نانومتر در طیف چگالی اپتیکی ابتدا کاهش و در نهایت ناپدید می‌شود. ناپدید شدن قله دوم بیانگر این موضوع است که با کاهش مس نفوذ کرده به داخل شیشه، نانو ذرات مس خالص (خوشه‌های یونی که بعداً تبدیل به نانوذرات خالص می‌شوند) نمی‌توانند تشکیل شوند و آنچه باقی می‌ماند اکسید مس یا یون تک ظرفیتی آن است. شدت جذب در نمونه‌های سبز رنگ در هر طول موجی بیشتر از نمونه قرمز رنگ است که نمایانگر نفوذ مقدار ماده بیشتر به داخل شیشه است.



شکل ۸ نمودار طیف چگالی اپتیکی بر حسب طول موج برای درصدهای وزنی متفاوت نمک CuSO_4 برای نمونه‌های قرمز رنگ در دمای ۵۴۰ درجه سانتی‌گراد و زمان پخت ۱۲ دقیقه.

۳-۲ آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس^۱

آنالیز XRF می‌تواند برای ما مشخص کند که در نمونه مورد نظر ما چه عناصری با چه درصد وزنی یا اتمی وجود دارد. برای آنالیز سطحی عنصری نمونه‌ها از دستگاه ساخت شرکت Spectro مدل Xepos استفاده شده است. نتایج این آنالیز برای دو نمونه سبز و قرمز تا عدد اتمی ۴۸ به صورت جداول جداگانه در ضمیمه پیوست [۲۹] آمده است. به دلیل بزرگ بودن جداول اشاره شده از آوردن آن‌ها در این مقاله خودداری شده است. در صورتی که خواننده به جزئیات این جداول نیاز دارد می‌تواند آن‌ها را با مراجعه به کتابخانه دانشکده فیزیک دانشگاه تهران در پیوست‌های منبع [۲۹] بیابد. با مقایسه جداول بیان شده به این نتیجه رسیدیم که مقدار Cu نفوذ کرده به داخل شیشه در نمونه‌های سبز رنگ در مقایسه با نمونه‌های قرمز رنگ حدود دو برابر است. نتایج بدست آمده از آنالیز XRF در هماهنگی خوبی با نتایج بدست آمده از آنالیز EDX بودند، چرا که هر دو تاکید دارند که در نمونه‌های سبز، مس نفوذ کرده به سطح شیشه چندین برابر مس نفوذ کرده به شیشه در نمونه‌های قرمز رنگ است. همانطور که پیش‌تر اشاره شد، به دلیل پایین بودن دما برای فرآیند اکسید شدن یون‌های Cu^{+} در همسایگی هوا برای نمونه‌های سبز رنگ امکان نفوذ بیشتر است.

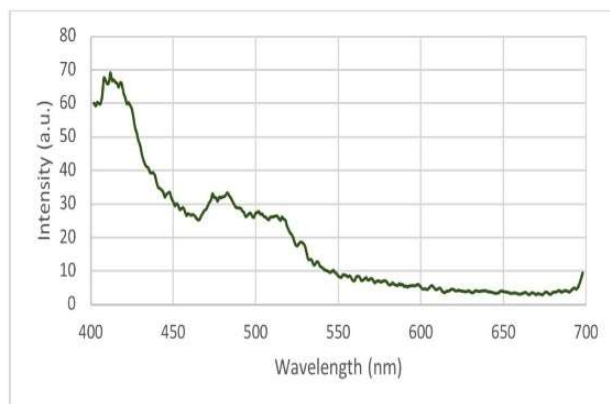
۳-۳ بررسی طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها

برای بررسی بیشتر مواد تشکیل شده در هر دو نوع نمونه، طیف تابش فوتولومینسانس انجام گرفت. از هر دو نوع نمونه سبزرنگ و قرمز رنگ برای طول موج تحریک ۳۷۰ نانومتر (ال‌ای‌دی فرابنفش^۲) طیف فوتولومینسانس گرفته شد که نتایج آن به صورت نمودارهای شکل‌های (۹) و (۱۰) ارائه شده‌اند. در مطالعه‌ای مشابه، که پیش‌تر انجام شده [۳۰]، نشان داده شده است که نانو ذرات مس معلق در آستن^۳ که با طول موج تحریک ۲۳۰ نانومتر تحریک شده‌اند طیف فلورسانس مشابه با نمودارهای بدست آمده ما برای نمونه‌های ما بدست می‌آید.

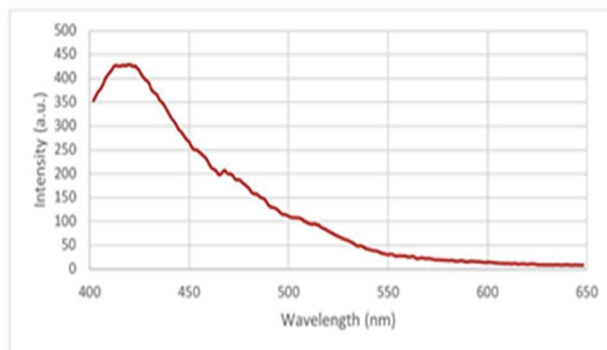
^۱ XRF (X-ray fluorescence)

^۲ UV-LED





شکل ۹ طیف تابش فوتولومینسانس با طول موج تحریک ۳۷۰ نانومتر برای نمونه سبزرنگ.

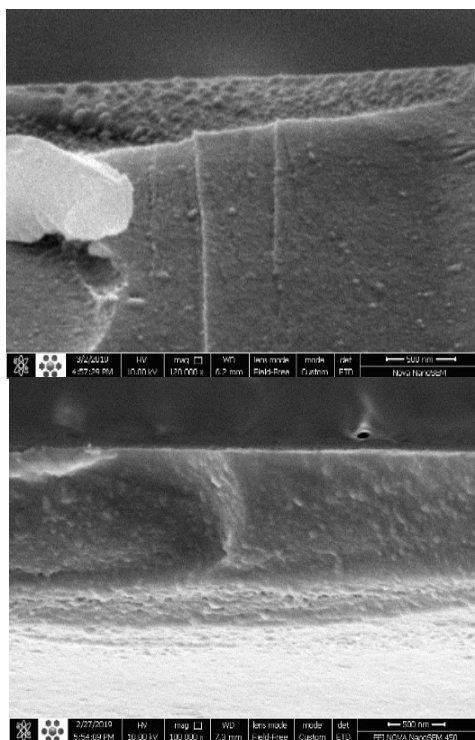


شکل ۱۰ طیف تابش فوتولومینسانس با طول موج تحریک ۳۷۰ نانومتر برای نمونه قرمز رنگ.

از مقایسه نمودارهای شکل‌های (۹) و (۱۰) مشخص می‌شود که شدت تابش فوتولومینسانس برای نمونه‌های سبز رنگ ۱/۶ برابر نمونه‌های قرمز رنگ بوده‌است. همچنین، نمونه‌های سبز رنگ دارای قله‌ای در حدود ۴۸۰ نانومتر هستند که نشان‌دهنده تفاوت مراکز تابش لومینسانس در نمونه سبزرنگ نسبت به نمونه قرمز رنگ است که بدین معناست که مراکز تابش لومینسانس در دو نوع نمونه متفاوت هستند.

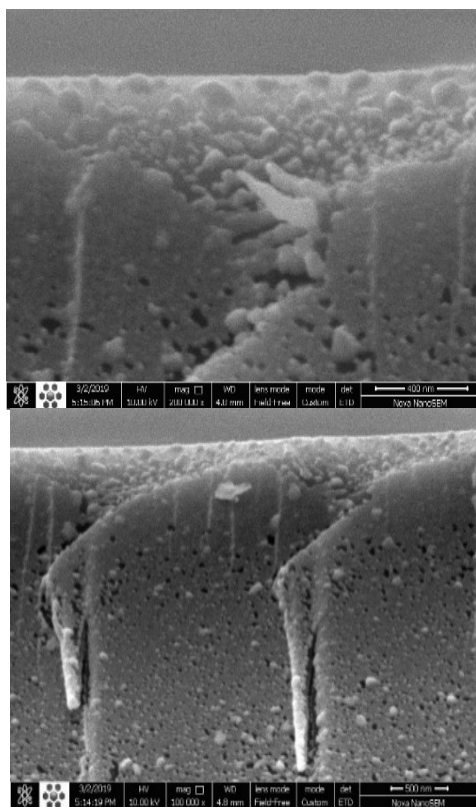
۳-۴ تصاویر میکروسکوپی از نمونه‌ها

از هر دو نمونه سبزرنگ و قرمز رنگ تصاویر میکروسکوپی تهیه گردید (شکل‌های (۱۱) و (۱۲)). تصاویر با استفاده از دستگاه FESEM از سطح مقطع نمونه‌ها تهیه شده‌اند. با نگاهی دقیق به سطح مقطع نمونه‌ها متوجه می‌شویم که نمونه‌های سبز رنگ از تخلخل کمتری نسبت به نمونه‌های قرمز رنگ برخوردار است. بی‌شک تخلخل کمتر بر روی عمق، چگالی و شکل نانوذرات تشکیل شده تاثیر گذاشته و خود را در طیف‌های جذب و لومینسانس نشان می‌دهند. اشاره به این موضوع مهم است که نمونه‌های سبزرنگ پس از بازپخت و حرارت دیدن قرمز رنگ می‌شوند.



شکل ۱۱ تصاویر FESEM از سطح مقطع نمونه سبزرنگ.





شکل ۱۲ تصاویر FESEM از سطح مقطع نمونه قرمز رنگ.

۳-۵ اندازه‌گیری ضریب شکست سطح نمونه‌ها و بررسی پاشندگی نمونه‌ها

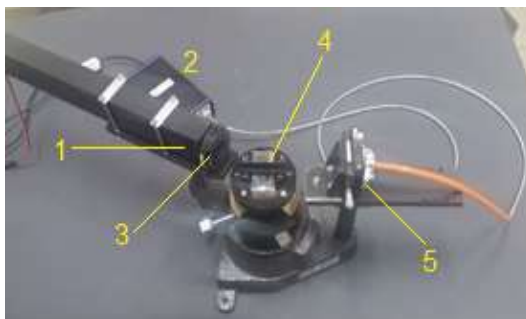
به عنوان یک ماده‌ی فوتونیک یکی از پارامترهای مهمی که باید برای شیشه‌های تبادل یون شده اندازه گرفته شود مقدار ضریب شکست آن‌هاست. برای این کار از روش آسان و در دسترس اندازه‌گیری زاویه بروستر^۱ استفاده شده است. به عنوان چشمه‌ی نور از یک لامپ سفید LED بهره بردیم. از یک دستگاه طیف‌سنج، به ازای طول موج‌های متفاوت از حدود ۴۰۰ نانومتر تا ۷۰۰ نانومتر با زاویه‌های تابش گام بندی شده از ۲۵ تا ۷۵ درجه شدت بازتاب از سطح نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند (شکل ۱۳). پس به ازای هر طول موج مشخص دستگاه طیف‌سنج در زوایای تابش مشخص کمینه شدت بازتابی را مشخص کردیم. با استفاده از روش درون‌یابی می‌توانیم کمینه شدت بازتاب را نسبت به زاویه تابش محاسبه کنیم. در نتیجه زاویه مربوط به این کمینه شدت برای نور قطبیده‌ی P

^۱ Brewster's angle

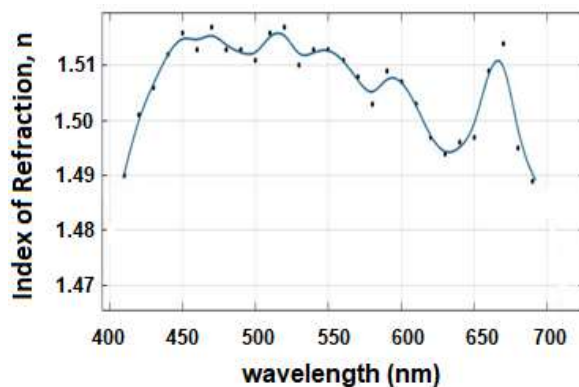
یا همان زاویه بروستر مشخص می شود. همانطور که می دانیم با داشتن زاویه بروستر می توان ضریب شکست سطح نمونه را تعیین کرد:

$$\tan(\theta_B) = n \quad (۶)$$

بدین ترتیب می توان پاشندگی (وابستگی ضریب شکست به طول موج فرودی) را بدست آورد. این نمودارهای پاشندگی در شکل های (۱۴) و (۱۵) رسم شده اند.

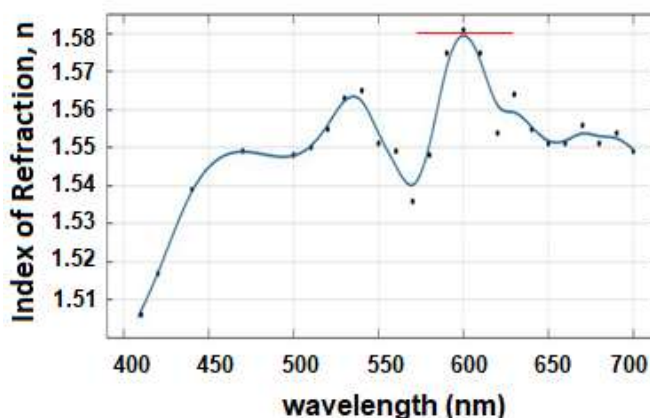


شکل ۱۳ دستگاه اندازه گیری زاویه بروستر؛ ۱- چشمه موازی نور؛ ۲- طیف سنج فیبر نوری؛ ۳- قطبش گر خطی؛ ۴- نمونه؛ ۵- ورودی طیف سنج.



شکل ۱۴ تغییرات ضریب شکست (n) بر حسب طول موج نور سفید برای نمونه سبز.





شکل ۱۵ تغییرات ضریب شکست (n) برحسب طول موج نور سفید برای نمونه قرمز.

همانطور که دیده می‌شود، در نمونه‌های قرمز رنگ ضریب شکست بیشتر از نمونه‌های سبز رنگ است که این موضوع به غلظت یون‌های وارد شده و همچنین نانو خوشه‌هایی که بعداً بر اساس آن‌ها تشکیل شده‌اند، بستگی دارد. در شیشه‌های تبادل یون شده ضریب شکست تابعی از غلظت یون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی مس است [۳۱]، از این رو باید انتظار تفاوت تغییرات ضریب شکست در نمونه‌های سبز و قرمز با یکدیگر را داشت. از شکل‌های (۱۴) و (۱۵) دیده می‌شود که نمونه قرمز رنگ به ازای طول موج ۶۰۰ نانومتر دارای ضریب شکست بیشینه حدود ۱/۵۸ است و نمونه سبز رنگ دارای ضریب شکست بیشینه‌ای حدود ۱/۵۲ در طول موج حدود ۵۲۰ نانومتر است. یعنی ضمن اینکه جذب نمونه‌های سبز رنگ بیشتر از نمونه‌های قرمز رنگ است (شکل‌های (۷) و (۸)). اگرچه، ضریب شکست برای نمونه‌های قرمز رنگ نسبت به شیشه سودا-لایم افزایش بیشتری داشته است. لازم به یادآوری است که در نقطه‌های با جذب بالاتر، ضریب شکست افت نسبی داشته است که به معنای نقش مهم برانگیختگی تشدید پلازمون‌های سطحی نانو خوشه‌های مس در بستر شیشه است.

همانطور که مشاهده می‌شود، در نمونه سبز رنگ در طول موج حدود ۶۳۰ نانومتر که به صورت نسبی جذب بیشتری وجود دارد، شاهد کاهش نسبی ضریب شکست تا ۱/۴۹ هستیم و همین امر نیز برای نمونه قرمز رنگ در ۵۷۰ نانومتر رخ داده است. در حقیقت، هر سه عامل تفاوت یون‌های جایگزین شده و در نتیجه تشکیل اکسیدهای متفاوت، تغییر قطبیدگی ذرات داخل شیشه و اثرات

فوتو الاستیک بر اثر تنش القایی به شیشه که در دو حالت نمونه سرد و نمونه از پیش گرم شده متفاوت هستند در میزان تغییر ضریب شکست (Δn) و پاشندگی آن موثر و تعیین کننده هستند.

۴. نتیجه گیری و تحلیل نتایج

مشاهده شد که هنگام ساخت شیشه‌های آلانیده به یون‌های فلز مس بسته به شرایط اولیه نمونه (که مهمترین آن دمای بستر شیشه‌ایی پیش از شروع تبادل یون است)، دو نوع نمونه‌ی قرمز رنگ و سبزرنگ بدست می‌آیند که نشانگر شکل‌گیری نانو ذرات متفاوت مس و یا اکسید آن‌ها بر روی یا در داخل بستر شیشه‌های سودا- لایم است. هر کدام از نمونه‌های سبز و قرمز رنگ، ویژگی‌های اپتیکی (چون طیف جذب و بازتاب و فوتولومینسانس و ضریب شکست نسبت به طول موج فرودی) منحصر به فرد خود را دارند. مشخص شد که در شیشه‌های آلانیده به یون مس (Cu^+) افزایش دما در حضور اکسیژن بسته به شرایط اولیه نمونه می‌تواند سبب تبدیل این یون‌ها به یون Cu^{2+} و یا اکسید مس شود. هنگامی که زیر لایه با دمای اولیه زیاد در مخلوط نمک مذاب قرار می‌گیرد، اکسیداسیون و همچنین به وجود آمدن یون‌های Cu^{2+} رخ می‌دهند که منجر به قرمز شدن بستر شیشه‌ای تبادل یون شده می‌شوند. اگرچه نمونه‌هایی با بستر شیشه‌ایی که در ابتدا سرد بوده‌اند و سپس در مخلوط نمک مذاب قرار داده شدند، سبزرنگ شده که نشان‌دهنده‌ی تولید ذرات مس متفاوت است. همچنین زمان تبادل یون بر طیف‌های جذبی نمونه‌ها بسیار تاثیر گذار است. به صورتی که هر چقدر زمان تبادل یون بیشتر شود، طیف چگالی اپتیکی برای نمونه‌های سبز دارای شدت بیشتر و پهن‌شدگی وسیع‌تری خواهد بود. این موضوع برای نمونه‌های قرمز با زمان بیشینه ۱۲ دقیقه تبادل یون، برقرار است. به صورت کلی، نمونه‌های قرمز رنگ نسبت به تغییر دما و زمان تبادل یون حساسیت کمتری داشته و شکل و حالت طیف چگالی اپتیکی آن‌ها کمتر دچار آشفتگی می‌شود. همچنین نمونه‌های قرمز رنگ در ناحیه طیف مرئی ضریب شکست (n) بزرگ‌تری را از خود نشان می‌دهند. در هر دو نمونه پس از تبادل یون، ضریب شکست در طول موج‌هایی که جذب بیشتری وجود دارد، به صورت نسبی کاهش پیدا یافته و هر دو نمونه پاشندگی بیشتری در ناحیه مرئی نسبت به شیشه تبادل یون نشده از خود نشان می‌دهند. در ناحیه طیف رنگی بازتاب نمونه‌های قرمز رنگ قوی‌تر است. پدیده مهمی که در هر دو نمونه مشاهده شد این بود که با افزایش دما تا حدود ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر تبادل یون به شدت کاهش می‌یابد. دلیل اصلی تفاوت رنگ نمونه‌ها شکل نانو ذرات و همچنین وجود و یا نبود اکسیداسیون ذرات مس در هنگام ورود به داخل بستر شیشه است.



در نمونه‌های سبز رنگ (نمونه‌هایی که سرد بودند و سپس در نمک مذاب قرار داده شدند)، قله جذبی در ناحیه طول موجی ۶۲۰ نانومتری (ناحیه قرمز طیف نور سفید) وجود دارد. همچنین، در نمونه‌های قرمز رنگ (نمونه‌هایی که ابتدا با کوره هم‌دم شده و سپس در نمک مذاب قرار داده می‌شدند)، قله جذبی در ناحیه طول موجی ۵۸۰ نانومتر (ناحیه زرد و نارنجی طیف نور سفید) قرار دارد. این به این معنی است که در نمونه‌های سبز رنگ نانوذرات مس تشکیل شده در اثر تبادل یون اندازه بزرگ‌تری دارند (جابه‌جایی قرمز^۱ قله جذبی آن نسبت به قله جذبی نمونه‌های قرمز رنگ). پارامترهای کنترل در فرآیند تبادل یون عبارتند از ترکیبات شیمیایی شیشه‌ی بستر، نسبت نمک‌های سولفات مس و سولفات سدیم در مخلوط نمکی مذاب، دمایی که تبادل یون در آن رخ می‌دهد و مدت زمانی که این فرآیند انجام می‌شود. آزمایش در کار حاضر نشان داد که دمای بستر شیشه‌ایی، پیش از غوطه‌ور شدن در مخلوط نمکی مذاب، پارامتر بسیار مهمی برای کنترل محصول نهایی است. زمان طولانی‌تر تبادل یون و همچنین دمای بالاتر سبب حرکت راحت‌تر یون‌های مس در داخل بستر شیشه‌ایی شده است. همچنین، افزون بر اینکه امکان تشکیل خوشه‌های بزرگ‌تری را می‌دهد، عمق نفوذ یون‌های مس در داخل لایه‌ی سطحی بستر شیشه‌ایی افزایش می‌یابد که به نوبه خود موجب افزایش بیشتر ضریب شکست می‌شود که از نقطه نظر کاربرد فوتونیک دارای اهمیت است. از طرف دیگر، دمای زیاد بستر شیشه‌ایی پیش از شروع فرآیند تبادل یون، موجب بهم‌ریختگی شبه شبکه‌ی نامنظم^۲ شیشه شده و بسیاری از مسیرهای حرکت یون‌ها در داخل بستر شیشه‌ایی مسدود را می‌کند. در عین حال، دمای زیاد بستر شیشه‌ایی پیش از شروع فرآیند تبادل یون، رفتار آماری و تصادفی یون‌ها و در نتیجه بی‌نظمی ساختار نمونه‌ها، در سطح مولکولی، را افزایش داده که مانع بزرگی در شکل‌گیری نانو خوشه‌های مس پایدار در داخل بستر شیشه‌ایی و همچنین مانع شکل‌گیری نانوذرات بزرگ می‌شوند. این مطلب با طیف‌های جذب اندازه‌گیری شده (شکل‌های ۲ تا ۴) سازگار است.

در بیشتر مطالعاتی که بر روی شیشه‌های تبادل یون انجام می‌شود از نانوذرات نقره استفاده می‌کنند. جایگزینی یون مس به جای یون نقره، می‌تواند ماده فوتونیک جدیدی با پارامترهای متفاوت در اختیار بگذارد.

^۱ Red Shift

^۲ Amorphous



۵. تقدیر و تشکر

بدین وسیله از سرکار خانم اطمینان و همچنین جناب آقای حسینی، دانشجویان دوره دکترای دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، که ما را در پیشبرد این پژوهش یاری کردند نهایت قدردانی به عمل می‌آید.

منابع

- [1] Kreibig U., Vollmer M., *Optical properties of metal clusters*. Springer, Berlin, 1995.
- [2] Johnson P. B., and Christy R. W., "Optical constants of the noble metals", *Phys. Rev. B*, **6**, 4370, 1972. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>
- [3] P Jain. K., Huang X., El-Sayed I. H., and El-Sayed M. A., "Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine", *Acc. of Chem. Research*, **41**, 1578, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar7002804>
- [4] Link S., Wang Z. L., and El-Sayed M., "Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition", *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3529, 1999.
- [5] Freestone I., Meeks N., Sax M., and Higgitt C., "The Lycurgus cup—a roman nanotechnology", *Gold Bulletin*, **40**, 270, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF03215599>
- [6] Do Y. S., Park J. H., Hwang B. Y., Lee S. M., Ju B. K., and Choi K. C., "Plasmonic Color Filter and its Fabrication for Large-Area Applications", *Adv. Opt. Mat.*, **1**, 133, 2013. DOI: [10.1088/2399-1984/aa6560](https://doi.org/10.1088/2399-1984/aa6560)
- [7] Yokogawa S., Burgos S. P., and Atwater H. A., "Plasmonic color filters for CMOS image sensor applications", *Nano Lett.*, **12**, 4349, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl302110z>
- [8] Zhao J., Zhang X., Yonzon C. R., Haes A. J., and Van Duyne R.P., "Localized surface Plasmon resonance biosensors", *Nanomedicine*, **1**, 219, 2006. DOI: <https://doi.org/10.2217/17435889.1.2.219>
- [9] Najafi S. I., "Introduction to glass integrated optics", *Artech House*, Boston, 1992.
- [10] Nahal A., Mostafavi-Amjad J., Ghods A., Khajehpour M., Reihani S., Kolahchi M. R. "Laser-induced dendritic micro-structures in Ag⁺ doped glasses", *J. Appl. Phys. B*, **100**, 053503, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2336493>
- [11] Nahal A., Ghodsi G., "Investigation of refractive index specifying parameters for planar waveguides produced by the ion-exchange method, by means of Brewster's angle measurements", *Proc. 10th Gavazang Meeting on Cond. Mat. Phys.*, **13**, IASBS, Zanjan, Iran, 2008. (In Persian)
- [12] Nahal A., Mahjour-Shafei M., Hosseini S. R., "Index of refraction variation and photoluminescence quenching in silver-ion-exchanged glasses, due to interaction with low-energy He⁺ beam" *J. Mat. Sc.: Mat. in Electron.* **31**, 5499 (2020), DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03115-1>
- [13] Nahal A., Hosseini S.R., and Mahjour-Shafiei M., "Ion-beam lithography for fabrication of diffractive optical phase elements in silver-ion-exchanged glasses", *J Mater Sci: Mater Electron* **32**, 23349, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06819-0>



- [14] Nahal A., Talebi R., Miri M.F., "Thermo-electric-induced dichroism in ion-exchanged glasses: a candidate mechanism for the alignment of silver nanoparticles", *Appl. Phys. A*, **106**, 941 (2012), DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6714-4>
- [15] Nahal A., Jalehdoust A., Hassani Kh. and Farokhniaee A., "Variation of index of refraction in the ion-exchanged glasses with the evolution of ionic and neutral silver nano-clusters", *Eur. Phys. J.- Appl. Phys.* **53**, 10701, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1051/epjap/2010100075>
- [16] Nahal A., Shapouri K., "Linear dichroism, produced by thermo-electric alignment of silver nanoparticles on the surface of ion-exchanged glass", *Appl. Surf. Sc.* **255**, 7946, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.177>
- [17] Nahal A., Moslehirad F., "Laser-induced anisotropy in Ag+ -doped glasses", *J. Mater. Sc.* **42**, 9075, 2007. DOI: [10.1007/s10853-007-1894-1](https://doi.org/10.1007/s10853-007-1894-1)
- [18] Gonella F., Quaranta A., Padovani S. et al., "Copper diffusion in ion-exchanged soda-lime glass.", *Appl. Phys. A*, **81**, 1065, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2949-7>
- [19] Varshneya A. K., "Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and Yet to Be Learned", *Int. J. Appl. Glass. Sci.*, **1**, 131, 2010.
- [20] Varshneya A. K., "The physics of chemical strengthening of glass: Room for a new view", *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, 2289, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.010>
- [21] Araujo R., "Thermodynamics of ion exchange", *J. Non-Cryst. Sol.* **349** 230, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.147>
- [22] Araujo R., "Interdiffusion in a one-dimensional interacting system", *J. Non-Cryst. Solids*, **152**, 70, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90445-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90445-4)
- [23] Jost W., "Diffusion in solids, liquids and gases", *Academic Press*, 1960.
- [24] Mazzoldi P., Carturan S., Quaranta A., Sada C. and Sglavo V. M., "Ion exchange process: History, evolution and applications", *Rivista del Nuovo Cimento*, **36**, 397, 2013. DOI: [DOI 10.1393/ncr/i2013-10092-1](https://doi.org/10.1393/ncr/i2013-10092-1)
- [25] Gonella F., Caccavale F., Bogomolova L. D., d'Acapito F., Quaranta A., "Experimental Study of Copper-Alkali Ion Exchange in Glass", *Appl. Phys. A*, **83**, 1200, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.366816>
- [26] Borsella E., Dal Vecchio A., Garci'a M. A., Sada C., Gonella F., Polloni R. Quaranta A., van Wilderen L. J. G. W., "Copper doping of silicate glasses by the ion-exchanged technique: A photoluminescence spectroscopy study", *J. Appl. Phys.*, **91**, 90, 2002. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1421241>
- [27] Mahapatra O., Bhagat, Gopalakrishnan C., Arunachalam K., "Ultrafine dispersed CuO nanoparticles and their antibacterial activity", *J. Exp. Nano Sci.*, **3**, 185, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/17458080802395460>
- [28] Nahal A., Khaledifard H. R. M., and Mostafavi-Amjad J., "Photothermal-induced dichroism and micro-cluster formation in Ag+ -doped glasses", *Appl. Phys. B*, **79**, 513, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-004-1578-3>
- [29] Rouhi A., "Study on optical properties of glasses doped by Cu⁺ ion" M.Sc. Thesis in Physics, Department of Physics, University of Tehran, 2019. (In Persian)
- [30] Ti, Y. Qiu F., Cao Y., Jia L., Qin W., Zheng J., and Farrell G., "Photoluminescence of copper ion exchange BK7 glass planar waveguides", *J. Mater. Sci.* **43**, 7073, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-3057-4>
- [31] Xia Hong-yun, Teng Chuan-Xin, Xiao-Wei, Jie Z., "Refractive index profiles of copper ion exchange glass planar waveguides", *Chin. Phys. Lett.* **2**, 084215, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1088/0256-307X/29/8/084215>





This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

