

## تحلیل فرایند ساخت و محاسبه خودویژگیهای فیزیکی (Nd:Glass(BKS)

رضا فایض، فرهاد حسینی نسب و محمد محمدیفر

**چکیده:** شیشه های لیزری سیلیکاتی (Nd:BaO-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>(BKS) در بوته های سرامیکی ذوب و در قالب های فولادی به ابعاد 43×10×10mm<sup>3</sup> شکل داده شدند. نتایج آنالیز XRF برای تقریب برخی از پارامترهای فیزیکی شیشه های بدست آمده، مورد استفاده قرار گرفت. از روش محاسبه Mackenzi ثابت های کشسانی و از شیوه تقریب Sharp-Ginther کمیت های ترمودینامیکی محاسبه شده اند. برای تخمین تنش سطحی مذاب از روش Rubenstein استفاده شده است. الگوهای XRD شیشه های Nd:BKS مورد بحث قرار گرفته و با نظریه ناهمسانگردی آهنگ تبلور تطبیق داده شده اند. ضرایب الاستوایستیکی و خودویژگی های اپتیکی شیشه ها لیزری محاسبه شده و با نتایج تجربی مورد مقایسه قرار گرفته اند. طیف های جذبی و عبوری شیشه های Nd:BKS به تفصیل مورد بحث قرار گرفته است. این محاسبات در کل به مجموعه ای از نتایج سازگار با داده های تجربی برای شیشه های لیزری سیلیکاتی منجر شده است و در یک نگرش عمومی الگوریتم یا یک برخورد دارای انتظام منطقی برای تقریب خودویژگی های محیط های آمورف فعال لیزری را توضیح می دهد.

واژه های کلیدی: قطعات شیشه لیزری، پراش پرتو X، آهنگ تبلور، ویژگیهای اپتیکی و الاستوایستیکی

## ۱. مقدمه

در دو دهه اخیر فن آوری لیزرهای پرتوان به توسعه چشمگیری در ساخت شیشه های لیزری به عنوان محیط های فعال در لیزرهای حالت جامد منجر شده است. این توسعه در مهندسی مواد شیشه ای هم به لحاظ تنوع ترکیب (شیشه های اکسیدی، مانند سیلیکاتها، بورات ها و فسفات ها و شیشه های غیراکسیدی، نظیر فلوراید ها، کلرایدها و بوراید ها) و هم به واسطه کیفیت اپتیکی (کاهش ضریب شکست غیرخطی شیشه ها، یکنواختی توزیع یون فعال (Yb<sup>3+</sup>، Nd<sup>3+</sup> و نظایر) و پیشگیری از خوشه بندی آنان در محیط آمورف) و ویژگی ترموفیزیکی شیشه ها (افزایش ضریب هدایت حرارتی، کاهش ضریب انبساط طولی حرارتی و افزایش پایداری مکانیکی و شیمیایی) صورت گرفته است [1-4]. در مقایسه با تک بلورها به عنوان محیط میزبان یون فعال، شیشه ها که با نظم کوتاه برد و بی نظمی در بردهای بلند مشخص می شوند، به دلیل همسانگردی ساختار (و بنابراین ویژگی های فیزیکی)، چگالی عددی بالای یون

فعال (آلاییده) و امکان ساخت قطعات محیط فعال لیزری در ابعاد کاملاً متنوع (از قطر چند میکرومتر تا میله هایی به قطر 75mm و دیسکهایی به قطر 300mm)، به شدت متمایز می شوند. شیشه های لیزری سیلیکاتی در مقایسه با شیشه های فسفاتی مقاومت بیشتری در برابر شوک حرارتی نشان می دهند و در عین حال پدیده خاموشی غلظتی که در شیشه های فسفاتی به ندرت اتفاق می افتد این مواد مهندسی لیزر را متمایز می کند [5-7].

شیشه های لیزری سیلیکاتی با یون فعال Nd<sup>3+</sup>، با درصد مولی SiO<sub>2</sub> در محدوده 40 < X<sub>1</sub> < 100 امکان پذیر است اما حدود مفید آن در ترکیب بین 60 تا 80 mol% در نظر گرفته می شود و شیشه های با عیار مولی کمتر از 60 به لحاظ تشکیل فاز شیشه ای ناپایدارند و از طرف دیگر گرانیوی مذاب 80 mol% X<sub>1</sub> > کیفیت اپتیکی شیشه لیزری کاهش می دهد. حضور یونهای قلیایی در شیشه های سیلیکاتی، ویژگی های طیف سنجی یون Nd<sup>3+</sup> را به وضوح تحت تاثیر قرار می دهد. شیشه های Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> زمان واپاشی کوتاه (~300μsec) و سطح مقطع نشر برانگیخته وسیعی (~2.5-3 pm<sup>2</sup>) دارند در حالی که شیشه های K<sub>2</sub>O(Na<sub>2</sub>O)-SiO<sub>2</sub> دارای زمان واپاشی فلورسانس بلندتر و سطح مقطع کوچکتری هستند. از طرف دیگر وجود 5-10 mol% از اکسیدهای قلیایی خاکی (BaO و نظایر) به کاهش گرانیوی مذاب و پایداری شیمیایی شیشه لیزری منجر می شوند.

مقاله در تاریخ ۱۳۸۲/۶/۱ دریافت شده و در تاریخ ۱۳۸۳/۶/۱۵ به تصویب نهایی رسیده است.

رضا فایض، دکتری مکانیک کوانتوم ملکولی، سازمان انرژی اتمی ایران - مرکز تحقیقات و کاربرد لیزر - بخش لیزرهای حالت جامد - گروه رشد بلور و مواد، [rfaiez@hotmail.com](mailto:rfaiez@hotmail.com)

فرهاد حسینی نسب، کارشناس ارشد مواد و متالوژی

محمد محمدیفر، کاردان فنی مواد

تقریب مناسبی محاسبه کرد. بر این اساس جرم حجمی  $Nd^{3+}$  (1.24) Glass (Wt%) برابر  $2.76 \text{ gr/cm}^3$  بدست می آید که با اندازه گیری تجربی این کمیت ( $2.7 \pm 0.1 \text{ gr/cm}^3$ ) توافق نسبی دارد و از داده های [8;ch.18] Mackenzie ثابت های کشسانی (مدول G و مدول یانگ E) و از شیوه تقریب Sharp-Ginther [8;ch.24] کمیت های ترمودینامیکی گرمای ویژه ( $C_p$ ) و آنتالپی ( $\Delta H_{298}^T$ ) قابل محاسبه اند و برای تخمین تنش سطحی مذاب ( $\sigma_{LG}$ )، از روش Rubenstein [8;ch.31] استفاده شده است (واره‌نمای ۳).

#### ۴. بررسی الگوهای پراش پرتو X

الگوهای XRD [ $\lambda_{Cu}(K\alpha)$ ] قطعات Nd:BKS در این تجربه به وضوح فقدان یک انتظام دوربرد (LRO) را تأیید می کند [نگاره‌های ۱ و ۲]. در مقایسه با شیشه  $SiO_2$  فاقد آلاینده، موقعیت هاله (پیک بلند و عریض) در ساختار Nd:Glass(BKS)، از  $0.12 \cong [3](\sin\theta/\lambda)$  به  $0.15A^{-1}$  تغییر موقعیت یافته است و به عبارت دیگر در این ساختار فاصله بین صفحه ای در شبکه ( $d = 3.24 \text{ \AA}$ ) نسبت به  $SiO_2$  کاهشی در حدود 23% نشان می دهد. وجود یک انتظام کوتاه‌برد (SRO) در مقایسه الگوی XRD سیلیکای بلوری با الگوی  $SiO_2$  در فاز شیشه، روشن است بنابراین با توجه به اینکه SRO صرفاً به نوع اتم ها و پیوندهای بین آنان بستگی دارد، تغییر موقعیت هاله در BKS نسبت به  $SiO_2$  تحولی در عدد کوردیناسیون (CN) را نشان می دهد که باید تراکم پذیری ( $K; k=1/K$ : مدول کشسانی در تراکم) ساختار را تحت تاثیر قرار داده باشد. از تقریب Mackenzie تراکم پذیری سیستم BKS برابر  $3.23 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$  و در حدود 20% بیش از تراکم پذیری شیشه  $SiO_2$  ( $2.7 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$ ) حاصل می شود. البته چنین افزایشی ممکن است اغراق آمیز باشد خصوصاً با توجه به اینکه حضور اکسیدهایی نظیر  $K_2O$  (در BKS مورد تجربه حاضر با درصد وزنی قابل ملاحظه 19.3 Wt%) و  $Na_2O$ ، عموماً کمیت تجربی مدول های کشسانی بیش از مقادیر نظری تقریب شده است؛ درعین حال تناسب افزایش تراکم پذیری با شعاع یونی ( $r_i$ ) و واریخت پذیری یونها واقعیتی تجربی است [8;ch.25]. در مورد مذاب نمکهای یونی وضعیت مشابه سیستم های آمورف مشاهده می شود بدین معنی که در تحول فاز  $S \rightarrow L$  کاهش CN با افزایش تراکم پذیری (K) همراه است. نتایج تجربی ناظر بر این پدیده خصوصاً در مورد مذاب های یونی به نظریه حفره در فیزیک مایعات انجامیده است.

#### ۵. ناهمسانگردی آهنگ تبلور

الگوهای XRD نمونه های Nd:Glass(BKS) از طرف دیگر "ناهمسانگردی آهنگ تبلور" را آشکار می سازند. ظهور این ناهمسانگردی در مقیاس وسیع مشروط به مقادیر بزرگ آنتروپی

#### ۲. فرایند ساخت قطعات شیشه لیزری

بر این اساس نخستین تجربه های ساخت قطعات شیشه لیزری Nd:Glass(BKS)، به اختصار Nd:Glass(BKS)، با ترکیب داده شده در واره‌نمای (جدول ۱) انجام گرفت. در این تجربه ها از بوته های آلومینا (99.5%) به حجم 30 و 50 Cm<sup>3</sup> برای ذوب مواد در کوره الکتریکی Nabertherm 1800 C استفاده شد و عملیات قالب گیری در دمای C 1450 تا C 1510 در قالب فولادی ( $43 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ ) پیش گرم شده به ساخت قطعات Nd:BKS به ابعاد  $31 \times 10 \times 9 \text{ mm}^3$  انجامید. در ترکیب اولیه، عوامل واسطه نظیر  $Sb_2O_3$  یا  $As_2O_3$  به دلیل امکان احیای آنان به Sb، As عنصری وجود ندارند. برای افزایش مقاومت مکانیکی و پایداری شیمیایی Nd:BKS و کاهش ضریب انبساط حرارتی آن اکسیدهای  $Al_2O_3$  و  $B_2O_3$  با عیار مولی جزئی (1-2mol%) - به دلیل نقش اکسید آلومینیوم و خصوصاً اکسید بور در پدیده خاموشی فلورسانس- به این ترکیب افزوده شده‌اند. این ترکیب (اولیه) هشت جزئی در محدوده دمایی تحول فاز محیط اکسید کننده ای را فراهم می آورد بطوریکه نیترات های پتاسیم، سدیم و باریوم، کربنات پتاسیوم و هیدرات آلومینیوم به اکسیدهای پایدار این فلزات در مذاب تبدیل شوند. پس از قالب گیری، قطعات Nd:BKS به مدت  $\tau_A = 60'$  در دمای  $T_A = 873 \text{ K}$  تحت عملیات حرارتی ثانوی قرار گرفته و آنگاه با آهنگ متوسط  $\frac{C}{hr} \cong 52^\circ$  به دمای اطاق سرد شدند تا تنش پسمانده کاهش یافته و توزیع آن یکنواخت شود و واریاسیون ضریب شکست به کمترین مقدار آن برسد. پارامترهای  $T_A$  و  $\tau_A$  بنابر نتایج تجربی پراش پرتو X در زاویه کوچک (SAXS) همگنی ساختار شیشه (به معنی تشکیل یک فاز یگانه) و یا ناهمگنی این ساختار و ظهور یک فاز بلوری و یک فاز شیشه را تحت تاثیر قرار می دهد و به عبارت دیگر عملیات حرارتی ثانوی در مورد شیشه هایی که پایداری شیمیایی آنان ضعیف است، منجر به تفکیک فاز خواهد شد.

#### ۳. نتایج آنالیز XRF

نتایج آنالیز XRF به صورت درصد وزنی اکسیدهای موجود در شیشه های Nd:Glass(BKS) در واره‌نمای ۲ داده شده است. درصد وزنی مجموع اکسیدهایی که به عنوان ناخالصی وارد این ترکیب شده‌اند برابر 0.830 Wt % است و مهم ترین آنان به ترتیب (Wt%) اکسیدهای  $PdO \cong CaO > MgO > TiO_2$  هستند و درصد وزنی  $Fe_2O_3$  از  $2.8 \times 10^{-2}$  تجاوز نمی کند. با استفاده از داده های تجربی XRF ویژگی های ترموفیزیکی، اپتیکی و طیف نگاری Nd:BKS را می توان به صورت ترکیبی خطی از حاصل ضرب عیار مولی ( $X_i$ ) اجزاء سازنده (اکسیدها) در ویژگی فیزیکی متناظر ( $P_i$ ) با

عامل،  $N_n^{eq} \cong 2.18 \times 10^{22} \exp\{-45.44 \xi^3\}$ ، بیان کرد که در آن  $\xi = 1$  به معنی فرو کاستن تقریب به هسته بندی همگن است. حساسیت چگالی عددی به فاکتور ناهمگونی،  $\xi < 1$ ، به سادگی قابل ارزیابی است به طوریکه به ازای مقادیر جزئی (5%~) انحراف از مدل هسته بندی همگن،  $N_n^{eq}$  به مقادیر بزرگی ( $2.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ) میل خواهد کرد.

با فرض یونها به مثابه کرات صلب، حجم آزاد،  $V_\phi$ ، به معنی فضای بین کلیه یونها در شیشه و در نتیجه فضای اشغال شده توسط یونها ( $V_F$ ) را می توان با استفاده از روابط موجود [8; ch.6]:

$$V_\phi = 100(V_M - R_M) / V_M \quad (4)$$

$$R_M = V_M(n_0^2 - 1) / (n_0^2 + 2) \quad (5)$$

برآورد کرد (واره نمای ۳). در این معادلات  $V_M$  حجم مولی،  $R_M$  ضریب شکست مولی\* و  $n_0$  ضریب شکست شیشه است که براساس ترکیب خطی حاصلضرب عیار مولی در ضریب شکستهای داده شده برای هر یک از اجزای (اکسیدهای) تشکیل دهنده سیستم BKS برابر 1.526 تعیین می شود. در این تقریب فضای اشغال شده توسط کلیه یونها در BKS برابر 30.70% است، بدین معنی که نسبت به سیستم  $\text{SiO}_2$  (100%)، حجم  $V_F$  در حدود 12.87% در BKS افزایش یافته است و به عبارت دیگر حجم آزاد (بین کلیه یونها) در این سیستم کاهش معادل 4.81% نسبت به  $\text{SiO}_2$  (100%) نشان می دهد. نتایج این محاسبات، می تواند مدول های کشسانی را تحت تاثیر قرار دهد. چنین تصحیحی [واره نمای ۳] نه تنها با الگوهای XRD سیستم BKS بلکه با کمیت مدول های کشسانی نزدیکترین ترکیبات به BKS [11] انطباق دارد.

### ۶. تعیین ویژگی های اپتیکی و الاستوپاتیکی

نتایج تجربه XRF برای Nd:Glass(BKS) با استفاده از ضرایب موجود برای تعیین برخی از ویژگی های اپتیکی شیشه های لیزری با آلایند  $\text{Nd}^{3+}$  در مراجع [3,4,12] به تقریب مناسبی از این پارامترها منجر می شود. عدد Abbe به عنوان میزان پاشندگی اپتیکی (Dispersion)- و دارای نسبت وارون با شدت پاشندگی- برای شیشه های لیزری فسفاتی  $64.5 < V_D < 66.5$  و برای شیشه های سیلیکاتی  $58.14 < V_D < 63.10$  داده شده اند [12] و در کل به نظر می رسد که مقادیر محاسبه شده خطایی در حدود 4.5%+ نسبت به مقادیر اندازه گیری شده این پارامتر نشان می دهد. برای سیستم BKS  $57.4 < V_D < 60.1$  تخمین نزدیک به مقادیر تجربی خواهد بود. در واره نمای ۳ سایر کمیت های اپتیکی به همین

تحول فاز ( $R; \Delta S_f > 4R$ ) ثابت جهانی گازها) است [9,10] و در صورتی که این شرط برقرار باشد، اکثریت وجوه پکیده نزدیک (CPF) در مقیاس اتمی صاف و یکنواخت خواهند بود و درست برخلاف سیستمی که در آن آنتروپی تحول فاز کوچک ( $\Delta S_f < 2R$ ) است، باید وجوه (CPF) بسیار اندکی در مقیاس اتمی ناهموار باشند. در تقریب ویژگی های ترمودینامیکی سیستم BKS (واره نمای ۳)  $\Delta S_f / R \cong 3.745$  و به عبارت دیگر  $\Delta S_f \leq 4R$  تعیین می شود.

در ساز و کار هسته بندی (همگن) شعاع بحرانی ( $r^*$ ) و انرژی آزاد بحرانی ( $\Delta G^*$ ) به صورت زیر بیان می شوند:

$$r^* = 2\sigma_{SL} V_m / \Delta H_f (1 - T/T_f) \quad (1)$$

$$\Delta G^* = (16\pi/3)\sigma_{SL}^3 V_m^2 / \Delta H_f^2 (1 - T/T_f)^2 \quad (2)$$

که در آن  $V_m$  حجم مولی،  $\Delta H_f$  آنتالپی ذوب و  $T_f < T < T_g$  دمای گذار فاز شیشه است که با  $\Delta T = T_f - T$  مشخص می شود. تنش سطح در فصل مشترک دو فاز از  $\sigma_{SL} = K_T \Delta H_f / N_A^{1/3} V_m^{2/3}$  که در آن  $0.35 < K_T < 0.45$  ضریب Turnbull است، کمیتی نزدیک به تنش سطح آزاد مذاب BKS ( $\sigma_{LG}$ ) را معین می کند. براساس این ساز و کار، خوشه هایی با شعاع  $r < r^*$  (که جنین نامیده می شوند) تمایل به انحلال مجدد دارند و برای خوشه هایی جنینی که به شعاع  $r \cong r^*$  می رسند احتمال رشد (تبلور) و انحلال برابر است. کمیت های بحرانی  $r^*$  و  $\Delta G^*$  توابع صریحی از  $\Delta T$  هستند و با افزایش  $\Delta T$  (خودویژه یک سیستم در تحول فاز) این کمیت ها کاهش می یابند. برای یک سیستم همگن شامل  $N_v$  ملکول در واحد حجم فازی که در معرض هسته بندی است، کمینه کردن انرژی آزاد سیستم به تعیین چگالی عددی هسته ها،  $N_n^{eq}$ ، در تعادل شبه پایدار منجر می شود،

$$N_n^{eq} = N_v [\exp(-\Delta G^* / K_B T)] \quad (3)$$

در محدوده تقریب هایی که برای سیستم BKS انجام گرفت با فرض هسته بندی همگن،  $r \cong 6.10 \text{ \AA}$  و ارتفاع سد پتانسیل در فرایند هسته بندی،  $\Delta G^* \cong 3.1 \text{ eV}$ ، چگالی عددی هسته ها را به  $N_n^{eq} \leq 4 \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$  مقید و محدود می کند. این نتایج کمی با استنتاجی که از الگوهای XRD سیستم BKS شده است انطباق دارد؛ در عین حال فرض هسته بندی همگن از واقعیت تجربی که در آن ناهمگونی به نحو موثری تنش سطح را تحت تاثیر (منفی) قرار می دهد و کمیت های بحرانی هسته بندی را کاهش می دهد، به دور است. در چارچوب تقریب حاضر، با در نظر گرفتن فاکتوری مانند  $\xi$  برای ناهمگونی در سیستم، برای شیشه های لیزری BKS می توان چگالی عددی هسته ها را به صورت تابعی نمایی از این

\* نسبت  $(n^2-1)/(n^2+2)$  را "میزان پکیدگی اپتیکی فضا" می نامند و  $R_M$  برای یک مدل شیشه خصلت نامتر از ضریب شکست  $n_0$  است. هرگاه با تغییرات متوالی در ترکیب،  $R_M$  شیشه ثابت مانده باشد بدین معنی است که هیچ - deformative formations ظاهر نشده و یونها را می توان کرات صلب فرض کرد.

رابطه خطی و نسبت مستقیم  $A_0$  با مدول یانگ (E) نشان می‌دهد که به ازای  $E \cong 620 \times 10^3 \text{ (kg/cm}^2\text{)}$  برای سیستم BKS،  $A_0 \cong 0.39$  و  $n_{EO} = 3.82 \times 10^4$  با مقادیر تجربی انطباق مناسبی خواهد داشت. در عین حال کمیت الاستوپتیکی بدست آمده ( $n_{EO}$ ) را می‌توان با استفاده از معادلات زیر (برای تنش 3D همگن)،

$$n_{EO} = (n^3/6)(P_{11} + 2P_{12}) \quad (10)$$

$$c_1 = -(n^3/2E)[P_{11} - \mu P_{12}] \quad (11)$$

$$c_2 = -(n^3/2E)[(1-\mu)P_{12} - \mu P_{11}] \quad (12)$$

مورد تحقیق قرار دارد. در این معادلات  $P_{ij}$  ثابت‌های الاستوپتیکی،  $\mu$  نسبت پواسون و  $c_1$  و  $c_2$  ضرایب تنش اپتیکی هستند که از  $\sum_i c_{k,i} f_i$  قابل محاسبه اند. بنابراین از حل جفت

معادله (11) و (12) کمیت‌های  $P_{ij}$  به سادگی تعیین می‌شوند. برای سیستم BKS، کمیت  $P_{12}$  (که معمولا بین 0.20 تا 0.25 بوده و با تغییر در ترکیب شیشه تغییر محسوسی نمی‌کند) برابر 0.253 و برای  $P_{11}$  (که به ترکیب شیشه به شدت حساس است) کمیتی برابر 0.177 تعیین می‌شود که در معادله (10)

به  $n_{EO} \cong 4.05 \times 10^{-4}$  (یعنی 6% بیش از نتیجه معادله (9)) منجر می‌شود. به عبارت دیگر از مجموع این محاسبات معدل  $n_{EO} = (3.935 \pm 0.115) 10^{-4}$  با خطائی در حدود 3% را خواهیم داشت.

ضریب شکست شیشه‌های لیزری تحت تاثیر یک میدان الکتریکی ( $\vec{E}$ ) شدید بر جرم حجمی و قطبش‌پذیری محیط فعال لیزری، تغییر می‌کند (Electrostriction Effect). پراش بریلوئین که به واسطه حضور یک میدان الکتریکی با فرکانس بالا (یا پرتو لیزر پر قدرت) ظاهر می‌شود به تغییر در چگالی ( $\rho$ ) شیشه لیزری می‌انجامد. برای یک محیط همسانگرد، ضریب شکست غیرخطی ناشی از این پدیده به صورت تابعی از ضرایب (ثابت‌های) کشسانی محاسبه می‌شود،

$$n_2(S)[\text{esu}] = \frac{1}{4\pi} \frac{n_0}{E} \left[ \frac{(1+\mu)(1-2\mu)}{(1-\mu)} \right] \left( \rho \frac{dn}{d\rho} \right)^2 \quad (13)$$

که به تغییرات  $n_{EO}$  قویا وابسته است. برای سیستم BKS ضریب شکست غیرخطی  $n_2(S)[\text{esu}] \cong 2.573 \times 10^{-14}$  از معادله (13) نتیجه گیری می‌شود. منشاء دگرگونی در قطبش‌پذیری محیط لیزری (شیشه لیزری) در اندرکنش با یک میدان الکتریکی شدید، در واقع قطبیدگی غیرخطی یونها (یا اتم‌ها) است. ضریب شکست غیرخطی  $n_2(E)$  از رابطه تجربی [12;ch.5] زیر برای شیشه‌های اکسیدی تخمین زده می‌شود:

روش محاسبه و داده شده اند. سطح مقطع نشر برانگیخته، برای شیشه‌های لیزری سیلیکاتی  $1.87 < \sigma_p (1.06) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 < 0.95$  داده شده است [12;ch.14] و برای سیستم BKS برابر  $\sigma_p \cong 1.48 (\text{pm}^2)$  تخمین زده می‌شود. زمان پایش (طول عمر) فلورسانس برای شیشه لیزری Nd:BKS در این تقریب  $\tau \cong 619.7 (\mu\text{sec})$  تعیین می‌شود که با مقادیر تجربی برای شیشه‌های سیلیکاتی ( $600 - 620 \mu\text{sec}$ )، با ترکیب‌های مشابه ( $N_{0112}$  و  $N_{0212}$  در (7)2)، انطباق دارد.

بر پایه تقریب ضریب شکست ( $n_0$ )، جرم حجمی ( $\rho$ ) و ثابت دی الکتریک ( $\epsilon$ ) شیشه لیزری BKS، از معادلات موسوم به لورنتز-لورنتز و کلازیوس - موسوتی [9, ch.14; 8]

$$R_M = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_e \quad (6)$$

$$V_M \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_e + \alpha_i) \quad (7)$$

که در آن  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ،  $\alpha_e$  و  $\alpha_i$  به ترتیب قطبش‌پذیری الکترونی و یونی شیشه است، ماهیت پیوندهای شیمیایی در سیستم BKS آشکار می‌شود. با تقریب مناسبی برای  $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$  (با توجه به اینکه قانون ماکسول،  $\epsilon_r = n_0^2$  مشروط به استقلال ضریب شکست نسبت به طول موج پرتو فرودی است) می‌توان تخمین زد که سهم خصلت یونی پیوندها در BKS بیش از 58% نخواهد بود. ماهیت پیوندهای شیمیایی ضرایب الاستوپتیکی شیشه لیزری را تحت تاثیر قرار می‌دهد. این ضرایب رابطه بین ضریب شکست و کرنش را دلالت می‌کنند. به عبارت دیگر یک میدان تنش ناشی از نیروی استاتیک یا فشار آکوستوپتیکی به کرنش کشسانی منجر می‌شود که تغییر در ضریب شکست را به همراه دارد. تغییرات  $n_0$  به دلیل تحول در کمیت جرم حجمی (بدون در نظر گرفتن دگرگونی قطبش‌پذیری تحت کرنش ها،  $A_0$ ) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$n_{EO} = \rho (dn/d\rho) = (n_0^2 + 2)(n_0^2 - 1) / 6n_0 \quad (8)$$

که به تعیین  $n_{EO} = 6.28 \times 10^{-4}$  برای BKS منجر می‌شود در حالی که برای شیشه‌های لیزری با ضریب شکست  $1.5 < n_0 < 1.6$

محدوده تجربی  $(3.2 < n_{EO} < 4.3) 10^{-4}$  داده شده است [12;ch.4]. بنابراین نادیده انگاشتن  $A_0$  در معادله (8) برای شیشه‌های لیزری (خصوصا خانواده BKS) به تقریب صحیحی منتهی نخواهد شد و باید دگرگونی ناشی از کرنش در قطبش‌پذیری را در نظر گرفت؛ به عبارت دیگر:

$$n_{EO} = \left\{ \frac{n_0^2 + 2}{6n_0} (n_0^2 - 1) \right\} (1 - A_0) \quad (9)$$

گذارهای الکترونی  $Nd^{3+}$  بطور مشخص تحت تاثیر عدد کنوردیناسیون یون نسبت به یونهای اکسیژن پیرامون و توزیع طول پیوند Nd-O (که به ماتریس میزبان بستگی دارد) قرار می‌گیرد و از طرف دیگر، مستقل از چگالی عددی  $Nd^{3+}$  نیست.

گذارهای الکترونی لانتانیدهای سه طرفیتی (نظیر  $Nd^{3+}$ ،  $Yb^{3+}$ ،  $HO^{3+}$ ) می‌توانند خصلت دو قطبی الکترونیک (ED)، دوقطبی مغناطیسی (MD) یا چهارقطبی الکترونیک (QD) را داشته باشند [14]. از نقطه نظر تجربی، شدت نوسانگر،  $P=PED+PMD+PEQ$  است، اما سهم MD و EQ در مقایسه با ED چندین مرتبه بزرگی کمتر است و می‌توانند جزئی و قابل چشم پوشی باشند. بنابراین شدت نوسانگر تجربی، محدود به گذارهای دوقطبی الکترونیک، به صورت زیر بیان می‌شود:

$$P_{exp} = 4.32 \times 10^{-9} \frac{9n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \int \epsilon(\sigma) d\sigma \quad (17)$$

که در آن  $n_0$  ضریب شکست و  $\epsilon$  قابلیت جذب یک پیوند به ازای متوسط انرژی  $(cm^{-1})$  است. در نظریه گذارهای الکترونی، شدت نوسانگر دوقطبی الکترونیک، PED، تابعی از مربع انتگرال  $I_{\lambda}$  است،

$$I_{\lambda} = \langle SLJ || U^{(\lambda)} || S'L'J' \rangle \quad (18)$$

که در آن S، L و J به ترتیب اعداد کوانتومی اسپین، مدار و مومنتوم زاویه‌های کل برای حالت‌های کوانتومی  $L_J^{2S+1}$  در یک گذار الکترونی از حالت اولیه SLJ به حالت نهایی  $S'L'J'$  هستند. احتمال گذار تابش خودبخودی<sup>1</sup> برای یونهای خانواده لانتانیدها (نظیر  $Nd^{3+}$ ،  $Yb^{3+}$ ،  $HO^{3+}$ ) از معادله

$$\bar{W}_{rad}[sec^{-1}] = \left[ \frac{64\pi^2 e^2}{3n(2J'+1)\lambda_p^3} \right] \times \left[ \frac{n(n^2+1)^2}{9} \right] \quad (19)$$

$$\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} I_{\lambda}^2$$

محاسبه می‌شود که در آن  $\lambda_p$  طول موج لومینسانس است و n عدد کوانتومی اصلی است. پارامتر اندرکنش میدان لگامه (Ligand) برای حذف گذارهای روادرنگ<sup>2</sup>،  $\Omega_{\lambda}$ ، از طیف جرلی یونهای خانواده خاکهای کمیاب (RE)، آلاینده در شیشه‌ها، و به عبارت دیگر از شرت طیف‌های مختلف جذبی،  $S_i = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} I_{\lambda}^2$ ، تعیین می‌شود.

برای شیشه‌های لیزری سیلیکاتی Nd:Glass،  $7.8 < \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} < 14.5$ ، بر حسب  $(10^{-20} cm^2)$  [12] و مشخصا برای Nd:Glass( $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ ) تغییرات جزئی  $\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}$ ،  $(14.42 - 13.82 \times 10^{-20} cm^2)$  با افزایش قابل ملاحظه عیار ملی  $Nd_2O_3$  در این شیشه در محدوده (7-

تحلیل فرایند ساخت و محاسبه خود ویژگیهای فیزیکی Nd:Glass(BKS)

$$n_2(E)[esu] = -39 \times 10^{-14} + 29 \times 10^{-4} \lambda_{cut}^2 \quad (14)$$

که در آن  $\lambda_{cut}$  طول موج گسست جذبی است و از داده‌های XRF به صورت ترکیب خطی  $\lambda_{cut} = \sum_i \lambda_{c,i} f_i$  تقریب می‌شود. نتیجه حاصل از معادله (14) برای سیستم BKS (که در آن عدد Abbe،  $V_D \cong 60$ ، تخمین زده می‌شود)، با در نظر گرفتن خطائی در حدود 16%، در رابطه تجربی  $n_2(E) = 3210/v_D - 34.67(10^{-14} esu)$  خواهد کرد. در این محاسبات برای شیشه لیزری Nd:BKS طول موج گسست جذبی  $\lambda_{cut} \cong 137.6 nm$  و ضریب شکست غیرخطی  $(1.59 \leq n_2(E) \leq 1.88) \times 10^{-13} esu$  تعیین می‌شود. خطای این محاسبات در حدود 15.6% است.

### 7. الگوهای طیف نگاری

الگوهای طیف نگاری جذبی و عبوری (Varian, Cary 500) شیشه‌های لیزری Nd:BKS به طول مسیر اپتیکی  $L=5.4 mm$  در ناحیه  $uv(200 - 1200 nm)$  در نگاره‌های (۳-۶) با الگوهای متناظر طیف سنجی بلور Nd:YAG مقایسه شده‌اند. هرگاه در رابطه فرنل (Fresnel) برای محاسبه بازتابندگی (Reflectivity)،

$$R = \frac{(n_0 - 1)^2 + k}{(n_0 + 1)^2 + k} \quad (15)$$

از ضریب خاموشی  $k$  در  $n = n_0 + ik$  صرف‌نظر کنیم، با توجه به اینکه بیشینه عبور (T%) پرتو  $D_2$  از محیط فعال لیزری (در محدوده طول موج‌های 400-500 nm) نزدیک به 87% است، از رابطه

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha_A L)}{1 - R^2 \exp(-\alpha_A L)} \quad (16)$$

ضریب جذب شیشه لیزری BKS را می‌توان تقریب کرد. رابطه اخیر، البته با در نظر گرفتن اتلاف  $R^2 e^{-\alpha_A L}$  جزئی در مسیر اپتیکی، ساده‌تر خواهد شد. در این تقریب  $(\alpha_A (KBS) \cong 9.18 m^{-1})$  می‌توان نشان داد که صرف‌نظر کردن از ضریب خاموشی  $k = \alpha_A c_0 / 4\pi$  خطای قابل چشم پوشی در این محاسبات وارد خواهد کرد.

ترازهای انرژی گذارهای الکترونی  $Nd^{3+}$  در شیشه‌های لیزری BaO- $K_2O-SiO_2$  و  $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  و در بلور  $Y_3Al_5O_{12}(YAG)$  حاصل از تجربه طیف نگاری در محدوده 200-1200 nm، وارده‌نمای 4 خلاصه شده‌اند.

مقایسه ترازهای انرژی یون  $Nd^{3+}$  در ماتریس‌ها میزبان BKS، ABS، YAG نشان می‌دهد که موقعیت این ترازها تحت تاثیر ماتریس میزبان قرار می‌گیرد و این ناشی از تفاوت در میزان کوولانسی پیوند و درجه انحراف از تقارن (asymmetry) ساختار Nd-O در این ماتریس‌هاست. به عبارت دیگر ترازهای انرژی

<sup>1</sup> Probability of spontaneous radiation transition

<sup>2</sup> Forbidden Transitions

فعالیت تجربی، رسیدن به کیفیت بالای اپتیکی است که بدون تردید به تجربه وسیع تری نیاز دارد.  
**تقدیر:** از آقایان سعید شاطری و محمدرضا کتابداری برای فعالیت های متنوع و ارزشمند ایشان در این طرح پژوهشی سپاسگزاری و قدردانی می شود.

ماده اولیه	Mol %
SiO <sub>2</sub>	68.0560
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.7965
KNO <sub>3</sub>	12.7504
NaNO <sub>3</sub>	4.2909
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.8981
Al(OH) <sub>3</sub>	1.3041
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9127

واره نمای ۲. ترکیب اکسیدها در شیشه لیزری ND:BKS

ماده اولیه	Mol %
SiO <sub>2</sub>	73.1603
K <sub>2</sub> O	15.3705
Na <sub>2</sub> O	2.0704
BaO	7.9215
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2602
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2153
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.45 wt%

### مراجع

- [1] Davis C. C., *Laser and Electro-Optics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1996).
- [2] Stokowski et al. S. E., "Laser Glass: Nd-doped Glass Spectroscopic and Physical Properties", Vol. 1, Springer-Verlag (1981).
- [3] Emmett et al. J. L., *Sov. J. Quantum Electron.* 13 (1983) 1.
- [4] Fujimoto et al. Y., *Fusion Eng. and Design*, 44 (1999) 431.
- [5] Fujimoto et al. Y., *J. Non-Cryst. Solids*, 215 (1997) 182.
- [6] Caird et al J. A., *J. Opt. Soc. Am.(B)*, 8 (1991) 1391.
- [7] Campbell et al. J. H., *J. Non-Cryst. Solids*, 263 (2000) 318.
- [8] Volf M. b., *Mathematical Approach to Glass*, Elsevier (1988).
- [9] J. W. Mullin, "Crystallization", 4th . Ed. B/H - Oxford (2001).
- [10] Barsoum M., *Fundamentals of Ceramics*, Mc Graw-Hill (1997).

25 mol%) گزارش شده است [15]. محاسبه  $\overline{W}_{rad}$  به تعیین زمان پایش تابندگی حالت  $^4F_{3/2}$  و سطح مقطع نشر برانگیخته ( $\sigma_p$ ) می انجامد:

$$\tau_{rad} = 1/\overline{W}_{rad}(^4F_{3/2}) \quad (20)$$

$$\sigma_p = \left(\lambda_p^2/8\pi n_0^2\right) (1/\Delta\lambda_{eff}) \overline{W}_{rad}$$

در این معادله  $\lambda_p$  طول موج لومینسانس (برای Nd:YAG،  $\lambda_p = 1.0615(\mu m)$  و برای شیشه لیزری سیلیکاتی Nd:BKS،  $1.058 < \lambda_p < 1.062(\mu m)$ )،  $n_0$  ضریب شکست و  $\Delta\lambda_{eff}$  نیم پهنای نوار نشری<sup>۱</sup> است. در مقایسه با پارامترهای طیفی (Spectral) یونهای RE در بلورها، تغییرات  $\overline{W}_{rad}$  در شیشه ها چندان قابل ملاحظه نیست: برای Nd:YAG،  $\overline{W}_{rad} = 4380(\text{sec}^{-1})$  و برای  $\text{Nd}^{3+}$  در شیشه های سیلیکاتی  $1100 < \overline{W}_{rad} < 3000(\text{sec}^{-1})$  است؛ در حالی- که  $\sigma_p$  برای یونهای RE در بلورها، در مقایسه با شیشه ها، بسیار بزرگتر [89/(1~3)] است.

تقریب  $\tau_{rad} = \sum \tau_{r,i} f_i$  بر پایه داده های XRF برای شیشه لیزری ND:BKS به کمیتی برابر  $\tau_{rad} \cong 742 \mu \text{sec}$  منتهی می شود که با داده های تجربی [11] برای نزدیک ترین ترکیبها ( $N_{0812}$  و  $N_{0212}$ ) به ترتیب؛  $\tau = 620$  و  $\tau = 760$ ) تطبیق می کند. بنابراین، به سادگی احتمال گذار تابش خودبخودی برابر  $1348 \text{ sec}^{-1}$  تخمین زده می شود و از معادله (۲۰)،

$\sigma_p = 1.48 \text{ pm}^2$ ،  $n_0 = 1.526$ ،  $\lambda_p = 1.062 \mu m$ ،  $\Delta\lambda_{eff} \cong 19.5 \text{ nm}$  حاصل می گردد. به عبارت دیگر پهنای نوار فلورسانس موثر، برای Nd:BKS برابر 39nm تقریب می شود. این کمیت برای نزدیک ترین ترکیبهای شیشه های لیزر سیلیکاتی ( $N_{0812}$ ) و ( $N_{0212}$ ) به ترتیب 36.0 nm و 40.0 nm داده شده اند [11].

### ۸. برآیند و دورنما

نخستین تجربه های ساخت قطعات شیشه های لیزری سیلیکاتی Nd:BKS، به عنوان یک زیر پروژه از طرح اساسی مرکز تحقیقات و کاربرد لیزر انجام گرفت و فرایند ذوب و قالب گیری به اختصار توضیح داده شد. الگوهای XRD شیشه های بدست آمده بررسی شد و نتایج حاصله با نظریه "ناهمسانگردی آهنگ تبلور" انطباق داده شد. براساس داده های XRF پارامترهای ترمودینامیکی، اپتیکی و الاستوپتیکی شیشه BKS به تفصیل مورد محاسبه قرار گرفت. الگوهای طیف نگاری شیشه BKS و برخی از پارامترهای لیزری آن تجربه و تحلیل شده اند. در کل روش کار تجربی ساخت این قطعات بدست آمده و شیوه برخورد محاسباتی سیستماتیک برای تعیین پارامترهای فیزیکی شیشه های لیزری ارائه شده است. دورنمای این

<sup>1</sup> Half Bandwidth of Emission

[14] Uhlmann et al. E. V., J. Non-Cryst. Solids, 178 (1994) 15.

[11] Fuxi Gan (1), *Laser Materials*, World Scientific (1995).

[15] Li et al. H., J. Non-Cryst. Solids, 278 (2000) 35.

[12] Fuxi Gan (2), *Optical and Spectroscopic Properties of Glass*, Springer-Verlag (1992).

[13] Klein M. V. and Furtak T. E., *Optics*, John-Wiley (1986).

واره نمای ۳. نتایج محاسبه کمیت های فیزیکی برای شیشه لیزری Nd:BKS

ویژگی های ترمودینامیکی		ویژگیهای کشسانی		ویژگیهای اپتیکی	
$V_M (cm^3/mol)$	$27.68 \pm 0.22$	$V_\phi (\%)$	69.30	$n_0$	1.526
$\rho (gr/cm^3)$	~2.76	$V_F (\%)$	3070	$R_M (cm^3/mol)$	$8.50 \pm 0.07$
$T_f (^\circ K)$	1723	$E (KBar)$	620	$\nu_D (Abbe)$	$58.73 \pm 1.33$
$\Delta T (^\circ K)$	929	$G (KBar)$	250	$\sigma_p (pm^2)$	1.48
$\Delta H_f (kJ/mol)$	53.65	$K (KBar)$	398	$\tau (\mu sec)$	$\approx 620$
$\Delta S_f / R$	3.75	$k (MPa^{-1})$	$2.51 \times 10^{-5}$	$\lambda_{cut} (nm)$	137.6
$\sigma_{SL} (mN.m^{-1})$	319	$\mu (Poisson)$	0.24	$\dot{n}_{EO} (10^{-4})$	$3.93 \pm 0.12$
$\Delta G^* (eV)$	3.11	$C_1 (10^{-6} cm^2/kg)$	$0.16 \pm 0.03$	$n_2(S) [10^{-14} esu]$	2.573
$r^* (\text{Å})$	6.10	$C_2 (10^{-6} cm^2/kg)$	$0.43 \pm 0.03$	$n_2(E) [10^{-13} esu]$	$1.736 \pm 0.15$
$N_n^{eq} (cm^{-3})$	$\leq 4 \times 10^{+2}$	$P_{11}/P_{12}$	0.177/0.253	$\alpha_M (m^{-1})$	9.18
$C_p (298^\circ k)$ [cal/gr.°k]	0.165				

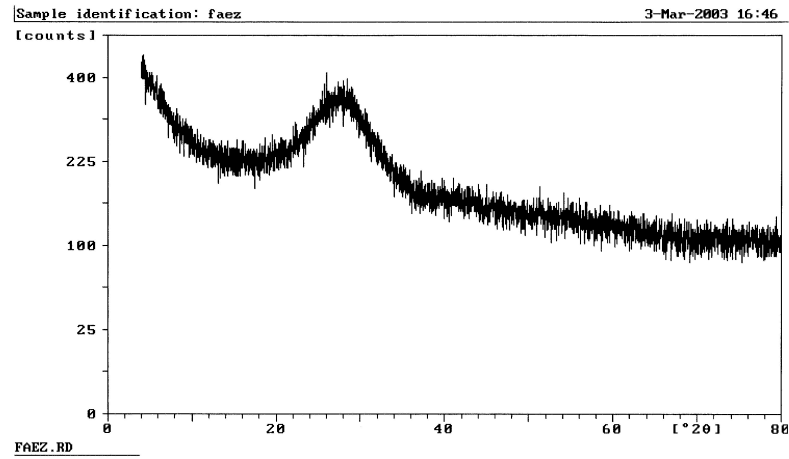
واره نمای ۴. ترازهای مشاهده شده برای گذارهای الکترونی Nd<sup>3+</sup> در شیشه های لیزری BKS, ABS و تک- بلور YAG در محدوده طول موج های 200 تا 1200 نانومتر (nm)

گذارهای الکترونی	ترازهای انرژی Nd <sup>3+</sup> (cm <sup>-1</sup> )		
	BaO-K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> (1)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (2)	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YAG) (3)
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	10'510	11'588	10'609
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	-	12'456	-
<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	12'904	12'537	12'937
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	14'168	14'689	14'400
	15'365	-	15'432
<sup>4</sup> F <sub>1/2</sub>	15'964	15'994	16'000
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	17'128	17'181	17'327
<sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>	17'527	-	17'627
<sup>2</sup> G <sub>9/2</sub>	-	21'100	20'454
	22'150	-	22'050
<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	-	23'287	23'256
<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	14'112	-	23'810
<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	26'307	26'151	26'041

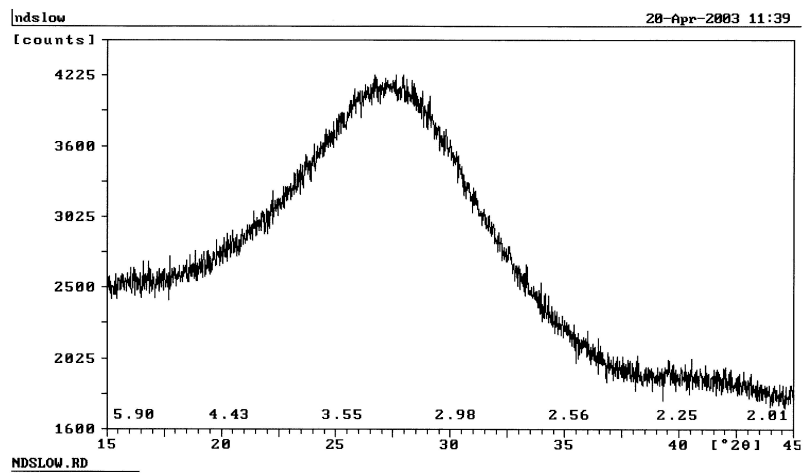
(1) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.45 wt%): BKS (در این تجربه)

(2) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [14];

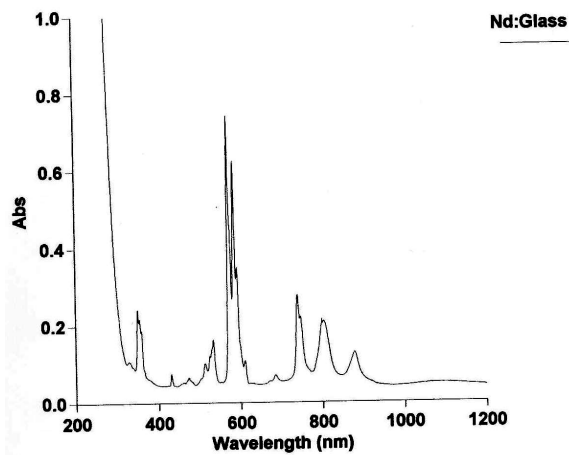
(3) Nd<sup>3+</sup> (~1.0at%): YAG (سازمان انرژی اتمی ایران) - مرکز تحقیقات و کاربرد لیزر - گروه رشد بلور و مواد - رشد داده شده در گروه رشد بلور و مواد - مرکز تحقیقات و کاربرد لیزر - سازمان انرژی اتمی ایران)



شکل ۱. الگوی پراش پرتو X از گرممان شیشه لیزری Nd:BKS فاقد ساختار بلوری نتایج تقریب پارامترهای ترمودینامیکی امتناع سیستم از هسته-بندی همسانگرد را تایید می کند.

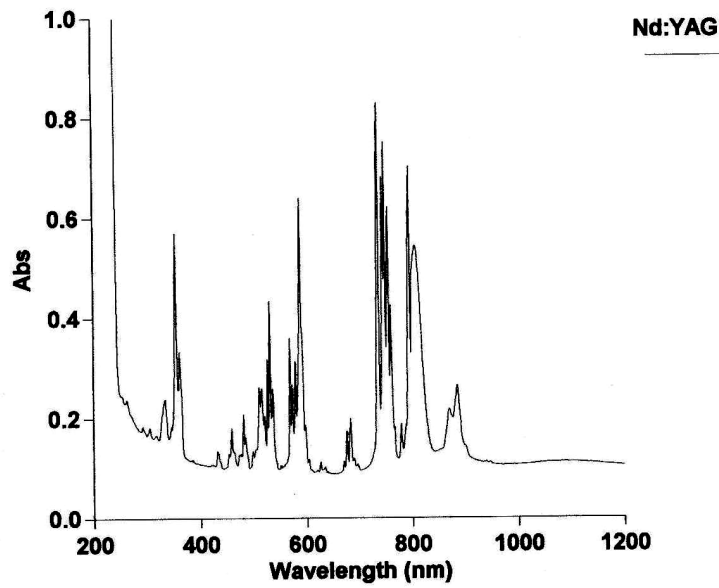


شکل ۲. الگوی XRD شیشه لیزری Nd:BKS با فاصله های بین صفحه ای d(A) موقعیت هاله در این سیستم را مشخص میکند.

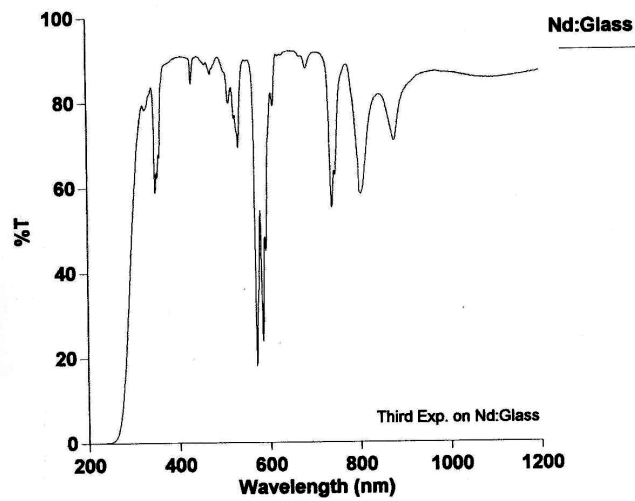


شکل ۳. طیف جذبی شیشه لیزری Nd:BKS (طول مسیر اپتیکی  $L=5.4\text{mm}$  و ضریب شکست  $n_0=1.526$ ) در ناحیه UV.

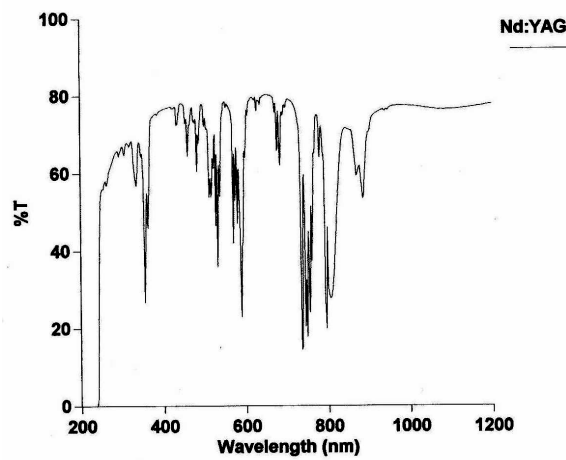




شکل ۴. طیف جذبی بلور Nd:YAG (طول مسیر اپتیکی  $L=6\text{mm}$  و ضریب شکست  $n_0=1.82$ ) در ناحیه UV.



شکل ۵. طیف عبوری شیشه لیزری Nd:BKS در ناحیه UV با بیشینه عبور  $T=87\%$  در محدوده  $400 - 600\text{nm}$ .



شکل ۶. طیف عبوری Nd:YAG با بیشینه عبور  $T=76\%$  در محدوده  $400 - 600\text{nm}$ .

Close Packed Faces	وجوه پکیده نزدیک
Anisotropy	ناهمسانگردی
Rare Earth (RE) Ions	یونهای کمیاب خاکی
Incident Light (Beam)	پرتو فرودی
Quantum State	حالت کوانتومی
Spontaneous Radiation Transition	گذار تابش خودبخودی
Forbidden Transitions	گذارهای روادرنگ (غیرمجاز)
Allowed Transitions	گذارهای روادار (مجاز)
Half Bandwidth of Emission	نیمه پهنای نوار نشری
Spectral Parameters	پارامترهای طیفی
Heterogeneous	ناهمگون
Electrostriction Effect	بر ضریب E اثر میدان شکست
Cut-off frequency	بسامد گسست
Surface Tension	تنش سطح
Optical Dispersion	پاشندگی اپتیکی
Strain	گرش
Halo	هاله
Ligand	لگامه

### فهرست واژگان

Table	واره نما
Doping	آلایش
Dapant	آلائیده
Diagram	نمودار
Characteristic	خودویژه
Elastic	کشسانی
Single Crystal	تک بلور
Concentration Quenching	خاموشی غلظتی
Viscosity	گرانروی
Stimulated Emission Cross-section	سطح مقطع نشر برانگیخته
Decay Time	زمان واپاشی (فلورسانس)
Oscillator Strength	شدت نوسانگر
Absorptivity	قابلیت جذب
Asymmetry	انحراف از تقارن
Deformability	واریخت پذیری
Compressibility	تراکم پذیری
Polarizability	قطبش پذیری
Figure	نگاره (شکل)