

شیشه - سرامیک‌های شفاف - انواع، خواص و کاربرد

وجیهه خانی، پروین علیزاده

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس



مهندس وجیهه خانی مولف اصلی
این مقاله، دانشجوی دکتری
مهندسی مواد - سرامیک /
دانشگاه تربیت مدرس
می باشد.

Vajihe.khani@modares.ac.ir

چکیده: شیشه - سرامیک‌های نانو کریستال با شفافیت اپتیکی به دلیل خواص مناسب نسبت به شیشه‌ها و تک کریستال‌ها ارجحیت دارند. خواص ویژه این گروه از مواد، آنها را به عنوان مواد مهندسی جدید مطرح می‌کند. این شیشه - سرامیک‌ها با توجه به نوع فاز بلوری و زمینه شیشه‌ای، می‌توانند خواص نوری، مکانیکی و الکتریکی ویژه‌ای برخوردار باشند. شیشه - سرامیک‌های شفاف گزینه مناسبی برای کاربردهای اپتیکی خاص می‌باشند زیرا نور می‌تواند به آسانی درون آنها نفوذ کرده و یون‌های اپتیکی را فعال نماید. همچنین ساخت آنها به صورت اشکال مختلف مانند الیاف یا صفحه‌ای شکل آسان است. این مواد پیشرفته مهندسی کاربردهای جدیدی بویژه در لیزرهای حالت جامد، سلول‌های خورشیدی، دیوهای نشر نور و وسایل فوتونیک دارند.

کلمات کلیدی: مواد مهندسی پیشرفته، شیشه - سرامیک، شفافیت، نانو کریستال، خواص نوری

۱- مقدمه

تکنولوژی مدرن امروزه نیازمند مواد جدیدی با کارایی زیاد می‌باشد. در عصر جدید مواد پیشرفته نقش مهمی در بهبود کیفیت عمومی زندگی بشر ایفا می‌کنند. در بین تمامی این مواد جدید، شیشه - سرامیک‌ها گروهی از این مواد هستند که زمینه جدید و مستقلی را در علم مواد فراهم آورده‌اند. در این مواد امکان ترکیب خواص ویژه از سرامیک‌های معمول سینتر شده و شیشه‌ها وجود دارد. به این ترتیب امکان توسعه خواص جدید و ناشناخته‌ای که تاکنون در شیشه‌ها، سرامیک‌ها و یا حتی فلزات و مواد پلیمری آلی مشاهده نشده است، وجود دارد.

مواد نانوساختار از دیدگاه علمی و کاربردهای عملی بسیار مورد توجه هستند. تبلور در شیشه‌ها یکی از روش‌های موثر در ساخت مواد نانوساختار می‌باشد. شیشه - سرامیک‌های با کریستال‌های کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر را نانو کریستال می‌نامند. شیشه - سرامیک‌های شفاف شامل نانو کریستال‌ها را می‌توان از طریق جوانه‌زنی و رشد کنترل شده در شیشه‌ها بدست آورد [۱].

مزایای شیشه - سرامیک‌ها نسبت به شیشه‌ها و تک کریستال‌ها، آنها را به عنوان مواد اپتیکی جدید مطرح می‌کند. خواص نوری شیشه - سرامیک‌ها مشابه با تک کریستال‌ها می‌باشد. اما به دلیل قیمت تولید کم، سهولت ساخت قطعات به صورت اشکال مختلف و در ابعاد بزرگ، همچنین امکان استفاده از غلظت‌های بالای دوپنت، شیشه - سرامیک‌ها نسبت به تک کریستال‌ها ارجحیت دارند [۲].

در این تحقیق انواع شیشه - سرامیک‌های شفاف، کاربرد و خواص آنها بررسی شد.

۲- شیشه - سرامیک‌ها

شیشه - سرامیک‌ها جامدات چند بلوری هستند که دارای مقادیری از فاز شیشه می‌باشند. تکنولوژی شیشه - سرامیک بر مبنای جوانه‌زنی و کریستالیزاسیون کنترل شده در شیشه می‌باشد. ابتدا شیشه از طریق یکی از روش‌های تولید شیشه تهیه می‌شود و سپس از طریق حرارت به کامپوزیتی از فاز کریستالی پخش شده در زمینه شیشه‌ای تبدیل می‌شود. مفهوم کریستالیزاسیون کنترل شده شیشه شامل جدایش فاز کریستالی از فاز شیشه مادر به صورت کریستال‌های ریز می‌باشد، به طوری که تعداد کریستال‌ها، سرعت رشد آنها و همچنین اندازه نهایی آنها توسط

عملیات حرارتی مناسب کنترل شود. تهیه و ساخت موفقیت‌آمیز شیشه-سرامیک‌ها به ویژه وابسته به تشکیل تعداد کافی و زیاد هسته‌های کریستالی می‌باشد که به طور منظم در حجم شیشه توزیع شده و با افزایش دما رشد می‌کنند. کریستالیزاسیون کنترل شده نه تنها منجر به کنترل فاز تشکیل شده از نظر نوع و مورفولوژی فاز کریستالی می‌شود بلکه قطعه دارای آنچنان ویسکوزیته‌ای می‌شود که با وجود باقی ماندن فاز شیشه دچار تغییر فرم نمی‌گردد [۳].

ساختار کریستالین منظم و فوق‌العاده ریز که در سرتاسر ماده به طور یکنواخت پخش شده‌اند و همچنین عدم وجود حفره‌ها از مشخصات مهم ساختار شیشه-سرامیک‌ها بشمار می‌آید. این مشخصات به خوبی در برخی از خواص بروز کرده و شیشه-سرامیک‌ها را از دیگر مواد معمول سرامیکی متمایز می‌نماید. خواص شیشه-سرامیک‌ها نه تنها وابسته به خواص فیزیکی-شیمیایی فازهای شیشه و کریستالی می‌باشد بلکه وابسته به نوع فصل مشترک بین فاز شیشه و بلور، نیز وابسته به اندازه کریستال‌ها و مورفولوژی کلی فازهای شیشه و کریستال می‌باشد [۳].

به دلیل خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی، مواد شیشه-سرامیک نه تنها قابل رقابت با مواد مرسوم می‌باشند بلکه اغلب نقش خود را بهتر ایفا می‌کنند. این محسّنات همچنین با دارا بودن خواص نوری بسیار خوب و مقاومت شیمیایی بالا بهتر جلوه می‌کند. به ویژه با ترکیبی از خواص موجود، دایره وسیعی از کاربرد در تمامی زمینه‌های صنعتی، آزمایشگاهی، تکنولوژی، پزشکی و مصارف خانگی به وجود می‌آید [۳]. گروهی از شیشه-سرامیک‌ها، دارای کریستال‌های با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند که به طور یکنواخت در زمینه شیشه‌ای توزیع شده‌اند، اینها را اصطلاحاً نانوکریستال می‌نامند [۴].

۳- شیشه-سرامیک‌های شفاف

شیشه-سرامیک‌های شفاف معمولاً دو ویژگی مشخص دارند: آنها نانوکریستال هستند و پایداری حرارتی آنها از شیشه‌های مادرشان بیشتر است، بنابراین دمای کاربرد بالاتر از 800°C دارند [۴].

۳-۱- شرایط لازم برای ایجاد شفافیت

برای بدست آوردن شفافیت (Transparency) خوب نیاز است که پخش نور (Optical Scattering) در ماده کم باشد هم چنین ضریب جذب ماده نیز کوچک باشد.

مکانیزم‌های متفاوتی باعث افزایش جذب (Absorption) نور در سرامیک‌ها می‌شود:

(۱) تابش‌های با طول موج کوتاه در ناحیه فرابنفش می‌توانند سبب انتقال الکترون از لایه ظرفیت ماده به اوربیتال‌های با انرژی بالاتر شوند. اگر انرژی این تابش‌ها برابر با گاف انرژی مورد نیاز برای برانگیخته شدن الکترون‌های مزبور باشد، این الکترون‌ها می‌توانند طبق قوانین کوانتوم با جذب انرژی پرتوهای تابیده شده به سطوح بالاتر منتقل شوند.

(۲) جذب در ناحیه فروسرخ به دلیل انتقالات الکترونی نمی‌باشد زیرا انرژی مربوط به تابش‌های ناحیه IR بسیار کمتر از تابش‌های UV می‌باشد. مسئله‌ای که باعث کاهش میزان عبور نور و افزایش جذب در این ناحیه می‌شود مربوط به ارتعاشات موجود در مولکول‌ها، شبکه‌های آمورف و ساختارهای کریستالی است.

(۳) عیوب نقطه‌ای در ساختارهای کریستالی (مانند جای خالی اکسیژن یا حضور ناخالصی‌ها) باعث جذب در نواحی خاصی از طیف الکترومغناطیس می‌شوند. مثال شناخته شده در این حالت تک کریستال Al_2O_3 با رنگ قرمز می‌باشد. حضور یون کروم در ساختار Al_2O_3 باعث جذب نور سبز و بنفش از طیف نور سفید می‌شود که در نهایت رنگ قرمز را به وجود می‌آورد [۵].

پخش کم می‌تواند توسط یکی از دو حالت زیر بدست آید: حالت اول این است که ضرایب شکست نور در فازهای کریستالی و شیشه زمینه با هم مشابه باشند و تفاوت ضرایب شکست در آنها بسیار ناچیز باشد. شیشه-سرامیک‌های با این ویژگی در سیستم‌های $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-ZrO}_2$ با فاز کریستالی محلول جامد β -کوارتز شامل Mg و Zn مشاهده می‌شوند. با وجود اینکه اندازه کریستال‌ها می‌تواند تا ۱۰ میکرون هم افزایش یابد اما ایزوتروپی اپتیکی کریستال‌های β -کوارتز باعث می‌شود شیشه-سرامیک تولید شده شفافیت بالایی داشته باشد. حالت دوم وقتی برقرار می‌شود که اندازه کریستال‌ها کوچکتر از طول موج نور عبوری باشد. در این حالت، دو نوع مدل پخش وجود دارد. مدل اول، پخش نور توسط هر یک از ذرات را مستقل از

یکدیگر دانسته و از تئوری Rayleigh-Gans پیروی می‌کند. در این حالت تیرگی کل σ_p عبارتست از [۶]:

$$\sigma_p \approx 2(NVK^4 a^3 (n\Delta n)^2)/3$$

در این رابطه N دانسیته ذرات، V حجم ذره، a شعاع ذره، که $K=2\pi/\lambda$ که λ طول موج است، n ضریب شکست کریستال و Δn تفاوت ضرایب شکست کریستال و شیشه زمینه می‌باشد. در عمل برای دستیابی به شفافیت خوب باید ذراتی با شعاع کمتر از ۱۵ نانومتر و تفاوت ضرایب شکست کمتر از ۰/۱ داشت. دستیابی به این شرایط نسبتاً سخت است ولی می‌توان بدست آورد.

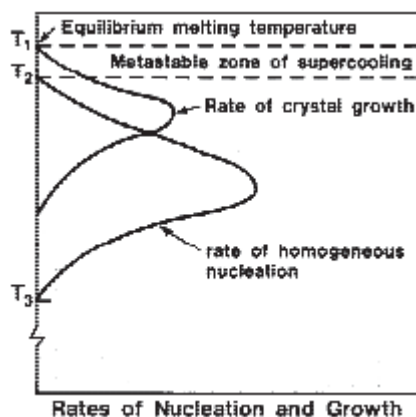
در مدل پخش دوم که [Y] Hopper و [A] Andreev، به‌طور جداگانه آن را ارائه دادند اثر متقابل پخش نور توسط هر یک از ذرات نیز در نظر گرفته می‌شود. در این تئوری ذرات در فواصل کوچکتری نسبت به هم قرار می‌گیرند. بر طبق این تئوری فاصله ذرات نباید کوچکتر از شعاع ذره باشد اما حداکثر هم تا ۶ برابر شعاع ذره می‌تواند باشد. Hopper رابطه زیر را برای تیرگی کل بیان کرده است:

$$\sigma_p \approx (2 \times 10^{-3}) K^4 \theta^3 (n\Delta n)^2 / 3$$

θ پهناي فاز اصلی $(a+w/2)$ و w برابر با فاصله بین ذره‌ای می‌باشد.

طبق این مدل برای ایجاد شفافیت مناسب اندازه ذرات می‌تواند حداکثر تا ۳۰ نانومتر و تفاوت بین ضرایب شکست تا $\Delta n=0/3$ افزایش یابد.

برای بدست آوردن کریستال‌های خیلی ریز باید مرحله جوانی‌زنی بهینه باشد. شکل ۱ نمودار کلاسیک Tamann را نشان می‌دهد که بیانگر اثر دما روی سرعت جوانی‌زنی و رشد هموزن است [۹]. دمای جوانی‌زنی بهینه قبل از سرعت بهینه رشد قرار دارد. هر دوی سرعت جوانی‌زنی و رشد در دماهای کم توسط عوامل کینتیکی (ویسکوزیته) و در دماهای نزدیک دمای ذوب توسط عوامل ترمودینامیکی محدود می‌شوند. اگر چه سرعت جوانی‌زنی هتروژن می‌تواند پیچیده‌تر باشد، اما براساس قانون کلی، دمای جوانی‌زنی بهینه کمتر از دمای رشد کریستال بوده و اغلب بین ۵۰ تا ۱۰۰°C بالاتر از دمای شیشه‌ای شدن (T_g) می‌باشد. سرعت رشد کریستال باید کم باشد تا در نهایت دانه‌هایی با اندازه مینیمم بدست آیند. بدین منظور بهتر است تفاوت دمایی بین دماهای جوانی‌زنی و رشد از تفاوت بین ماکزیمم پیک‌ها کوچکتر باشد [۴].



شکل ۱- اثر دما بر سرعت جوانی‌زنی و رشد [۹]

۴- انواع شیشه-سرامیک‌های شفاف

شیشه-سرامیک‌های شفاف را می‌توان بر اساس خواص و کاربرد به سه دسته کلی تقسیم‌بندی نمود:

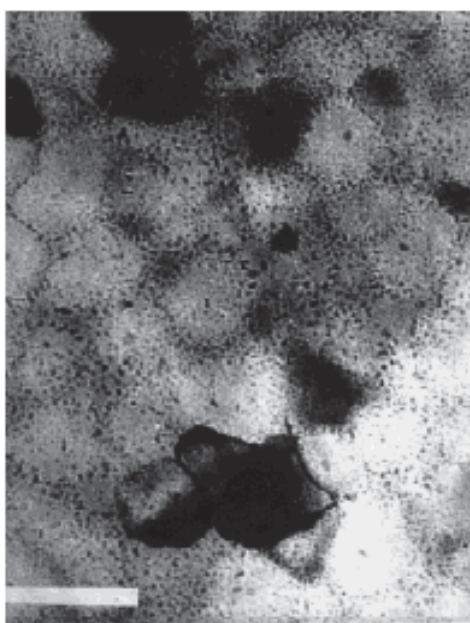
۴-۱- شیشه-سرامیک‌های با انبساط حرارتی خیلی کم

اغلب شیشه-سرامیک‌های تجاری به دلیل خواص حرارتی مناسب مانند ضریب انبساط حرارتی نزدیک به صفر، مقاومت به شوک حرارتی و پایداری شیمیایی مورد توجه هستند. این گروه شیشه-سرامیک‌ها دارای فاز کریستالی محلول جامد β -کوارتز می‌باشند. ساختار β -کوارتز ایده‌آل شامل چهاروجهی‌های SiO_2 به هم پیوسته و ماریچ است. بین دو ماریچ، حفرات چهاروجهی ایجاد می‌شوند که مستعد پذیرش کاتیون‌های کوچک با شعاع یونی ۰/۰۸-۰/۰۶ نانومتر می‌باشند. در اثر جانشینی کاتیون‌های

Al^{3+} به جای Si^{4+} در موقعیت‌های چهاروجهی کوارتز، تعادل بار به هم خورده و بنابراین برای حفظ تعادل بار الکتریکی، یون‌های کوچک در داخل حفرات چهاروجهی بین‌نشین می‌شوند. اغلب، یون‌های Li^+ ، Mg^{2+} و Zn^{2+} این فضای بین‌نشین را پر می‌کنند اما یون‌های دیگری مانند Fe^{2+} ، Mn^{2+} و Co^{2+} نیز می‌توانند به مقدار کمی در این مکان‌ها جایگزین شوند. محلول‌های جامد β -کوارتز فسفاتی نیز وجود دارند که در آنها $AlPO_4$ به طور جزئی جانشین SiO_2 می‌شود. شیشه-سرامیک تجاری Zerodur مثالی از یک ترکیب β -کوارتز فسفاتی می‌باشد. Zerodur شیشه-سرامیک آلومینوسیلیکاتی شامل کریستال‌های ۵۰ نانومتری β -کوارتز و ۷۰ درصد فاز کریستالی است. این شیشه-سرامیک در طول موج $2\mu m - 4\mu m$ بیشتر از ۹۰٪ عبور نور دارد. ضریب انبساط حرارتی این TGC در محدوده دمایی $0 - 1000^\circ C$ تقریباً صفر ($0 \pm 0.02 \times 10^{-6} k^{-1}$) است. Zerodur جانشین ژيروسکوپ‌های مکانیکی در هواپیماها شده است. این شیشه-سرامیک حتی در ژيروسکوپ‌های لیزر حلقه‌ای نیز به کار می‌رود [۴].

جدول ۱- شیشه-سرامیک‌های شفاف تجاری شامل فاز کریستالی محلول جامد β -کوارتز [۴]

ترکیب شیمیایی (wt%)				
Q4	Q3	Q2	Q1	اکسید
Neoceram (NEG)	Ceran (Schott)	Zerodur (Schott)	Visions (Corning)	
۶۵/۱	۶۳/۴	۵۵/۴	۶۸/۸	SiO_2
۲۲/۶	۲۲/۷	۲۵/۴	۱۹/۲	Al_2O_3
۴/۲	۳/۳	۳/۷	۲/۷	Li_2O
۰/۵		۱/۰	۱/۸	MgO
	۱/۳	۱/۶	۱/۰	ZnO
	۲/۲		۰/۸	BaO
۱/۲		۷/۲		P_2O_5
۲/۰	۲/۷	۲/۳	۲/۷	TiO_2
۲/۳	۱/۵	۱/۸	۱/۸	ZrO_2



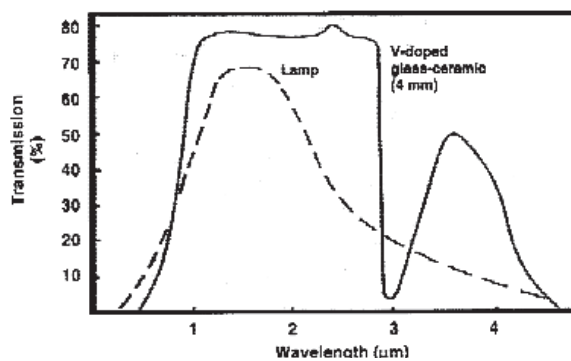
شکل ۲- تصویر TEM از شیشه-سرامیک تجاری Zerodur به بزرگنمایی ۰/۱ میکرون [۴]

نمایشگرهای کریستال مایع (LCD) کامپیوترهای لپ‌تاپ نیز از جنس (Transparent Glass-Ceramics) TGC با ترکیب لیتیم‌آلومینوسیلیکات هستند که فاز کریستالی آنها β -کوارتز می‌باشد. شیشه-سرامیک‌هایی که شرکت Nippon Electrical Glass در ژاپن تحت نام تجاری Neocream تولید می‌کند نیز جزء این خانواده از شیشه-سرامیک‌ها می‌باشند [۱۰]. این شیشه-سرامیک‌ها در کاربردهایی که کنترل دقیق ابعاد بسیار مهم است به کار می‌روند مانند شیشه خام آینه‌های تلسکوپ، آینه‌های انعکاسی و ژيروسکوپ‌ها. این شیشه-سرامیک‌ها به‌طور گسترده در ساخت درب و پنجره‌های ضد آتش، ظروف خوراک‌پزی (VISIONS) و همچنین سطوح تابنده اجاق گازهای الکتریکی نیز استفاده می‌شوند.



شکل ۳- کاربردهایی از شیشه-سرامیک β -کوارتز [۴]

برای کاربرد در اجاق گازها معمولاً شیشه-سرامیک را با $1\% \text{ V}_2\text{O}_5$ دوپ می‌کنند. اگر چه ظاهر این مواد تیره‌رنگ است اما این مواد تابش‌های محدوده فرورسرخ را به‌طور کامل از خود عبور می‌دهند، دقیقاً همان نواحی که لامپ هالوژن تنگستنی و سایر المنت‌های حرارتی انرژی تابش می‌کنند. شکل ۴ منحنی عبور نور شیشه-سرامیک β -کوارتز و لامپ هالوژن تنگستنی را نشان می‌دهد. اگرچه این شیشه-سرامیک بیشتر تابش‌های مرئی را جذب می‌کند ولی به‌طور خیلی موثر تابش‌های محدوده IR را از خود عبور می‌دهد [۴].

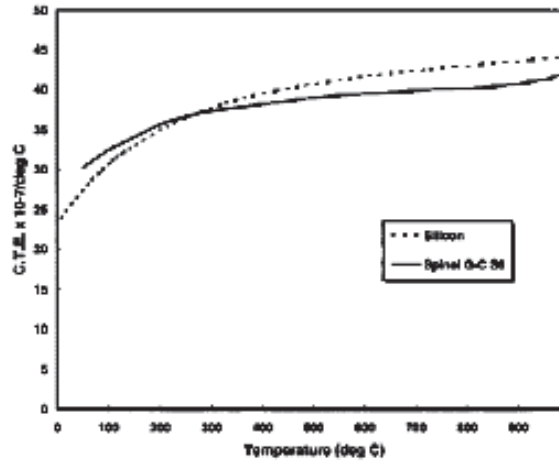


شکل ۴- منحنی عبور نور برای لامپ تنگستن و شیشه-سرامیک β -کوارتز [۴]

۲-۴- شیشه-سرامیک‌های الکتریکی

۲-۴-۱- مواد زیرلایه و LCD

موادی که به عنوان زیرلایه و نمایشگرهای کریستال مایع به کار می‌روند باید پایداری حرارتی بالایی داشته همچنین از خواص مکانیکی مناسبی برخوردار باشند. علاوه بر این مهم‌ترین پارامتر رفتار انبساط حرارتی آنها است. این مواد باید ضریب انبساط حرارتی مشابه با سیلیکون داشته باشند تا برای کاربرد به عنوان زیرلایه در ساخت نیمه‌هادی‌ها و مدارهای الکترونیک مناسب باشند. مهم‌ترین شیشه-سرامیک‌هایی که به عنوان زیرلایه استفاده می‌شوند شیشه-سرامیک‌های شفاف اسپینل می‌باشند. شکل ۵ نمودار انبساط حرارتی را در محدوده دمایی $0-1000^\circ\text{C}$ برای سیلیکون و شیشه-سرامیک اسپینل نشان می‌دهد.



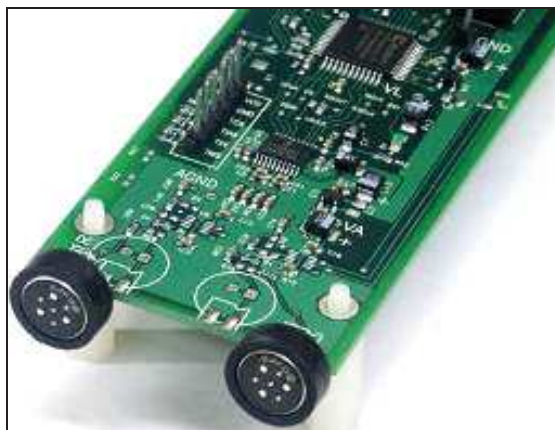
شکل ۵- رفتار انبساط حرارتی در سیلیکون و شیشه- سرامیک اسپینل شفاف [۴]

اسپینل ساختار کریستالی مکعبی با فرمول شیمیایی عمومی AB_2O_4 دارد. A آرایش چهار وجهی داشته مانند فلزات دو ظرفیتی Zn, Mg, Fe, Mn، و B آرایش هشت وجهی مانند فلزات سه ظرفیتی از جمله Al, Fe و Cr دارد. شیشه- سرامیک‌های شفاف در محدوده ترکیبی گانیت ($ZnAl_2O_4$) تا اسپینل ($MgAl_2O_4$) را می‌توان از شیشه‌هایی با سیستم Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - ZnO و عوامل جوانه‌زای ZrO_2 یا TiO_2 تهیه نمود. در این شیشه- سرامیک‌ها جوانه‌زنی از طریق جدایش فازی خیلی ریز و یکدست به نواحی غنی از SiO_2 و TiO_2/Al_2O_3 پیشرفت می‌کند. استفاده از TiO_2 یا مخلوطی از TiO_2 و ZrO_2 به عنوان عامل جوانه‌زا به جای اینکه تماماً از ZrO_2 استفاده شود باعث کاهش دمای ذوب شیشه‌های اولیه می‌شود. از طرف دیگر برای شیشه‌های که مقدار زیادی MgO دارند TiO_2 مؤثرتر از ZrO_2 عمل می‌کند. اگرچه ZrO_2 تراگونال رسوب کرده و به عنوان مکان جوانه زنی برای کریستال‌های اسپینل عمل می‌کنند، اما در شیشه سرامیک‌های اسپینل شامل TiO_2 هیچ اثری از فاز تیتانات کریستالی مشاهده نمی‌شود. در این شیشه سرامیک‌ها جوانه زنی از طریق جدایش فازی خیلی ریز و یکدست به نواحی غنی از SiO_2 و TiO_2/Al_2O_3 پیشرفت می‌کند، سپس کریستال‌های کروی شکل اسپینل با اندازه ۵۰-۱۰ نانومتر درون این نواحی کریستاله می‌شوند. TiO_2 همچنین به عنوان یک جزء مکمل در ساختار اسپینل عمل می‌کند. یون‌های Ti^{4+} می‌توانند وارد مکانهای اکتاهدرال (B) در ساختار اسپینل شوند.

شیشه- سرامیک‌های اسپینل اغلب پایداری حرارتی خیلی خوبی دارند. دمای نقطه کرنش در این شیشه- سرامیک‌ها خیلی بالاتر از شیشه‌های مادرشان است، زیرا در طی کریستالیزاسیون، گداز‌آورهای موجود در ترکیب، زمینه شیشه‌ای را ترک کرده و وارد فاز کریستالی می‌شوند بنابراین فاز زمینه غنی از سیلیس خواهد شد. این شیشه سیلیسی دمای کاربرد بالا (معمولاً $>900^\circ C$) و پایداری شیمیایی بسیار خوبی دارد [۴].

اغلب از سیلیکای آمورف (Fused Silica) به عنوان زیرلایه استفاده می‌شود اما قیمت تولید بالا، محدودیت ابعاد و تفاوت در رفتار انبساط حرارتی آن با سیلیکون استفاده از آن را محدود می‌سازد. در صورتی که اگر از TGCها به عنوان زیرلایه استفاده شود علاوه بر کاهش هزینه‌های تولید، بازده و درصد اطمینان نیز افزایش می‌یابد [۱۱].

کریستال‌های اسپینل $MgAl_2O_4$ ، $MgGa_2O_4$ و $LiGa_5O_8$ جز کریستال‌های دی‌الکتریک نیز بشمار می‌روند و رفتار اپتیک غیرخطی دارند. افزودن اکسید فلزات واسطه مانند Co^{2+} ، Cr^{2+} و Ni^{2+} و خاک‌های کمیاب به این شیشه‌ها منجر به تولید شیشه- سرامیک‌های شفاف می‌شود که در ناحیه IR باندهای جذب و نشر قوی داشته و برای کاربرد در لیزرهای فروسرخ نزدیک (NIR) بسیار مناسب هستند. این مواد به دلیل ویژگی‌های غیرخطی و اپتیکی مناسب در لیزرهای حالت جامد، سنسورهای شیمیایی، جراحی‌های پزشکی و حافظه‌های مغناطیسی استفاده می‌شوند. تشدید ویژگی لومینسنس در شیشه- سرامیک نسبت به شیشه اولیه، دلیل بر قرار گرفتن یون‌های فلزات انتقالی در موقعیت هشت وجهی کریستال اسپینل می‌باشد [۱۲ و ۱۳].



شکل ۶- زیرلایه‌های الکتریکی

۴-۲-۲- مواد فروالکترونیک و دی‌الکترونیک

امروزه در صنایع الکترونیک و الکترواپتیک به طور عمده از شیشه-سرامیک‌هایی که حاوی کریستال‌های دی‌الکترونیک و فروالکترونیک هستند استفاده می‌گردد. شیشه-سرامیک‌ها به دلیل قیمت کم و سرعت بالای تولید، امکان فراهم کردن ترکیبی از خواص در کنار هم و کنترل دقیق خواص نسبت به تک کریستال‌ها برتری دارند.

یکی از پارامترهای مهم در کاربردهای الکتریکی، شاخص الکترواپتیک یا ضریب اپتیک غیرخطی است که با پدیده الکترواپتیک Kerr نشان داده می‌شود. پدیده Kerr عبارتست از تغییر ضریب شکست ماده تحت اعمال میدان الکتریکی. در بهترین شیشه‌ها مقدار ضریب Kerr حدود 10^{-14} M/V^2 می‌باشد. کریستالیزاسیون در شیشه می‌تواند باعث افزایش ضریب Kerr شود و آنرا به طور متوسط تا 10^{-12} M/V^2 افزایش دهد. تحقیقات ثابت کرده‌اند که ضریب Kerr به میزان فاز کریستالی بستگی داشته و با بالا رفتن درصد حجمی فاز کریستالی افزایش می‌یابد. شیشه‌های حاوی کریستال‌های الکترواپتیک مانند LiNbO_3 بالاترین ضریب Kerr را در بین شیشه‌سرامیک‌ها دارند [۱۴].

کریستال‌های گروه ABO_3 مانند $(\text{Li}, \text{K}, \text{Na}) \text{NbO}_3$ [۱۵ و ۱۶]، BaTiO_3 ، LiTaO_3 [۱۷] و ... مواد فروالکترونیک هستند که می‌توانند در شیشه‌های اکسیدی (سیلیسی، ژرماناتی و ...) کریستاله شوند. این TGCها به دلیل ضریب اپتیک غیرخطی بالا و شفافیت زیاد در نواحی مرئی و فروسرخ در پیزوالکترونیک‌ها، سیستم‌های هدایت هواپیما و موج‌بر در رسانه‌ها به کار می‌روند [۱۶]. خواص الکتریکی شیشه-سرامیک نه تنها به نوع فاز کریستالی، بلکه به روش کریستالیزاسیون، اندازه کریستال‌ها و شرایط ساخت قطعه نیز بستگی دارد [۱۴].

شیشه‌سرامیک‌های نایوبیم از جمله مهم‌ترین مواد مناسب برای کاربردهای الکتریکی و نوری می‌باشند که می‌توان آنها را از شیشه‌ها سیلیکاتی، ژرماناتی و سیلیکاتی - ژرماناتی تولید کرد. اکسید نایوبیم Nb_2O_5 می‌تواند عدد همسایگی ۴ و ۶ داشته باشد و در شیشه‌ها هم به عنوان اکسید دگرگون ساز و هم اکسید شبکه ساز نقش بازی کند. Nb_2O_5 ساختار سه بعدی از هشت وجهی‌های NbO_6 متصل به چهار وجهی‌های SiO_4 و GeO_4 تشکیل داده و توانایی شیشه سازی را بالا می‌برد. امروزه تحقیقات بسیاری روی سیستم‌هایی که حاوی کریستال‌های نایوبات هستند صورت می‌گیرد [۱۵].

۴-۳- شیشه-سرامیک‌های اپتیک

فوتونیک عبارتست از تکنولوژی انتقال اطلاعات توسط نور. موادی که رفتار اپتیک غیرخطی دارند اساس این تکنولوژی جدید را تشکیل می‌دهند.

کاربردهای فوتونیک عبارتند از:

الف) نشر لیزر (Laser Emission)

ب) مبدل فرکانس (Frequency up-conversion)

ج) تقویت کننده امواج (Amplification)

الف) نشر لیزر

لیزر منبعی برای تولید تابش‌های تک‌رنگ، همگرا و هم‌جهت می‌باشد. لیزرها قابلیت تولید پرتوهای پرنرژی در تمام نواحی الکترومغناطیس را دارند. مکانیزم کار لیزر براساس فرآیند تابش از طریق نشر برانگیخته می‌باشد. در هر فرآیند نشر، سه یا چهار سطح انرژی شرکت می‌کنند. سطوح انرژی شرکت کننده به یون‌های فلزات واسطه یا عناصر خاکی کمیاب (Earth Rare Elements:REE) تعلق دارند [۱۸].

از مشکلات عمده در لیزرها انتقالات غیر تابشی هستند که منجر به پراکندگی انرژی می‌شوند. هنگامی که الکترونی برانگیخته می‌شود و به سطوح بالاتر از حالت پایه خود می‌رود، مقداری انرژی جذب می‌کند. حالت ثانویه حالتی ناپایدار است و الکترون تمایل دارد که به حالت پایه خود برگردد. الکترون می‌تواند اختلاف انرژی بین سطوح اولیه و ثانویه را به چند صورت آزاد کند. در کار با لیزر مطلوب است که این انرژی به صورت پرتویی با طول موج خاص تابش شود اما ممکن است الکترون در اثر برخورد با فونون‌ها و اتم‌های دیگر انرژی خود را از دست بدهد، و بنابراین انتقالات غیرتابشی اتفاق می‌افتند. هرچقدر مقدار انرژی ارتعاشی برای زمینه‌ای که اطراف یون‌های ایتیکی را فراگرفته است بیشتر باشد احتمال اتفاق افتادن این انتقالات غیرتابشی نیز افزایش می‌یابد. مقدار انرژی ارتعاشی برای شیشه‌های گوناگون در جدول ۲ آورده شده است. حضور گروه‌های OH در شیشه زمینه نیز احتمال انتقالات غیرتابشی را افزایش می‌دهد [۱۹].

جدول ۲- مقدار ماکزیمم انرژی ارتعاشی در شیشه‌های غیر آلی [۱۹]

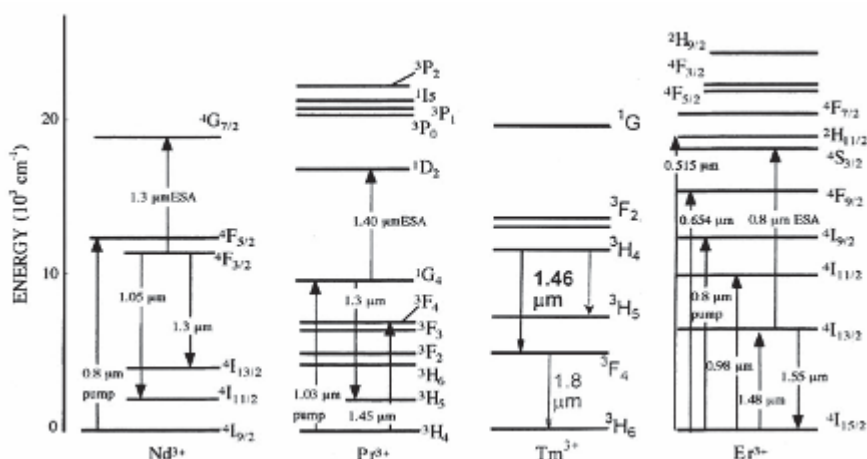
شیشه	$h\nu$ (cm ⁻¹)
سیلیکاتی	۱۰۰۰-۱۱۰۰
ژرماناتی	۸۰۰-۹۷۵
تلوریتی	۶۰۰-۸۵۰
فلورایدی	۵۰۰-۶۰۰
کالکوژنید	۲۰۰-۳۰۰
LaBr ₃	۱۷۵

ب) مبدل فرکانس

امروزه در بسیاری از وسایل ایتیکی از لیزرهای فروسرخ به‌عنوان منبع تابش استفاده می‌شود. سپس این تابش‌های IR توسط مواد لومینسنسی که مبدل فرکانس هستند به تابش‌های مرئی تبدیل می‌شوند. درحقیقت این گروه از مواد فوتون‌های کم‌انرژی در ناحیه فروسرخ را جذب کرده و فوتون‌های با انرژی بیشتر در ناحیه مرئی گسیل می‌کنند. در این‌گونه کاربردها، شیشه میزبان می‌باید ضریب جذب پایین، انرژی ارتعاشی کم، حد حلالیت بالا برای عناصر خاکی کمیاب و ضریب شکست بالایی داشته باشد. معمولاً از شیشه‌ها و کریستال‌های فلوراید دوپ شده با یون اربیم (Er³⁺) برای کاربرد تبدیل فرکانس استفاده می‌شود. تاکنون گزارشی از کاربرد شیشه‌های اکسیدی مرسوم برای این نوع کاربردها ارائه نشده است. دلیل این پدیده می‌تواند مربوط به زیاد بودن مقدار انرژی ارتعاشی در این شیشه‌ها و بنابراین احتمال زیاد روی دادن انتقالات غیرتابشی باشد [۱۹].

ج) تقویت کننده امواج

در رسانه‌ها و سیستم‌های ارتباطی به طور عمده از الیاف دوپ شده با عناصر خاکی کمیاب به عنوان هادی موج استفاده می‌شود. نقش این الیاف تقویت سیگنال‌های ضعیف با طول موج ۱/۳ μm و ۱/۵ می‌باشد. خروجی این وسایل، سیگنالی با همان طول موج سیگنال ورودی است ولی با شدت زیاد و نویز کم. به طور عمده پنج یون از میان عناصر خاکی کمیاب برای کاربرد به عنوان تقویت کننده امواج مورد استفاده قرار می‌گیرند که عبارتند از: Er³⁺, Tm³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺ و Dy³⁺ [۱۹]. شکل ۷ سطوح انرژی الکترونی را در این یون‌ها نشان می‌دهد.



شکل ۷- سطوح انرژی الکترونی در تعدادی از عناصر خاکی کمیاب [۱۹]

انواع سیستم‌های شیشه-سرامیک شفاف که کاربرد اپتیکی دارند عبارتند از: شیشه-سرامیک‌های اکسی‌فلوراید [۱۹، ۲۰ و ۲۱]، شیشه-سرامیک‌های مولایتی [۲۲ و ۲۴]، شیشه-سرامیک‌های کالکوژنید [۲۳]، شیشه-سرامیک‌های ژرماناتی [۲۴]، شیشه-سرامیک‌های لیتیم‌آلومینوسیلیکاتی [۲۵]، شیشه-سرامیک‌های کوردیریت [۲۶]، شیشه-سرامیک‌های بوراتی [۲۷]، شیشه-سرامیک‌های فسفاتی [۲۸] و شیشه-سرامیک‌های میکا [۲۹ و ۳۰].

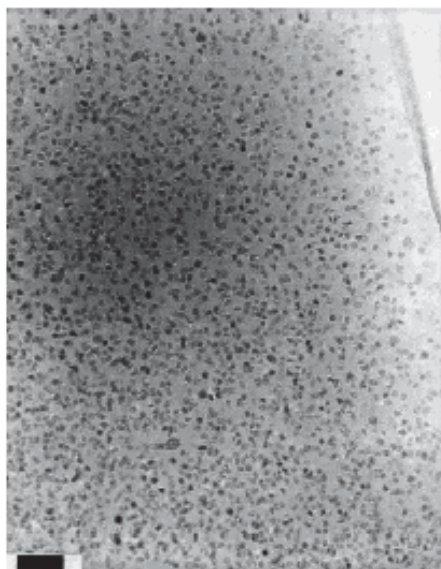
۴-۳-۱- شیشه-سرامیک‌های اکسی‌فلوراید

شیشه‌ها می‌توانند در سیستم‌های لیزر نقش متفاوتی را ایفا کنند برای مثال میزبانی برای یون‌های اپتیکی باشند. در این میان شیشه‌ها و کریستال‌های فلوراید به دلیل شفافیت بالا از ناحیه فرابنفش تا فرورسوخ نزدیک، حد حلالیت بسیار زیاد برای عناصر خاکی کمیاب و انرژی‌های ارتعاشی کم، انتخاب مناسبی برای مواد میزبان لیزر می‌باشند. اما شیشه‌های فلورایدی خواص فیزیکی (مکانیکی، شیمیایی و حرارتی) ضعیفی داشته و بنابراین تولید و ساخت آنها مشکلات زیادی به همراه دارد [۱۹]. شیشه‌های اکسیدی از نظر پایداری مکانیکی و شیمیایی و همچنین سهولت روش‌های تولید نسبت به فلوراید‌ها ارجحیت دارند. اما خصوصیتی که کاربرد این شیشه‌ها را به‌عنوان مواد لیزر محدود می‌کند، شفافیت محدود (۳۰۰-۳۰۰۰ نانومتر) و حد حلالیت کم آنها برای یون‌های اپتیکی است.

از همان ابتدا محققان به دنبال ترکیب خواص شیشه‌های فلورایدی و اکسیدی بوده‌اند. اولین بار در سال ۱۹۷۵، Auzel و همکارانش [۲۰] گروهی از مواد با درصد پایینی از کریستال را گزارش کردند که برای تبدیل فرکانس در ناحیه IR به کار می‌رفتند. ایشان اکسیدهای شیشه‌ساز معمول مانند SiO_2 ، GeO_2 و P_2O_5 را با اکسیدهای خاکی کمیاب و PbF_2 مخلوط کرده و توانستند موادی با لومینسنس قوی بدست آورد. شیشه-سرامیک‌های حاصل دارای کریستال‌هایی با اندازه بزرگتر از ۱۰ میکرون بوده و بنابراین شفاف نبودند.

بعد از او در سال ۱۹۹۳، Ohwaki و Wang [۲۱] برای اولین بار شیشه-سرامیک‌های اکسی‌فلوراید شفاف را تولید نمودند. شیشه-سرامیک بدست آمده شامل کریستال‌های مکعبی شکل فلوراید توزیع شده در یک شیشه آلومینوسیلیکات بود. نتایج پراش اشعه ایکس حضور نانوکریستال‌های ۲۰ نانومتری فلوراید سرب کادمیم $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ دوپ شده با Er^{3+} و Yb^{3+} را نشان می‌دادند. شدت نشر اندازه‌گیری شده از شیشه-سرامیک تقریباً ۱۰-۲ برابر شیشه فلوراید آلومینوسیلیکات بود. این شیشه-سرامیک‌ها برای کاربرد در وسایل لیزر آبی-سبز و تقویت کننده امواج ۱/۳ میکرون مناسب هستند. اگرچه مواد تهیه شده خواص اپتیکی مطلوبی دارند اما به دلیل ساختار مکعبی شکل کریستال‌ها، درصد جانشینی عناصر سه ظرفیتی خاکی کمیاب در آنها محدود می‌باشد. از سویی دیگر در فرمول این مواد کادمیم وجود دارد و بنابراین تولید آنها در مقیاس بزرگ مطلوب نیست.

ساخت و بررسی خواص شیشه-سرامیک‌های اکسی‌فلوراید شامل کریستال‌های مختلف مانند PbF_2 [۳۱]، LaF_3 [۳۲]، NaYF_4 [۳۳] و ...، دوپ شده با عناصر خاکی کمیاب موضوع تحقیق بسیاری از پژوهشگران در زمینه شیشه-سرامیک‌های اپتیکی می‌باشد.



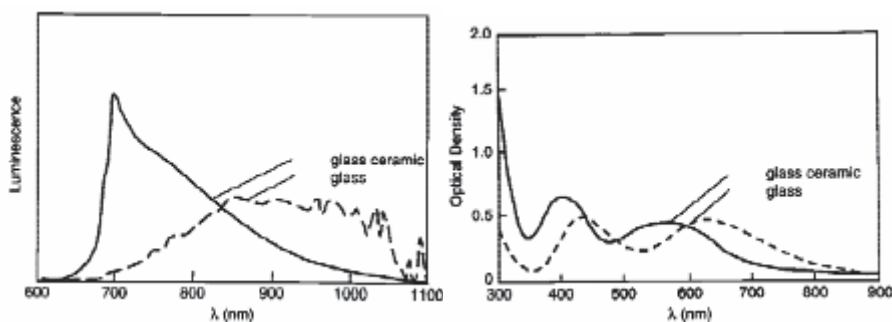
شکل ۸- تصویر TEM از شیشه-سرامیک LaF_3 شفاف با بزرگنمایی ۰/۱ میکرون [۴]

۴-۳-۲- شیشه-سرامیک‌های مولایتی

شیشه-سرامیک‌های مولایتی شفاف را می‌توان از سیستم‌های دو تایی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ تهیه نمود. شیشه‌های $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ با بیشتر از ۱۰ درصد مولی Al_2O_3 ، در طی سرد کردن بطور خود به خود به دو فاز آمورف جدایش می‌کنند. سپس مولایت در نواحی غنی از Al_2O_3 کریستاله می‌شود. افزودن اجزایی مانند BaO ، ZnO ، MgO ، B_2O_3 و قلیایی‌ها، پارامتر ذوب این شیشه‌های دیرگداز را بهبود می‌بخشد. همچنین مانع جدایش فازی خود به خودی در این شیشه‌ها گشته، باعث می‌شود شیشه‌های پایدار بدست آیند که در طی عملیات حرارتی بعدی در آنها جدایش فازی کنترل شده اتفاق بیافتد. در طی حرارت‌دهی، قطرات غنی از Al_2O_3 در داخل زمینه شیشه سیلیسی جدایش می‌کنند. سپس به روشی کنترل شده مولایت‌های کرووی شکل ریز داخل این قطرات کریستاله شده و در نهایت شیشه-سرامیکی شفاف با نانوکریستال‌های مولایت بدست می‌آید [۴].

یون Cr^{3+} از جمله یون‌های لومینسنت مهم می‌باشد که در کاربردهای لیزر و سلول‌های خورشیدی بسیار استفاده می‌شود. تحقیقات بسیاری بر روی شیشه-سرامیک‌های دوپ شده با کروم انجام می‌شود زیرا این یون امواج ناحیه مرئی را به خوبی جذب کرده و در ناحیه فروسرخ فلورسانس دارد. همچنین بازده کوانتومی این یون در شیشه-سرامیک‌ها نسبت به شیشه‌های اولیه بسیار بیشتر است (بازده کوانتوم، Quantum Efficiency، عبارتست از نسبت تعداد فوتون‌های نشر شده به وسیله یون‌های کروم به تعداد فوتون‌های جذب شده توسط این یون‌ها).

از بین این گروه از مواد، شیشه-سرامیک‌های مولایتی دوپ شده با کروم بدلیل شفافیت خوب، جذب وسیع در ناحیه مرئی، نشر گسترده در ناحیه فروسرخ و بازده کوانتومی بالا بسیار مورد توجه هستند. این خصوصیات به این دلیل است که ساختار کریستالی مولایت محیط مناسبی برای یون‌های Cr^{3+} فراهم می‌کند. این یون‌ها جانشین یون‌های Al^{3+} واقع در موقعیت هشت وجهی در ساختار مولایت می‌شوند. علاوه بر این چون شیشه-سرامیک‌های مولایتی خود جوانه‌زا بوده و نیازی به عوامل جوانه‌زا ندارند بازده کوانتومی در آنها بسیار بالاتر است. از سویی دیگر این شیشه-سرامیک‌ها قابلیت ساخت به صورت ورقه‌ای شکل را دارند که برای کاربرد در جمع‌کننده‌های خورشیدی مورد نیاز است [۴]. شکل ۹ تفاوت در جذب و نشر نمونه‌های شیشه و شیشه-سرامیک مولایت را نشان می‌دهد. شیشه-سرامیک نسبت به شیشه شفافیت بهتری دارد بویژه در ناحیه فروسرخ نزدیک (از محدوده طول موج ۷۰۰-۹۰۰ نانومتر). همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود شیشه-سرامیک در محدوده وسیعی از طول موج نشر دارد. اگرچه شیشه‌ها در ناحیه فروسرخ نشر بیشتری دارند اما شیشه-سرامیک‌ها مناسب‌ترند چون همپوشانی بسیار کمی بین طیف جذب و نشر آنها وجود دارد.



شکل ۹- نمودار جذب (دانسیته اپتیکی) و نشر (لومینسنس) از شیشه و شیشه-سرامیک مولایتی به عنوان تابعی از طول موج [۴]

۴-۳-۳- شیشه-سرامیک‌های کالکوژنید

شیشه‌های حاوی عناصر گروه پنجم جدول تناوبی عناصر، بویژه آرسنیک و آنتیموان، در ترکیب با عناصر گروه ششم جدول مانند گوگرد، سلنیم و تلوریم، شیشه‌های کالکوژنید نامیده می‌شوند و در سال‌های اخیر کاربرد بسیاری یافته‌اند. توجه زیاد به این شیشه‌ها عمدتاً بدلیل رفتار نیمه هادی (سویچینگ) آنها و همچنین بدلیل خواص هدایت نوری و استعداد گذردهی امواج فرسرخ می‌باشد. از خاصیت هدایت نوری در دستگاه‌های زیراکس (فتوکپی) استفاده می‌شود. همچنین در سال‌های اخیر تشخیص داده شده است که این گونه از شیشه‌ها با وجود اینکه در نور معمولی به رنگ خاکستری سیاه دیده شده و کدر هستند، اما در نزدیکی‌های طول موج‌های IR آغاز به عبور نور می‌کنند و این عمل تا طول موج‌های بلند (تا حد ۱۸ تا ۲۰ میکرون) ادامه می‌یابد. این ویژگی کاربرد شیشه‌های فوق را برای عبور نورهای مربوط به لیزر CO₂ (۱۰/۶ میکرون) مطرح می‌سازد که در جراحی از آن استفاده می‌شود. شیشه‌های کالکوژنید نسبت به شیشه‌های هالایدی (که خواص نسبتاً مشابهی دارند) در برابر اثر خوردگی آب مقاوم‌تر هستند، در نتیجه این گونه شیشه‌ها برای ساخت حسگرهای ناحیه میانی IR مناسب‌تر می‌باشند [۲۳].

محدوده کار اجزای دوربین‌های حرارتی در طول موج ۸-۱۲ میکرون قرار دارد. این قطعات معمولاً از جنس ژرمانیم تک کریستال هستند که به روش تولید الماس تک کریستال تهیه می‌شوند. بنابراین قیمت تولید آنها بسیار بالاست. شیشه‌های کالکوژنید با پایه ژرمانیم-آرسنیک (یا آنتیموان) و سلنیم به عنوان مواد بسیار مناسب برای کاربردهای فرسرخ هستند. مزایای این شیشه‌ها نسبت به ژرمانیم عبارت از قیمت کمتر و امکان تولید قطعات پیچیده به روش قالب‌گیری است. اما این مواد نقاط ضعفی هم دارند از جمله مقاومت کم در برابر رشد ترک و شوک‌پذیری کم در برابر تغییرات دمایی. از آنجایی که کریستاله شدن سبب بهبود خواص شیشه‌ها می‌گردد، امروزه از شیشه-سرامیک‌های شفاف کالکوژنید بطور گسترده در کاربردهای اپتیکی استفاده می‌شود. این شیشه-سرامیک‌ها همچنین بدلیل رفتار اپتیک غیر خطی شفافیت زیاد یکی از مواد مهمی هستند که در زمینه فوتوالکتریک بکار می‌روند [۲۳].

۴-۳-۴- شیشه-سرامیک‌های ژرماناتی

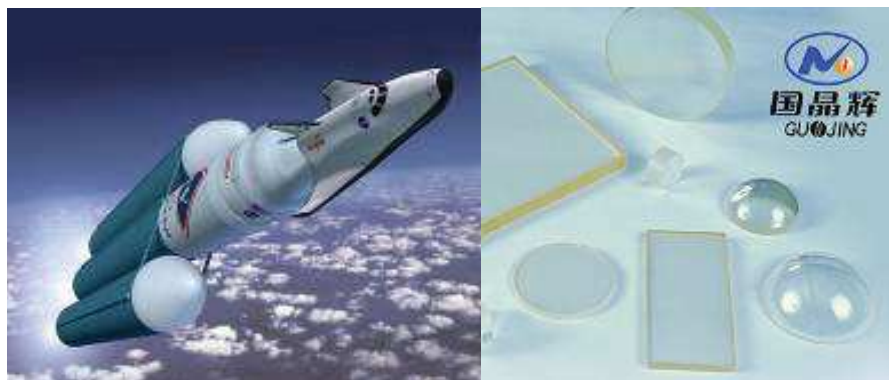
شیشه‌ها و شیشه-سرامیک‌های ژرماناتی نسبت به شیشه‌های سیلیکاتی، بوراتی و فسفاتی انرژی ارتعاشی کمتری داشته و بنابراین بازده کوانتومی لومینسنس در آنها بالاتر خواهد بود. این شیشه-سرامیک‌ها میزبان خوبی برای یون‌های فلزات واسطه و عناصر خاکی کمیاب می‌باشند [۲۴].

در هواپیماها و وسایل پرواز، سنسورهای مختلفی وجود دارند که در ناحیه طول موج مرئی و فرسرخ عمل می‌کنند. این سنسورها به پنجره‌هایی نیازمندند تا از آنها در شرایط سخت کاری محافظت کنند. موادی که به عنوان پنجره بکار می‌روند بایستی مقاوم به شوک حرارتی باشند. قدرت تحمل دماهای بالا، مقاومت در برابر برخورد قطرات باران، ماسه و ذرات سخت دیگری که در جو وجود دارد و پایداری شیمیایی مناسب از جمله شرایط دیگری است که این مواد باید دارا باشند. این خصوصیات به خواص مکانیکی (سختی، مدول الاستیک، استحکام و تافنس شکست) و خواص حرارتی (ضریب انبساط و هدایت حرارتی) مواد مربوط است.

امروزه از شیشه‌های با سیستم BaO-Ga₂O₃-GeO₂ (BGG) به عنوان پنجره وسایل پرواز استفاده می‌شود زیرا ساخت پنجره‌های بزرگ (تا قطر ۱۸ اینچ) و اشکال پیچیده از جنس شیشه امکان‌پذیر است. این شیشه‌ها مناسبند اما استحکام و مدول الاستیک

آنها کم می‌باشد که می‌توانند توسط تبلور بهبود یابند. از طریق عملیات حرارتی شیشه‌هایی با ترکیب $20\text{BaO}-10\text{Ga}_2\text{O}_3-70\text{GeO}_2$ می‌توان شیشه-سرامیک‌هایی با کریستال‌های BaGe_4O_9 و $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ بدست آورد که در محدوده ۳-۵ میکرون شفاف هستند. کریستاله شدن شیشه سبب افزایش ۴۰٪ سختی، ۶۵٪ مدول الاستیک، ۱۱۶٪ استحکام و ۱۳۴٪ تافنس شکست نسبت به شیشه مبنا می‌گردد [۳۴].

مواد شفاف و IR که معمولاً برای ساخت دماغه و پنجره‌های وسایل پرواز بکار می‌روند عبارتند از تک بلور آلومینا (Sapphire)، ALON، اسپینل، سولفید روی (ZnS) و شیشه‌های ژرماناتی (شکل ۱۰). اما هرچه سرعت پرواز بیشتر می‌شود شرایط کاری نیز سخت‌تر خواهد شد. این مواد خواص مناسبی دارند اما مقاومت به شوک حرارتی آنها بدلیل ضریب انبساط حرارتی نسبتاً بزرگشان ($>5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) محدود است. در پروازهای با سرعت بالا، پنجره در معرض تغییرات گرمایی سریع قرار می‌گیرد. تفاوت در انبساط حرارتی بین قسمت‌های گرم‌تر و سردتر پنجره می‌تواند سبب تولید تنش‌های داخلی نسبتاً بزرگ و شکست این مواد گردد. در سال‌های شیشه-سرامیک‌های جدیدی با ضریب انبساط حرارتی صفر (Near-Zero Thermal Expansion=NZTE) ساخته شده‌اند که شوک‌پذیری آنها عالی است. این مواد در ناحیه فروسرخ شفاف بوده و برای ساخت پنجره و دماغه وسایل پرواز با سرعت بالا گزینه بسیار مناسبی می‌باشند. فاز زمینه، شیشه باریم گالوژرمانات (BGG) است که پایداری شیمیایی خوب، شفافیت عالی در نواحی مرئی و فروسرخ و دمای شیشه‌ای شدن بالا ($T_g > 600^\circ\text{C}$) دارد. ضریب انبساط حرارتی این شیشه مثبت است. فاز کریستالی شامل نانو کریستال‌های زیرکونیم تنگستات (ZrW_2O_8) با اندازه کنترل شده ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. این فاز در محدوده دمایی ۲۷۲- تا ۷۷۷ درجه سانتی‌گراد، ضریب انبساط حرارتی منفی دارد. در نتیجه میزان انبساط حرارتی در این شیشه-سرامیک تقریباً صفر خواهد بود [۳۵].



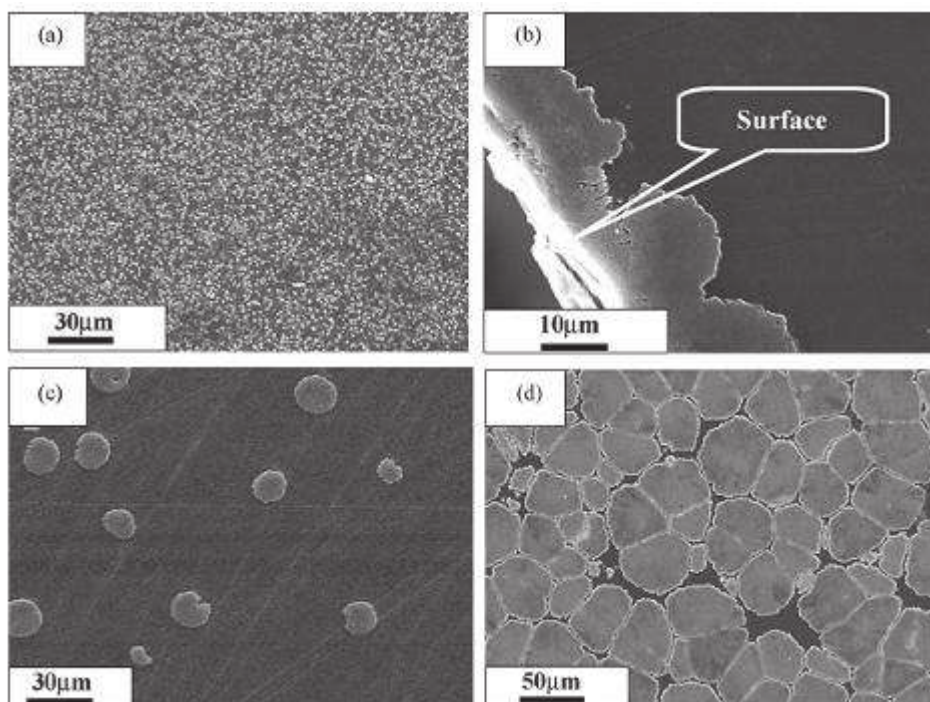
شکل ۱۰- کاربردهایی از شیشه و شیشه-سرامیک ژرماناتی در صنعت هوافضا [۳۴]

۴-۳-۵- شیشه-سرامیک‌های میکا

در میان شیشه-سرامیک‌های میکا، تنها شیشه-سرامیک تجاری DICOR به عنوان یک شیشه-سرامیک نیمه‌شفاف (Translucent) شناخته شده بود. این شیشه-سرامیک شامل کریستال‌های میکا از نوع تتراسیلیسی با فرمول شیمیایی $\text{K}_{1-x}\text{Mg}_{2.5+x/2}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ است. به دلیل قابلیت ماشینکاری، استحکام مکانیکی بالا و پایداری شیمیایی بسیار خوب، از این قطعات در کاربردهای دندانپزشکی استفاده می‌شود. سرامیک‌های میکا به دلیل ساختار لایه‌ای و داشتن کاتیون‌های بین لایه‌ای، پتانسیل این را دارند که به عنوان رساناهای یونی به کار روند. هدایت یونی در این مواد در اثر کاتیون‌های بین لایه‌ای به وجود می‌آید، مشابه با مکانیزم هدایت در β -آلومینا که یک رسانای یونی شناخته شده می‌باشد [۳۶].

شیشه-سرامیک کلسیم-میکا از میان شیشه-سرامیک‌های قلیایی خاکی، بالاترین پایداری شیشه را در هنگام ذوب‌گیری دارد. بنابراین می‌توان به آسانی قطعات بالک این نوع شیشه‌ها را در ابعاد بزرگ به روش ذوب تولید نمود. مکانیزم جوانه‌زنی در این سیستم کریستالیزاسیون سطحی می‌باشد. وقتی کریستالیزاسیون در سطح رخ می‌دهد شفافیت به طور کامل از بین می‌رود. Taruta گزارش کرده است که با کاهش درصد SiO_2 ، افزایش Al_2O_3 و CaO ، همچنین جایگزینی مقدار کمی K_2O به جای CaO جدایش فازی در سیستم اتفاق می‌افتد. در اثر جدایش فازی، نه تنها میکا از سطح بلکه در حجم هم شروع به کریستاله شدن

می‌کند (شکل ۱۱). در اثر این تغییرات در ترکیب شیشه اولیه دمای کریستالیزاسیون نیز کاهش می‌یابد، بنابراین می‌توان شیشه-سرامیک شفاف بدست آورد [۳۷].

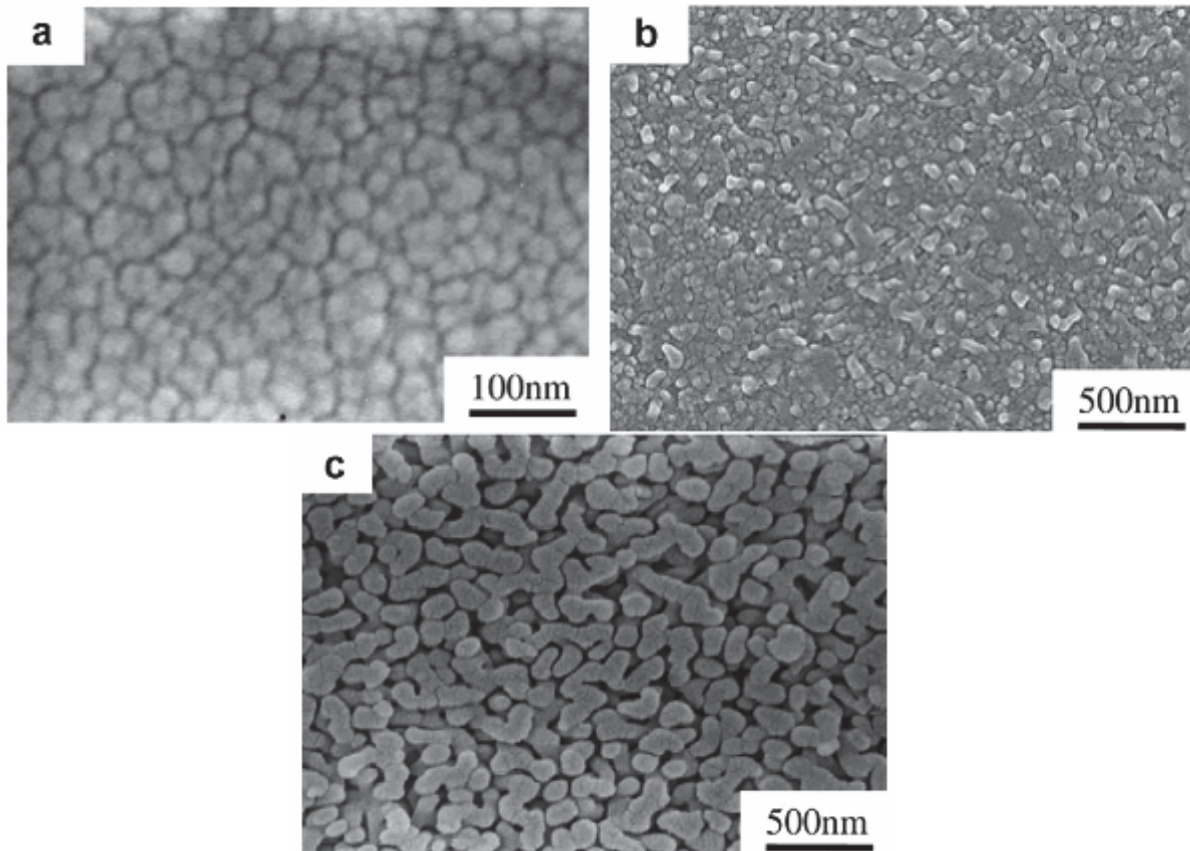


شکل ۱۱- تصاویر SEM از شیشه-سرامیک با ترکیب شیمیایی $K_{0.01}Ca_{.595}Mg_3Al_{1.2}Si_{2.8}O_{10}F_2$ (a) جدایش فازی در شیشه، (b) سطح و (c) حجم نمونه عملیات حرارتی شده در $740^\circ C$ ، ۲h (d) حجم نمونه عملیات حرارتی شده در $780^\circ C$ ، ۲h [۳۷]

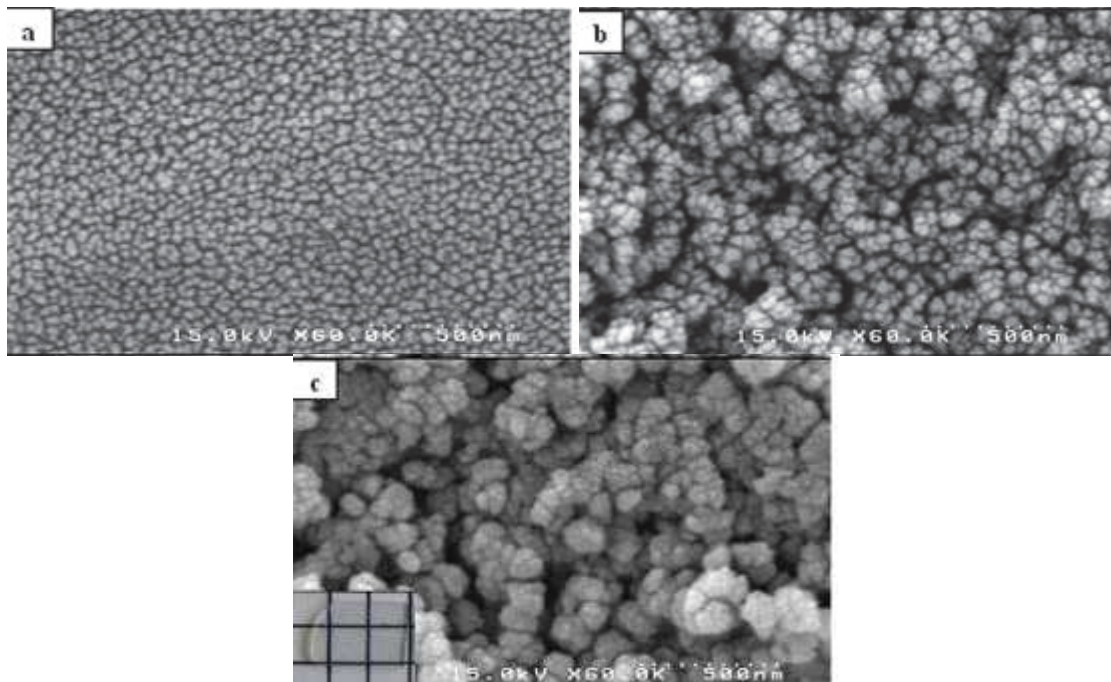
شیشه-سرامیک‌های لیتیم-میکا گروه دیگری از شیشه-سرامیک‌های میکا می‌باشند با این تفاوت که در ساختار آن یون‌های Li^+ در مکان کاتیون بین لایه‌ای قرار دارد. تهیه این دسته از میکاها سخت می‌باشد به این دلیل که پذیرش عدد کئوردیناسیون ۱۲ برای یون‌های کوچک لیتیم بسیار مشکل است و بنابراین گزارشات بسیار کمی در مورد این دسته از میکاها وجود دارد. البته تهیه میکای تتراسیلیسی با کاتیون بین لایه‌ای Li^+ ، تانیولیت (Taeniolite) از نوع لیتیم $LiMg_2LiSi_4O_{10}F_2$ و لیتیم-فلوگوپیت $LiMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ مطالعه شده است [۳۸]. گروه دیگری از محققین نیز شیشه-سرامیک‌هایی که کریستال اصلی در آنها فلوئورمیکا است و لیتیم در مکان‌های هشت وجهی قرار دارد را بررسی کرده‌اند [۳۹ و ۴۰]. اما شیشه-سرامیکی که کریستال‌های اصلی آن لیتیم-میکا باشد اولین بار توسط Taruta در سال ۲۰۰۶ تهیه شد [۳۸]. Taruta و همکارانش امکان تهیه شیشه-سرامیک شفاف شامل کریستال‌های لیتیم-میکا در محدوده ترکیب شیمیایی $Li_{1+x}Mg_3AlSi_3(1+x)O_{10+6.5x}F_2$ ($x=0-1.2$) را بررسی نمودند. این پژوهشگر گزارش کرده است که در $x=0$ که ترکیب شیمیایی شیشه پایه معادل با ترکیب استوکیومتری لیتیم-فلوئوروفلوگوپیت می‌باشد، هیچ میکایی در فاز زمینه رسوب نمی‌کند. اما با افزایش درصد SiO_2 و Li_2O در ترکیب اولیه، فاز کریستالی لیتیم-میکا در نمونه‌ها رسوب می‌کند. در مقادیر $x=0/5$ و $x=0/65$ ، جدایش فازی رخ داده در شیشه از نوع جوانه‌زنی و رشد می‌باشد و شیشه ریخته‌گری شده کاملاً شفاف است. اما با افزایش بیشتر در مقدار SiO_2 و Li_2O ، مکانیزم جدایش فازی تغییر کرده و از نوع اسپینودال می‌شود (شکل ۱۲). جدایش فازی اسپینودال سبب از بین رفتن شفافیت شیشه می‌شود.

خانی و همکاران [۳۹ و ۴۰] به منظور افزایش مقدار میکای کریستاله شده در شیشه-سرامیک، از منیزیم فلوراید اضافه بر ترکیب اولیه استفاده کردند. این محققین گزارش کرده‌اند که می‌توان شیشه-سرامیک شفاف با درصد بالایی از لیتیم-میکا را از شیشه‌هایی با ترکیب اولیه MgF_2 سبب تشدید جدایش فازی در شیشه پایه همچنین کاهش دمای پیک کریستالیزاسیون در منحنی DTA می‌شود. شیشه کوانچ شده شامل قطرات غنی از F می‌باشد که در زمینه غنی از MgO توزیع شده‌اند. در این سیستم ابتدا فاز سلایت در فاز زمینه رسوب کرده و سپس به عنوان جوانه‌ای برای میکا عمل می‌کند. با افزودن مقدار اضافی منیزیم فلوراید به ترکیب شیشه، مقدار

MgO در فاز زمینه و F در فاز قطره‌ای افزایش می‌یابد در نتیجه مقدار بیشتری سلایت رسوب می‌کند. بنابراین در نهایت نیز ریزساختار ریزتر و درصد بالاتری از میکا بدست خواهد آمد. شکل ۱۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از شیشه-سرامیک میکای شفاف با کریستال‌های کمتر از ۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد.

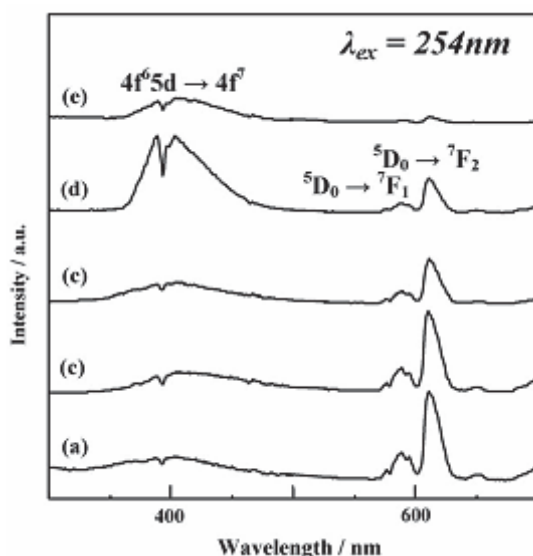


شکل ۱۲- تصاویر SEM از شیشه کوانچ شده با ترکیب شیمیایی (a) $x=0/5$ ، (b) $x=0/65$ و (c) $x=1/0$ [۳۸]



شکل ۱۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار (a) شیشه کوانچ شده، (b) شیشه جوانه‌زنی شده در دمای 580°C بمدت ۵ ساعت و (c) شیشه-سرامیک شفاف با نانوکریستال‌های لیتیم-میکا [۳۹]

شیشه- سرامیک‌های فلئور-میکا مانند شیشه- سرامیک‌های اکسی‌فلوراید میزبان مناسبی برای یون‌های اپتیکی هستند و پتانسیل این را دارند که به عنوان مواد اپتیکی جدید که قابلیت ماشینکاری نیز دارند به کار روند. در کاربردهای اپتیکی، قطعات باید بطور مکانیکی برش خورده تا شکل مطلوب را بیابند و گاهی برای ساخت تجهیزات نیاز است به مواد دیگر متصل شوند. به همین خاطر، خواص مکانیکی آنها مهم می‌باشد. Taruta شیشه- سرامیک لیتیم-میکا را با یون اروپیم (Eu^{2+} و Eu^{3+}) دوپ کرد و توانست شیشه- سرامیکی با خواص لومینسنس در محدوده طول موج مرئی بدست آورد [۲۹]. فاز کریستالی در این TGCها نانوکریستال‌های لیتیم-میکا می‌باشند که تعدادی از یون‌های لیتیم در بین لایه‌ها توسط یون‌های Eu جایگزین می‌شوند. چون یون Eu نسبت به بقیه کاتیون‌های موجود در سیستم شعاع بزرگتری دارد اگر جانشین یون‌های Li^{1+} در بین ورقه‌های میکا شود ساختار میکا پایدارتر خواهد شد. یون Eu نه تنها خواص لومینسنس بلکه رفتار کریستالیزاسیون شیشه را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد. طیف نشر این شیشه- سرامیک در شکل ۱۴ مشاهده می‌شود.



شکل ۱۴- طیف نشر نمونه با ۵٪ مولی Eu_2O_3 عملیات حرارتی شده در دماهای (a) شیشه اولیه، (b) 600°C (c) 650°C (d) 700°C و (e) 750°C [۲۹]

خواص لومینسنس یون‌های سریم در شیشه- سرامیک‌های میکا نیز توسط گروه دیگری مطالعه شده است. حضور یون‌های Ce^{3+} در شیشه و شیشه- سرامیک باعث نشر نور مرئی می‌شود و برای کاربرد در مواد لیزر مناسب هستند [۳۰]. در پژوهشی دیگر، تهیه شیشه- سرامیک نورتاب میکای لیتیمی دوپ شده با یون ایتیریم به روش ذوب و ریخته‌گری مورد بررسی قرار گرفت. به منظور دست‌یابی به خواص لومینسنس، اکسید ایتیریم به میزان ۱٪ وزنی به عنوان دوپنت به ترکیب اولیه شیشه اضافه گردید. نتایج فوتولومینسنس حاکی از وجود پیک نشر در محدوده نور مرئی و در طول موج تقریبی ۴۲۰ نانومتر در طیف نشر شیشه و شیشه- سرامیک بود. می‌توان گفت انتقالات الکترونی در تراز بیرونی ۴d از یون‌های Y^{3+} منشأ نشر نور آبی در شیشه و شیشه- سرامیک می‌باشند. این مواد با خواص مکانیکی و نوری ویژه برای کاربرد در دیودهای نشر نور سفید و مواد لیزر مناسب هستند [۴۱ و ۴۲].

۴-۳-۶- شیشه- سرامیک‌های کوردیریتی

سرامیک کوردیریتی ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) به دلیل ضریب انبساط حرارتی نسبتاً کم، مقاومت بالا به شوک حرارتی، پایداری شیمیایی عالی، ثابت دی الکتریک کم، خواص مکانیکی خوب و شفافیت اپتیکی کاربردهای بسیاری دارند، برای مثال به عنوان سابستری در پکیج‌های الکترونیک، دماغه موشک، مواد لیزر، سلول‌های خورشیدی و بسیاری کاربردهای تکنیکی دیگر استفاده می‌شوند [۴۳].

روش‌های متفاوتی برای تهیه سرامیک‌های کوردیریتی وجود دارد مانند فرآیند سل ژل، واکنش کلوئیدی، سینترینگ دما بالا و غیره. اما می‌توان شیشه- سرامیک‌های کوردیریتی را از شیشه‌های با ترکیب $\text{Mg-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ نیز بدست آورد. این شیشه-

سرامیک‌ها جزء شیشه‌های سرامیک‌های دیرگداز بوده و دمای کاربرد بالاتر از 1200°C دارند. ولی عیب این TGCها نقاط ذوب بالای آنهاست ($1650-1600^{\circ}\text{C}$). اغلب از دی اکسید تیتانیوم به عنوان عامل جوانه‌زا استفاده می‌شود. باید در نظر داشته باشیم که فازهای ثانویه انستاتیت (MgSiO_3)، مولایت ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) اسپنیل (MgAl_2O_4)، فورستریت (Mg_2SiO_3) یا روتیل (TiO_2) نیز می‌توانند در کنار کوردیریت کریستاله شوند. بنابراین باید شرایط عملیات حرارتی طوری طراحی شود که در نهایت کوردیریت فاز کریستالی اصلی در نمونه باشد [۲۶].

۴-۳-۷- شیشه- سرامیک‌های باریم بوراتی

شیشه‌های بوراتی شامل یون‌های خاکی کمیاب خواص تابشی نسبتاً ضعیفی دارند. این ویژگی به دلیل انرژی‌های فونون زیاد آنهاست ($1-1300\text{cm}^{-1}$) که باعث می‌شود بازده کوانتومی در آنها بسیار کم باشد. به همین دلیل این شیشه‌ها به عنوان مواد فرورسرخ کاربرد چندانی ندارند. تحقیقات نشان داده که افزودن جزء فلورایدی و اکسید فلزات سنگین خواص اپتیکی یون Er^{3+} را در شیشه‌های بوراتی بهبود می‌بخشد. شیشه‌های بورات سربی شامل یون‌های Er^{3+} در طول موج نور سبز نشر داشته و برای کاربردهای تبدیل فرکانس و مواد فرورسرخ مناسب هستند [۲۷].

شیشه- سرامیک‌های باریم بوراتی ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) شامل فاز کریستالی $\text{B} \cdot \text{BaB}_2\text{O}_4$ (یا B-BBO) رفتار اپتیکی غیرخطی داشته و در محدوده وسیعی از طول موج شفافند. این شیشه- سرامیک‌ها در ناحیه UV نیز شفاف بوده که این ویژگی به دلیل اختلاف الکترونگاتیویته شدید در پیوندهای B-O است [۴۴].

Ghoniem و همکارانش اثر جایگزینی جزئی BaF_2 به جای BaO را بررسی کرده‌اند. افزودن F^- به صورت BaF_2 به جای O^{2-} اثر زیادی روی شفافیت شیشه- سرامیک‌ها دارد. یون F^- با کاهش ویسکوزیته مذاب، دمای ذوب و کریستالیزاسیون را کاهش می‌دهد. از طرف دیگر فلوراید باعث جدایش فازی در شیشه شده و سد انرژی لازم برای کریستالیزاسیون را کاهش می‌دهد. در نتیجه منجر به تولید شیشه سرامیک شفاف با کریستال‌های $0/1$ تا $0/3$ میکرون می‌گردد [۴۵].

کریستال‌های فروالکتریک BaB_2O_7 را می‌توان از سیستم $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ نیز کریستاله کرد و شیشه- سرامیک شفاف تولید نمود. این شیشه- سرامیک‌ها به طور گسترده در صنایع الکترواپتیک به کار می‌روند [۴۶].

۴-۳-۸- شیشه- سرامیک‌های فسفاتی

شیشه‌های فسفاتی به دلیل حد حلالیت بالا، میزان مناسبی برای یون‌های خاکی کمیاب هستند. شیشه- سرامیک‌های فسفاتی نیز از پایداری حرارتی و مکانیکی عالی برخوردار هستند، به همین خاطر برای کاربردهای نوری مواد مناسب می‌باشند. با این وجود، به دلیل اینکه فسفات‌ها در هنگام ذوب به راحتی تبخیر می‌شوند کنترل ترکیب شیمیایی مواد در روش ذوب و ریخته‌گری مشکل خواهد بود بنابراین اغلب از روش سل ژل برای تهیه این شیشه‌ها استفاده می‌شود. شیشه- سرامیک‌های فسفاتی شفاف شامل $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ توسط Feng و همکارانش ساخته شده‌اند. این شیشه- سرامیک‌ها شامل نانوکریستال‌های ErPO_4 و YbPO_4 بودند. این TGCها در طول موج سبز و قرمز خواص نشر داشته همچنین تحت تحریک 975nm در طول موج $1/5\ \mu\text{m}$ فلورانس فرورسرخ قوی دارند [۲۸].

شیشه- سرامیک‌های با سیستم $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ شامل نانوکریستال‌های KTiOPO_4 در زمینه شیشه سیلیسی نیز به روش سل ژل تهیه می‌شوند. عملیات حرارتی این شیشه‌ها در محدوده $900-650^{\circ}\text{C}$ صورت می‌گیرد که منجر به رسوب کریستال‌های $10-50$ نانومتر می‌شود. شیشه- سرامیک‌های با ترکیب $20\text{KTiOPO}_4 \cdot 10\text{SiO}_2$ در طول موج $0/532\ \mu\text{m}$ تا 70% نور را از خود عبور می‌دهند و شفافیت مناسبی دارند. این مواد مهندسی پتانسیل کاربرد به عنوان مواد الکترواپتیک را دارا هستند [۴۷].

۵- نتیجه‌گیری

شیشه- سرامیک‌ها هنگامی شفاف می‌شوند که کریستال‌های آنها به اندازه کافی کوچک باشند، کوچکتر از طول موج نور برخوردی به آنها، و یا اینکه تفاوت بین ضرایب شکست فاز کریستالی و فاز شیشه زمینه ناچیز باشد. شیشه- سرامیک‌های شفاف گزینه مناسبی برای مواد لیزر، دیودهای نشر نور سفید و تقویت کننده امواج می‌باشند، زیرا نور می‌تواند به آسانی درون آنها نفوذ کرده و یون‌های اپتیکی را فعال نماید. همچنین ساخت آنها به صورت اشکال مختلف مانند الیاف یا صفحه‌ای شکل آسان است.

به منظور ساخت مواد مناسب برای کاربردهای اپتیکی، یون‌های فلزات واسطه و عناصر خاکی کمیاب (لانتانیدها) در سیستم‌های شیشه‌ای مختلف دوپ می‌شوند. انتقالات الکترونی در ترازهای انرژی d و f از فلزات واسطه و عناصر خاکی کمیاب، در شیشه‌ها و شیشه-سرامیک‌ها خواص اپتیکی ویژه‌ای مانند جذب و یا نشر در طول موج‌های خاص را ایجاد می‌کند.

مراجع

- [1] K. Shinozaki, T. Honma and T. Komatsu, "Elastic properties and Vickers hardness of optically transparent glass-ceramics with fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$ nanocrystals", *Materials Research Bulletin*, Vol. 46, pp. 922-928, 2011.
- [2] Alekseeva, O. Dymshits and M. Tsenter, "Optical application of glass-ceramics", *Non-Crystalline Solids*, Vol. 356, pp. 3042-3058, 2010.
- [3] Z. Strnad, "Glass-Ceramics Materials", p. 9. Elsevier Science Publishing Company, New York, U.S.A., 1986.
- [4] G. Beall and L. Pinckney, "Nanophase glass-ceramics", *American Ceramic Society*, Vol. 82[1], pp. 5-16, 1999.
- [5] Krell, "Transparent compact ceramics : Inherent physical issues", *Optical Materials*, Vol. 31, pp. 1144-1150, 2009.
- [6] M. Kerker, "The Scattering of Light", Academic Press, New York, 1969.
- [7] R. W. Hopper, "Stochastic theory of scattering from idealized spinodal structure: II. Scattering in general and for the basic late stage model", *Non-Crystalline Solids*, Vol. 70, pp. 42-111, 1985.
- [8] N. S. Andreev, "Scattering of visible light by glasses undergoing phase separation and homogenization", *Non-Crystalline Solids*, Vol. 30, pp. 99-126, 1978.
- [9] P. W. McMillan, "Glass-Ceramics", p. 29, Academic Press, London, 1979.
- [10] W. Holand and G. Beall, "Glass-Ceramics Technology", p. 246, American Ceramic Society, Westerville, 2002.
- [11] L. Pinckney, "Transparent, high strain point spinel glass-ceramics", *Non-Crystalline Solids*, Vol. 255, pp. 171-177, 1999.
- [12] Botao Wu and S. Zhou, "Enhanced luminescence from transparent Ni^{2+} -doped $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics by Ga_2O_3 addition", *Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69, pp. 891-894, 2008.
- [13] M. Bouderbala, "Laser spectroscopy of chromium(III) in magnesium aluminate spinel and transparent glass-ceramics", *Chemistry and Physics Letters*, Vol. 130, pp. 438-443, 1986.
- [14] Lipovskii and D. Tagantsev, "The origin of electrooptical sensitivity of glassy materials: crystal motifs in glasses", *Non-Crystalline Solids*, Vol. 318, pp. 268-283, 2003.
- [15] X. Wang, "Growth and properties of cubic potassium tantalat niobate crystals", *Advanced Materials Research*, Vol. 306, pp. 352-357, 2011.
- [16] F. Borrelli and M. Layton, "Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems", *Non-Crystalline Solids*, Vol. 6, pp. 197-212, 1971.
- [17] Tarafder and K. Annapurna, "Structure, dielectric and optical properties of Nd^{3+} -doped $LiTaO_3$ transparent ferroelectric glass-ceramic nanocomposites", *Alloys and Compounds*, Vol. 489, pp. 281-288, 2010.
- [18] M. Yamane and Y. Asahara, "Glasses for Photonics", p. 110-115, Cambridge University Press. Cambridge, UK, 2002.
- [19] M. Gancalves, "Rare earth-doped transparent glass-ceramics", *C.R. Chimie*, Vol. 5, pp. 845-854, 2002.
- [20] F. Auzel, "Rare earth doped vitroceraamics: new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion", *Electro Chemistry Society*, Vol.122, pp. 101, 1975.
- [21] Y. Wang and J. Ohwaki, "New transparent vitroceraamics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion", *Applied Physics Letters*, Vol. 63, pp. 3268-3270, 1993.
- [22] N. Hamedani Golshan, B. Eftekhari Yekta and V.K. Marghussian, "Crystallization and optical properties of a transparent mullite glass ceramic", *Optical Materials*, in Press.
- [23] E. Guillevic, "Synthesis and characterization of chloro-sulphide glass-ceramics containing neodymium(III) ions", *Materials Research Bulletin*, Vol. 45, pp. 448-455, 2010.
- [24] G. Lakshminarayana, "Spectral analysis of Pr^{3+} -, Sm^{3+} - and Dy^{3+} -doped transparent $GeO_2-BaO-TiO_2$ glass ceramics", *Luminescence*, Vol. 129, pp. 59-68, 2009.
- [25] G. Feng, "Transparent Ni^{2+} -doped lithium aluminosilicate glass-ceramics with broadband infrared luminescence", *Alloys and Compounds*, Vol. 457, pp. 506-509, 2008.
- [26] W. Bras, "The development of monodispersed alumino-chromate spinel nanoparticles in doped cordierite glass", *Non-Crystalline Solids*, Vol. 351, pp. 2178-2193, 2005.
- [27] W. Pisarski and J. Pisarski, "Infrared-to-visible conversion luminescence of Er^{3+} ions in lead borate transparent glass-ceramics", *Optical Materials*, Vol. 31, pp. 1781-1783, 2009.
- [28] X. Yu and F. Song, "Temperature dependence of luminescence behavior in Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped transparent phosphate glass ceramics", *Optical Materials*, Vol. 31, pp. 1645-1649, 2009.
- [29] S. Taruta, M. Matsuki and H. Nishikiori, "Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent mica glass-ceramics", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 1303-1309, 2010.
- [30] S. Taruta and Y. Iwasaki, "Microstructure and luminescent properties of Ce-doped transparent mica glass-ceramics", *Materials Science and Engineering B*, in Press.
- [31] V. K. Tikhomirov, " Er^{3+} doped ultra-transparent oxyfluoride glass-ceramics for application in the $1.54 \mu m$

- telecommunication window", *Materials Science Letters*, Vol. 21, pp. 293-295, 2002.
- [32] N. Hemeno, "Processing of transparent glass-ceramics by nanocrystallization of LaF_3 ", *European Ceramic Society*, Vol. 29, pp. 2915-2920, 2009.
- [33] H. Ping, "Judd-Ofelt analyses and luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped transparent glass ceramics containing NaYF_4 nanocrystals", *Alloys and Compound*, Vol. 490, pp. 74-77, 2010.
- [34] S. S. Bayya, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, J. A. Wojcik, "Infrared transparent germanate glass-ceramics", *American Ceramic Society*, Vol. 85 (12), pp. 3114-3116, 2002.
- [35] P. Lam, "Low-thermal expansion infrared glass ceramics", *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 7302 ,art.no.730211.
- [36] W. Holand and G. Beall, *Glass-Ceramics Technology*. American Ceramic Society Westerville, (2002) p. 100-120.
- [37] S. Taruta, M. Sakata and T. Yamaguchi, Crystallization process and some properties of novel transparent machinable calcium-mica glass-ceramics. *J. Ceram. Int.* 4 (2008) 75-79.
- [38] S. Taruta, T. Ichinose, Preparation of transparent lithium-mica glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 5556-5563.
- [39] V. Khani, P. Alizadeh, Processing and characterization of nanocrystalline mica glass-ceramics, *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 45(1) (2012) 53-56.
- [40] V. Khani, P. Alizadeh, M. S. Shakeri, Optical properties of transparent glass-ceramics containing lithium-mica nanocrystals: Crystallization effect, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3579-3584.
- [41] V. Khani, P. Alizadeh, Mechanical properties of optically transparent glass-ceramics containing lithium mica nanocrystals, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, April 2013, 54 (2), 104-108.
- [۴۲] وجیهه خانی، پروین علیزاده، ساخت شیشه-سرامیک نورتاب میکای نانوکریستال دوپ شده با یون ایتربیم، نشریه علم و مهندسی سرامیک، شماره ۲، پاییز ۱۳۹۱.
- [43] G. H. Beall, Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates, *Journal of European Ceramic Society*, 29(7) (2009) 1211-1219.
- [44] Yu-Hua Kao, Yi Hu, Haixing Zheng, J. D. Mackenzie, Kelly Perry, Grant Bourhill, Joseph W. Perry, Second harmonic generation in transparent barium borate glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1994-3093
- [45] S. A. M. Abdel-Hameed, N. A. Ghoniem, E. A. Saad, F. H. Margha, Effect of fluoride ions on the preparation of transparent glass ceramics based on crystallization of barium borates, *Ceramics International*, vol. 31, no. 4, pp. 499-505, 2005.
- [46] G. Senthil Murugan¹, Takenobu Suzuki¹, Yasutake Ohishi¹, Yoshihiro Takahashi², Yasuhiko Benino², Takumi Fujiwara², and Takayuki Komats, Second-harmonic generation in transparent surface crystallized glasses in the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ system, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3405 (2004).nerat
- [47] V. N. Sigaev, P. Pernice, A. Aronne, KTiOPO_4 Precipitation from potassium titanium phosphate glasses, producing second harmonic generation, *J. Non-Cryst. Solids*, 292 (2001) 59-69.