

بررسی خواص اپتیکی شیشه‌های سیستم $\text{GeO}_2\text{-PbO-CaO-SrO}$ در حضور مقادیر مختلف از اکسیدهای کلسیم و استرانسیم

علی برادران* و مجید طاووسی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۸/۱۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۵/۰۹)

چکیده- هدف از پژوهش حاضر، بررسی خواص ساختاری، نوری و حرارتی شیشه‌های $\text{GeO}_2\text{-PbO-CaO-SrO}$ در راستای دستیابی به بالاترین خواص اپتیکی و پایداری حرارتی به منظور استفاده در ساخت پنجره‌های مادون قرمز است. در این راستا، شیشه‌های ژرماناتی مختلف در گروه‌های ترکیبی $50\text{GeO}_2\text{-(}50\text{-x)PbO-xSrO}$ و $50\text{GeO}_2\text{-(}50\text{-x)PbO-xCaO}$ ($x=0, 10, 20$) با انجام فرایند متداول ذوب و سرد کردن سریع در میان دو صفحه فولادی تهیه شدند. بررسی‌های ساختاری، نوری و حرارتی نمونه‌های حاصل توسط پراش سنج پرتو ایکس (XRD)، آنالیز حرارتی (DTA)، آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و آزمون طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) انجام شد. نتایج حاصل حاکی از آن بود که افزودن اکسید کلسیم به ترکیب شیشه‌های ژرماناتی-اکسید سرب، باعث کاهش توانایی تشکیل فاز شیشه‌ای، خواص نوری و حرارتی این گروه ترکیبی می‌شود. برخلاف اکسید کلسیم، حضور اکسید استرانسیم تأثیر مخربی بر خواص اپتیکی شیشه‌های مورد بحث نداشته، بیشترین دمای تبلور در حدود 831°C درجه سانتی‌گراد و دمای انتقال به شیشه در حدود 580°C درجه سانتی‌گراد در ترکیب حاوی 20% درصد اکسید استرانسیم حاصل شد.

واژه‌های کلیدی: شیشه‌های ژرماناتی، عبورپذیری، لبه جذب، پایداری حرارتی.

Investigation of the Optical Properties of $\text{GeO}_2\text{-PbO-CaO-SrO}$ Glass System in the Presence of Different Amounts of CaO and SrO

A. Baradaran and M. Tavoosi*

Department of materials Engineering, Malek-Ashtar University of Technology (MUT), Shahin-Shahr, Isfahan, Iran.

Abstract: In the present study, the structural, optical and thermal behaviors of $\text{GeO}_2\text{-PbO-CaO-SrO}$ glasses were investigated to achieve the highest optical properties and thermal stability. Accordingly, different $50\text{GeO}_2\text{-(}50\text{-x)PbO-xCaO}$ and $50\text{GeO}_2\text{-(}50\text{-x)PbO-xSrO}$ ($x=0, 10, 20$) germanate glasses were prepared by the conventional melt and quench technique between two steel sheets. The produced samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), Fourier transform infrared (FTIR) and UV-Vis spectroscopy. Based on the obtained results, the addition of CaO to glass composition reduced the glass phase forming ability as well as optical and thermal behaviors of the prepared glasses. In contrast, the presence of SrO had no destructive effect on the optical properties of the prepared glasses; the highest values of glass transition (580°C) and crystallization temperature (831°C) were achieved in the sample containing 20 mole% of SrO.

Keywords: Germanate glasses, Transmittance, Absorption edge, Thermal stability.

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: ma.tavoosi@gmail.com

۱- مقدمه

اکسید ژرمانیم در گروه ترکیب‌های شیشه‌ساز و شفاف در ناحیه نور مرئی قرار دارد. ساختار لایه ظرفیت الکترونی ژرمانیم مشابه سیلیسیم و شعاع اتمی آن بزرگ‌تر است. به دلیل جرم اتمی بالاتر ژرمانیم در مقایسه با سیلیسیم، اکسید این عنصر از گذردهی بهتری در ناحیه مادون قرمز برخوردار بوده، شیشه‌های بر پایه این ترکیب برای استفاده در کاربردهای مادون قرمز بسیار جذاب هستند [۱]. درصد عبور شیشه‌های بر پایه اکسید ژرمانیم در محدوده طول موج $4/5-3/5$ میکرومتر، در حدود $75-70$ درصد برآورد شده است. همچنین دمای انتقال به شیشه این ترکیب‌ها در محدوده دمایی 443 الی 472 درجه سانتی‌گراد و دمای تبلور آنها در محدوده 610 الی 670 درجه سانتی‌گراد قرار دارد [۲ و ۳].

بر اساس مطالعه‌های انجام شده، از ترکیب‌های اکسیدی (نظیر اکسید سرب، بیسموت، گالیم)، هالیدی (نظیر فلورید منیزیم و آلومینیم) و کربناتی (نظیر کربنات کلسیم و استرانسیم) برای تهیه شیشه‌های ژرماناتی استفاده شده است که در این میان اکسید سرب بهترین گزینه برای قرارگیری در کنار اکسید ژرمانیم است [۴ و ۵]. با وجود اینکه اکسید سرب، توانایی اکسید ژرمانیم در تشکیل فاز شیشه‌ای (بدون تأثیر قابل توجه بر خواص اپتیکی) را افزایش می‌دهد، این اکسید سمی است و حضور آن در کنار اکسید ژرمانیم، منجر به کاهش پایداری حرارتی شیشه‌های حاصل می‌شود. از طرفی حضور آن در ترکیب تأثیری بر باند جذب ناشی از آلودگی گروه هیدروکسیل در طول موج $2/8$ میکرومتر که قابلیت این اکسید برای استفاده در کاربردهای مادون قرمز را محدود کرده است، ندارد. در این رابطه، معمولاً از ترکیب‌های دیگر در کنار اکسید سرب برای ساخت شیشه‌های یاد شده، بهره گرفته می‌شود. در میان افزودنی‌های مختلف، کربنات‌ها با ایجاد حباب‌های گازی در مذاب می‌توانند تأثیر قابل توجهی در کاهش باند جذب یاد شده داشته باشند. البته لازم است تا خواص نمونه‌های حاصل به‌خوبی بررسی شده و تأثیر هم‌زمان افزودنی‌ها بر خواص حرارتی و اپتیکی مورد ارزیابی واقع شود [۶].

تحقیقات نسبتاً زیادی در مورد شیشه‌های ژرماناتی در چند دهه اخیر صورت گرفته است و بررسی و تحقیق در زمینه بهبود خواص اپتیکی، مکانیکی و حرارتی این شیشه‌ها ادامه دارد. به‌عنوان نمونه‌ای از این تحقیقات می‌توان به فعالیت رایای [۷] در زمینه بررسی وابستگی خواص نوری و حرارتی شیشه‌های ژرماناتی به ترکیب شیمیایی، فعالیت جیانگ [۸] در زمینه بررسی شیشه‌های بر پایه اکسید ژرمانیم برای توسعه فیبرهای نوری مادون قرمز و تحقیق ژانگ [۹] در زمینه تأثیر اکسید ژرمانیم بر پایداری حرارتی و خواص نوری شیشه‌های اکسی-فلئورید-تلوریتی و غیره اشاره کرد.

با وجود مطالعه‌های گسترده در زمینه شیشه‌های مورد بحث، تأثیر دقیق حضور ترکیب‌های مختلف و از جمله اکسیدهای قلیایی بر خواص ساختاری، نوری و حرارتی شیشه‌های ژرماناتی به‌خوبی مورد بررسی واقع نشده است. با توجه به مطالب مطرح، در پژوهش حاضر تلاش بر این بوده تا تأثیر حضور اکسیدهای قلیایی کلسیم و استرانسیم بر خواص نوری و حرارتی شیشه‌های دو جزئی GeO_2-PbO مورد بررسی واقع شود. بررسی دقیق مشخصه‌های نوری شیشه‌های حاصل و محاسبه مشخصه‌های یاد شده از دیگر موضوعات مورد بررسی در این تحقیق است.

۲- مواد و روش تحقیق

به‌منظور ساخت شیشه‌های ژرماناتی در این تحقیق، مواد اولیه شامل اکسید ژرمانیم (آلدریچ، کد تجاری 483702 ، $99/99$ درصد)، اکسید سرب (آلدریچ، کد تجاری 577847 ، $99/99$ درصد)، کربنات کلسیم (آلدریچ، کد تجاری $C4830$ ، $8/99$ درصد) و کربنات استرانسیم (آلدریچ، کد تجاری 472018 ، 99 درصد)، توزین و در داخل بوته آلومینایی و در محدوده دمایی 1200 الی 1350 درجه سانتی‌گراد ذوب شد. شایان ذکر است که درصد کربنات‌ها طوری انتخاب شد تا درصد مولی اکسیدهای کلسیم و استرانسیم در محصول نهایی مطابق جدول (۱) باشد. پس از انجام ذوب و یکنواخت‌سازی، مذاب حاصل روی

جدول ۱- ترکیب شیمیایی نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق (برحسب درصد مولی)

شماره نمونه	درصد مولی			
	SrO	CaO	PbO	GeO ₂
۱	-	-	۵۰	۵۰
۲	-	۱۰	۴۰	۵۰
۳	-	۲۰	۳۰	۵۰
۴	۱۰	-	۴۰	۵۰
۵	۲۰	-	۳۰	۵۰

ترکیب با اجزای دیگر وجود دارد. در این رابطه و بر اساس مطالعه‌های قبلی، ترکیب حاوی ۵۰ درصد مولی اکسید سرب به‌عنوان ترکیب شیشه‌ای پایه در نظر گرفته شد و جایگزینی آن با اکسیدهای قلیایی جهت بهبود خواص مدنظر قرار گرفت.

مشخصه‌های مختلفی شامل شرایط ذوب، شرایط انجماد، اتمسفر کنترل‌کننده و ترکیب شیمیایی بر خواص و ساختار شیشه‌های ژرماناتی تأثیرگذار هستند. در راستای فهم دقیق تأثیر حضور اکسیدهای قلیایی کلسیم و استرانسیم، تلاش شد تا تنها تغییر ترکیب مدنظر قرار گرفته و مشخصه‌های دیگر تا حد امکان بدون تغییر باقی ماند. در این رابطه، نمونه‌های یاد شده در جدول (۱) تحت شرایط نسبتاً یکسان ریخته‌گری شد و به‌دنبال آن بررسی‌های ساختاری در مورد آنها انجام گرفت. لازم به ذکر است که اکسیدهای مورد نظر به‌صورت ترکیب‌های کربناتی در بوته ذوب وارد شد. هدف از افزودن ترکیب‌های کربناتی به‌جای اکسیدی به شیشه‌های ژرماناتی کاهش باند جذب گروه هیدروکسیل در محدوده مادون قرمز این شیشه‌ها است. بر اساس گزارش‌های موجود [۸ و ۱۰]، اضافه کردن ترکیب‌های کربناتی که در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شوند به مذاب، باعث ایجاد آشفستگی در آن شده و به حذف سریع‌تر گروه هیدروکسیل کمک می‌کند.

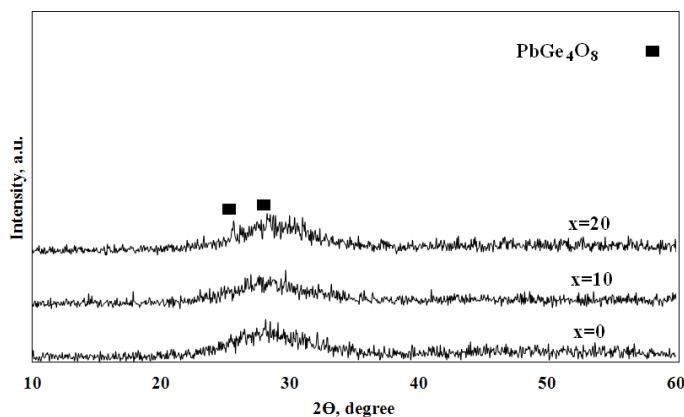
در راستای بررسی تأثیر حضور اکسید کلسیم بر خواص ساختاری شیشه‌های $(50-x)\text{PbO}-x\text{CaO}$ ، 50GeO_2 ، الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های مورد بحث در حضور صفر، ۱۰ و ۲۰ درصد مولی از این اکسید در شکل (۱) ارائه شده

صفحه‌های فولادی پیش‌گرم شده (با دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد) ریخته شد تا نمونه‌های مورد نظر حاصل شود. نمونه‌های حاصل در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تنش‌زدایی و جهت انجام آزمون‌های بعدی آماده‌سازی شدند.

از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس^۱ (۱۵۴/۰ نانومتر، $\lambda = 40$ کیلوولت) جهت بررسی تشکیل فاز شیشه (آمورف) در نمونه‌های حاصل از انجماد و نوع فازهای کریستالی نمونه‌ها پس از انجام عملیات حرارتی بهره گرفته شد. خواص حرارتی نمونه‌های حاصل توسط دستگاه آنالیز حرارتی^۲ مدل SDT Q6۰۰ در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه مورد بررسی واقع شد. خواص اپتیکی نمونه‌های شیشه‌ای نیز در محدوده فرابنفش، مرئی و مادون قرمز به‌ترتیب توسط دستگاه‌های طیف‌سنجی مرئی فرابنفش^۳ (Shimadzu UV۳۱۰۰) و طیف‌سنجی مادون قرمز^۴ (Shimadzu 8400S) مورد ارزیابی واقع شد.

۳- نتایج و بحث

همان‌گونه که بیان شد، اکسید سرب به‌عنوان اصلی‌ترین افزودنی در ساخت شیشه‌های ژرماناتی برای استفاده در کاربردهای مادون قرمز مطرح است. اگرچه بنا بر گزارش‌های محققین مختلف همچون چن و همکاران [۱۰]، اکسید سرب یک ماده سمی است و اضافه شدن آن به ترکیب، خواص حرارتی و مکانیکی مربوط به این شیشه‌ها را کاهش می‌دهد، به‌دلیل قیمت بالای اکسید ژرمانیم تمایل بسیار زیادی به جایگزینی این

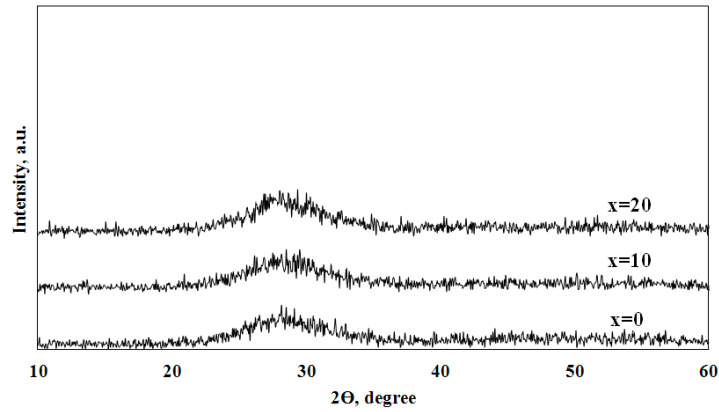


شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به شیشه‌های $50\text{GeO}_2-(50-x)\text{PbO}-x\text{CaO}$ در حضور صفر، 10° و 20° درصد مولی اکسید کلسیم

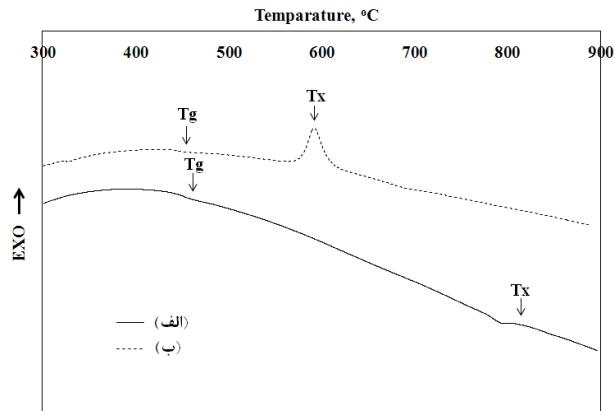
شکل‌گیری فازهای کریستالی مهیا می‌شود. در کنار مطالب مطرح در مورد اکسید کلسیم، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل از ذوب و سرمایش سریع $50\text{GeO}_2-(50-x)\text{PbO}-x\text{SrO}$ (در حضور صفر، 10° و 20° درصد اکسید استرانسیم در شکل (۲) قابل مشاهده است. بر این اساس می‌توان ادعا کرد که حضور اکسید کلسیم در ترکیب، کاهش قابلیت تشکیل فاز شیشه‌ای را در ترکیب‌های ژرماناتی به‌همراه دارد. بر خلاف نمونه‌های حاوی اکسید کلسیم، ساختار نمونه‌های حاصل در حضور اکسید استرانسیم کاملاً آمورف بوده و نشانی از حضور فازهای کریستالی در ساختار وجود ندارد. بررسی‌های ساختاری صورت گرفته روی این نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان از یکنواختی ساختار و عدم حضور جدایش‌های فازی در نمونه‌ها داشت.

به‌منظور بررسی دقیق تأثیر حضور اکسیدهای کلسیم و استرانسیم بر خواص حرارتی نمونه‌های مورد بحث، آنالیز حرارتی در مورد نمونه‌ها انجام شد. نمودارهای آنالیز حرارتی نمونه‌های حاوی این دو اکسید در شکل‌های (۳) و (۴) قابل مشاهده است. همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، دمای انتقال به شیشه و تبلور ترکیب شیشه‌ای پایه ($50\text{GeO}_2-50\text{PbO}$) به‌ترتیب برابر 480° و 800° درجه سانتی‌گراد است. این در حالی است که در حضور 10° درصد اکسید کلسیم در ساختار، این دو دما کاهش یافته و به‌ترتیب به حدود 450° و 590° درجه سانتی‌گراد

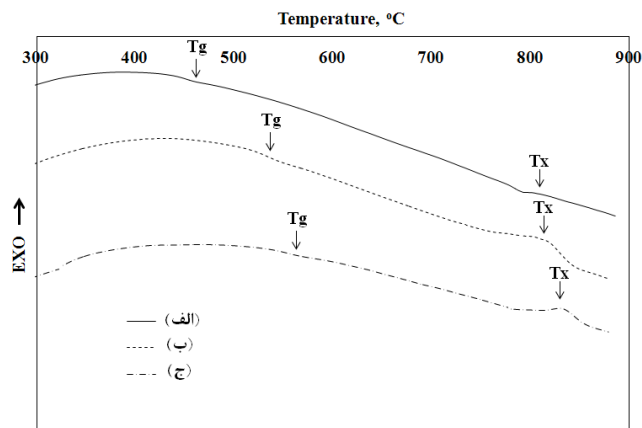
است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه $50\text{GeO}_2-50\text{PbO}$ نشانی از حضور پیک‌های مربوط به فاز کریستالی وجود نداشته و تنها یک هاله پهن در محدوده 2θ بین 23° تا 33° درجه ظاهر شده است. الگوی پراش مربوطه نشان‌دهنده شکل‌گیری فاز شیشه‌ای کامل (در حد تشخیص تجهیزات پراش‌سنجی پرتو ایکس) در این نمونه است که با نتایج ارائه شده توسط دزیک و همکاران [۱۱] کاملاً مطابقت دارد. اگرچه مطابق الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه حاوی 10° درصد مولی اکسید کلسیم، نشانی از حضور پیک‌هایی از فازهای کریستالی وجود ندارد، بررسی‌های میکروساختاری انجام شده در مورد این نمونه، حاکی از جدایش ظریف فاز شیشه‌ای در آن است. مطابق تحقیقات گذشته، این‌گونه جدایش‌های فازی در ساختارهای شیشه‌ای می‌تواند خواص اپتیکی نهایی نمونه‌های حاصل را تحت تأثیر قرار دهد. بر خلاف نمونه حاوی 10° درصد اکسید کلسیم، در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه حاوی 20° درصد از این اکسید نشانه‌هایی از حضور پیک‌های فاز کریستالی PbGe_4O_8 وجود دارد. در واقع کاهش قابلیت شیشه‌ای شدن شیشه‌های ژرماناتی در حضور اکسید کلسیم به نقش مؤثر آن در کاهش استحکام پیوندی و افزایش سیالیت مذاب مربوط است. مطابق تحقیقات صورت گرفته با کاهش گرانیوی مذاب، نفوذ آتمی در حین انجماد تسهیل شده و به این ترتیب شرایط برای



شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به شیشه‌های $5^\circ\text{GeO}_2-(5-x)\text{PbO}-x\text{SrO}$ در حضور صفر، ۱۰ و ۲۰ درصد مولی اکسید کلسیم



شکل ۳- نمودارهای آنالیز حرارتی مربوط به شیشه‌های $5^\circ\text{GeO}_2-(5-x)\text{PbO}-x\text{CaO}$ در حضور: الف) صفر و ب) ۱۰ درصد مولی اکسید کلسیم



شکل ۴- نمودارهای آنالیز حرارتی مربوط به شیشه‌های $5^\circ\text{GeO}_2-(5-x)\text{PbO}-x\text{SrO}$ در حضور: الف) صفر، ب) ۱۰ و ج) ۲۰ درصد مولی اکسید استرانسیم

است. الگوی پراش مربوط به نمونه حاوی اکسید استرانسیم نیز شامل فازهای یاد شده به همراه پیک‌های ظرفیتی از فاز Sr_2GeO_6 است. این در حالی است که الگوی پراش نمونه حاوی اکسید کلسیم بسیار متفاوت از نمونه‌های دیگر بوده و شامل فازهای $PbGeO_4$ و $PbGe_2O_8$ است. این تفاوت اساسی در نوع فازهای حاصل از تبلور در نمونه حاوی اکسید کلسیم در مقایسه با دو نمونه دیگر، اثبات کننده تفاوت رفتاری اکسیدهای کلسیم و استرانسیم در ساختار شیشه‌های ژرماناتی است.

به منظور بررسی تأثیر حضور اکسیدهای کلسیم و استرانسیم بر خواص اپتیکی نمونه‌های شیشه‌ای مورد بحث، آزمون‌های طیف‌سنجی مرئی فرابنفش و طیف‌سنجی مادون قرمز در مورد نمونه‌های $PbO-xCaO-(50-x)PbO-(50-x)GeO_2$ و $50GeO_2-(50-x)SrO-xSrO$ انجام و نتایج حاصل به ترتیب در شکل‌های (۶) و (۷) آورده شده است. نمودار تغییرات ضریب جذب مرئی-فرابنفش برحسب انرژی فوتون در شیشه‌ها و مواد آمورف در سه بخش قابل تقسیم‌بندی هستند. ناحیه اول مربوط به گذارهای فنونی است و به علت انرژی کمتر نسبت به نوار ممنوعه، گذارهای فوتونی در آن دیده نمی‌شود. ناحیه دوم یا ناحیه تائوک مربوط به نوار ممنوعه اپتیکی بوده و جذب بالا در این ناحیه، به گذارهای بین نوار ظرفیت و هدایت ارتباط دارد. در این حالت، مقدار انرژی نوار ممنوعه اپتیکی، با توجه به رابطه (۱) قابل محاسبه است [۲]:

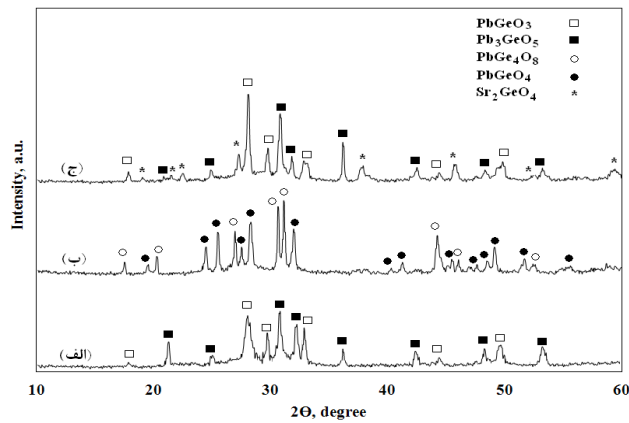
$$\alpha(\theta) = \beta^r \frac{(h\theta - E_g^{opt})^n}{h\theta} \quad (1)$$

در این رابطه، E_g^{opt} انرژی نوار ممنوعه اپتیکی شیشه و n مشخصه‌ای است که برای انتقال‌های مستقیم الکترونی به نوار هدایت معادل $5/0$ و برای انتقال‌های غیرمستقیم برابر دو در نظر گرفته می‌شود. علاوه بر آن $h\theta$ ، معادل انرژی فوتون برخوردی بوده و β مقداری ثابت و مستقل از دما بوده که نشان‌دهنده ثابت پسماند نوار و وابسته به ضریب شکست نمونه است. در این حالت، تقاطع شیب بخش خطی منحنی $(\alpha h\theta)^{1/n}$ برحسب $h\theta$ با محور انرژی، معادل مقدار انرژی نوار ممنوعه اپتیکی خواهد بود.

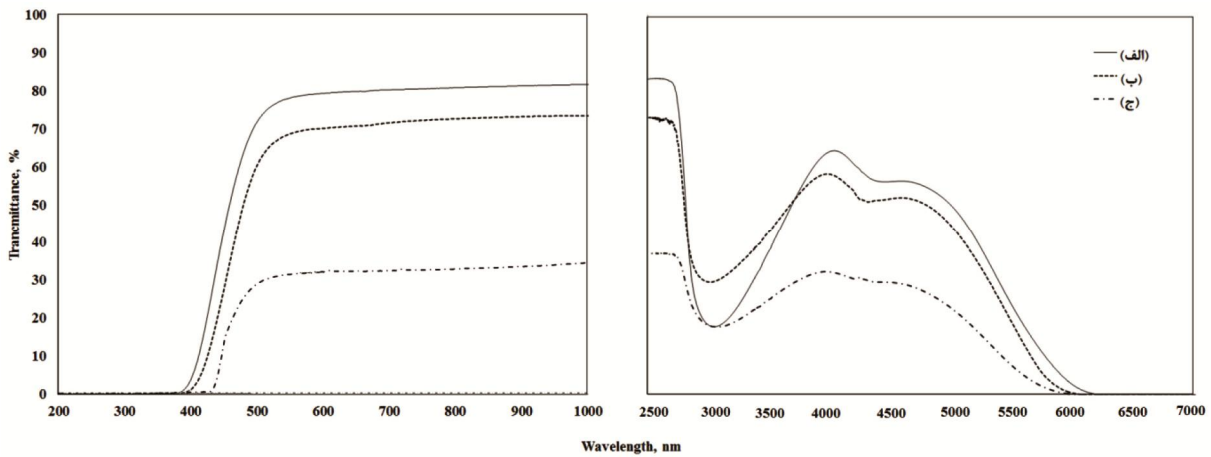
رسیده است. کاهش دمای انتقال به شیشه و تبلور شیشه‌های ژرماناتی در حضور اکسید کلسیم به دلیل نقش این اکسید در کاهش پیوندهای اکسیژن‌های پل‌ساز و افزایش درصد واحدهای هشت‌وجهی ژرمانیم-اکسیژن در شبکه کریستالی است. با کاهش درصد اکسیژن‌های پل‌ساز و به دنبال آن کاهش اتصالات شبکه، ساختار حاصل ضعیف شده و دمای انتقال به شیشه و دمای تبلور به شدت کاهش می‌یابد. این موضوع در مورد تأثیر دیگر اکسیدهای قلیایی همچون اکسید باریم و اکسید سدیم بر خواص شیشه‌های ژرماناتی قبلاً توسط محققین دیگر اثبات شده است [۱۲ و ۱۳].

مطابق شکل (۴)، بر خلاف تأثیر اکسید کلسیم بر کاهش خواص حرارتی شیشه‌های ژرماناتی، دمای انتقال به شیشه و دمای تبلور این شیشه‌ها در حضور اکسید استرانسیم به مقدار قابل توجهی افزایش یافته و در حضور 20% درصد از این اکسید در شبکه به ترتیب به حدود 580 و 831 درجه سانتی‌گراد رسیده است. این مقادیر دمای انتقال به شیشه و دمای تبلور در مقایسه با شیشه‌های ژرماناتی حاوی ترکیب‌های قلیایی، قلیایی خاکی و فلوریدی که توسط دیگر محققان مورد بررسی واقع شده است، بسیار بالاتر است [۱۲]. بنابراین اکسید استرانسیم می‌تواند با کمترین تأثیر بر خواص حرارتی در ساختار وارد شود. با توجه به نتایج حاصل به نظر می‌رسد که افزودن اکسید استرانسیم به ترکیب شیشه پایه، افزایش استحکام پیوندی و به دنبال آن افزایش مقاومت حرارتی نمونه‌ها را به همراه داشته است.

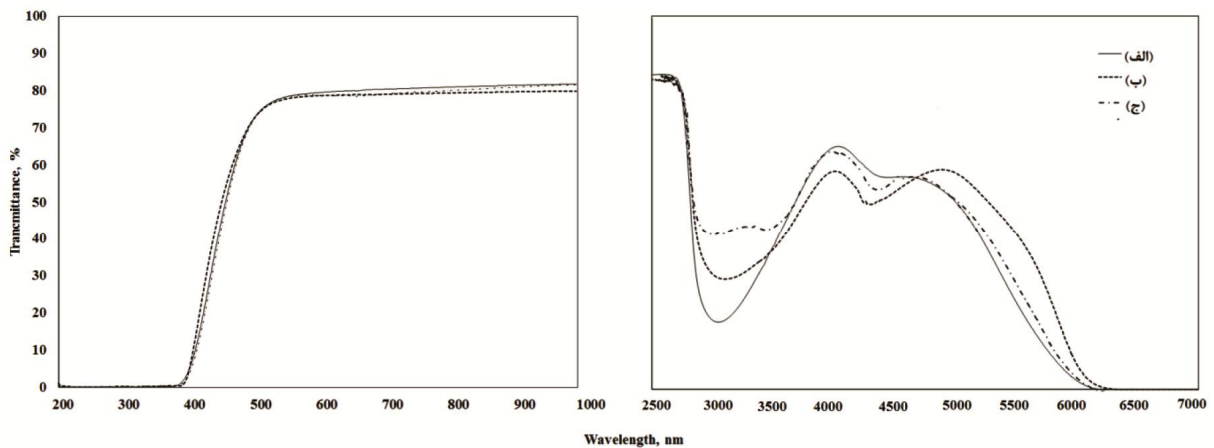
این موضوع می‌تواند مبین نقش متفاوت اکسید کلسیم و استرانسیم در ساختار شبکه‌ای شیشه‌های ژرماناتی باشد. در راستای اثبات این موضوع، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های $50GeO_2-50PbO-10CaO-40PbO$ ، $50GeO_2-40PbO-10SrO$ پس از انجام عملیات حرارتی در دمای 850 درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت در شکل (۵) قابل مشاهده است. با توجه به این شکل، الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه عاری از اکسیدهای کلسیم و استرانسیم شامل پیک‌هایی از فازهای کریستالی Pb_2GeO_5 و $PbGeO_3$



شکل ۵- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های: (الف) $50\text{GeO}_2-50\text{PbO}$ ، (ب) $50\text{GeO}_2-40\text{PbO}-10\text{CaO}$ و (ج) $50\text{GeO}_2-40\text{PbO}-10\text{SrO}$ پس از انجام عملیات حرارتی در دمای 850°C درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت



شکل ۶- نمودارهای عبورپذیری مربوط به شیشه‌های $50\text{GeO}_2-(50-x)\text{PbO}-x\text{CaO}$ در حضور: (الف) صفر، (ب) 10° و (ج) 20° درصد مولی اکسید کلسیم (با ضخامت سه میلی‌متر)



شکل ۷- نمودارهای عبورپذیری مربوط به شیشه‌های $50\text{GeO}_2-(50-x)\text{PbO}-x\text{SrO}$ در حضور: (الف) صفر، (ب) 10° و (ج) 20° درصد مولی اکسید استرانسیم (با ضخامت سه میلی‌متر)

پیوندی در اثر حضور اکسید قلیایی کلسیم در ساختار جدایش‌های فازی احتمالی و همچنین شکل‌گیری رسوبات کریستالی در ساختار نسبت داده شود. مطابق فعالیت‌های انجام شده توسط دیگر محققین [۱۴ و ۱۵]، اکسید کلسیم در ساختار شیشه‌های ژرماناتی نقش یک دگرگون‌ساز ساختار شیشه‌ای را بازی می‌کند. به این معنی که با شکستن پیوندهای اکسیژن پل‌ساز، دمای ذوب را کاهش داده و گرانروی مذاب شیشه‌ای را کم می‌کند. در این حالت افزایش تعداد اکسیژن‌های غیرپل‌ساز و همچنین افزایش تمایل به جدایش‌های فازی و تبلور، تأثیرات نامناسبی بر خواص اپتیکی محصولات نهایی خواهد داشت. در واقع این عوامل، افزایش جذب و پراکنش پرتوهای ورودی و به‌دنبال آن کاهش عبورپذیری را به‌همراه دارد. البته این نتیجه بر خلاف گزارش ارائه شده توسط فرای و همکاران [۱۶] است. این محققین ادعا کرده‌اند که افزودن اکسید کلسیم تا ۲۰ درصد مولی به ترکیب شیشه‌های ژرماناتی - اکسید سرب، منجر به بهبود عبورپذیری نمونه‌ها تا ۸۲ درصد می‌شود.

۲- نکته دیگر قابل توجه در مورد حضور اکسید کلسیم در ترکیب، انتقال طول موج لبه جذب به‌سمت طول موج‌های بالاتر (انرژی کمتر) و کاهش انرژی نوار ممنوعه اپتیکی است. در واقع تغییرات یاد شده در خواص اپتیکی، با توجه به مطالعات دیگر محققان در زمینه مورد بحث، به افزایش تعداد اکسیژن‌های غیرپل‌ساز در شبکه در حضور ترکیبات قلیایی نسبت داده می‌شود. افزودن اکسیدهای قلیایی به ترکیب شیشه‌های ژرماناتی منجر به تبدیل واحدهای چهار وجهی GeO_4 به واحدهای هشت وجهی GeO_6 و به‌دنبال آن کاهش تعداد اکسیژن‌های پل‌ساز در ساختار می‌شود. جذب در ناحیه فرابنفش و مرئی در شیشه‌های اکسیدی به‌دلیل تهییج الکترون‌های وابسته به اکسیژن غیرپل‌ساز اتفاق می‌افتد. هنگامی که غلظت اکسیژن‌های غیرپل‌ساز در شبکه افزایش می‌یابد، مقدار انرژی نوار ممنوعه اپتیکی کاهش خواهد یافت. بنابراین کاهش انرژی نوار ممنوعه اپتیکی و به‌دنبال آن انتقال لبه جذب به‌سمت طول موج‌های بلندتر می‌تواند به افزایش اکسیژن‌های

ناحیه سوم نمودار ضریب جذب برحسب انرژی در محدوده مرئی - فرابنفش، معادل مقدار انرژی اورباخ و به‌عبارتی نظم شبکه آمورف است. درحقیقت، چگالی ترازهای دنباله‌دار در داخل نوار ممنوعه با فقدان نظم بلند دامنه موارد آمورف و شیشه‌ها در ارتباط است. این تراز انرژی با توجه به تغییرات پتانسیلی در مواد گسترده شده، به داخل نوار ممنوعه توسعه یافته و با نوار ظرفیت و رسانش ارتباط می‌یابد. در این حالت انتقالات الکترونی غیرتابشی افزایش خواهد یافت. نوارهای دنباله‌دار با مشخصه نوار دنباله (EU) و یا انرژی اورباخ مشخص می‌شود. بر اساس نظریه تائوک، تغییرات قسمت قبل از لبه جذب به‌صورت تابعی نمایی و به فرم زیر است [۲]:

$$\alpha(\theta) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\theta}{E_U}\right) \quad (2)$$

در این رابطه، EU معادل با انرژی نوار دنباله‌دار الکترون در نوار ممنوعه بوده، α_0 مقدار ثابتی است. در واقع عواملی نظیر ارتعاشات حرارتی، میدان‌های الکتریکی و عیوب شبکه‌ای باعث ایجاد انرژی‌های پسماند در نوار ممنوعه می‌شوند که بر اساس آن شیب منطقه اورباخ تحت تأثیر قرار می‌گیرد. مقدار EU با مقدار نظم ساختاری شیشه نسبت معکوس داشته و افزودنی‌های مختلف و همچنین انجام عملیات حرارتی بر آن تأثیرگذار است. در هر حال، با توجه به مطالب مطرح، مقادیر انرژی نوار ممنوعه اپتیکی و اورباخ در مورد نمونه‌های مورد بحث محاسبه و نتایج حاصل به‌منظور امکان مقایسه بهتر در جدول (۲) آورده شده است. با توجه به نمودارهای عبورپذیری و جدول (۲) چند نکته قابل توجه است:

۱- در حضور اکسید کلسیم در ترکیب، خواص اپتیکی شیشه‌های ژرماناتی به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌گیرد. در حضور ۱۰ و ۲۰ درصد مولی اکسید کلسیم در ترکیب، عبورپذیری از حدود ۸۰ درصد به‌ترتیب تا حدود ۷۰ و ۳۰ درصد کاهش می‌یابد. این کاهش در عبورپذیری می‌تواند به تغییر ضریب شکست شیشه‌های حاصل با افزایش درصد اکسید کلسیم در ساختار، افزایش ارتعاشات پیوندی ناشی از جایگزینی اتم‌های سبک‌تر کلسیم به‌جای اتم‌های سنگین سرب، کاهش استحکام

جدول ۲- خواص نوری ترکیب‌های شیشه‌های ژرماناتی مورد مطالعه در این تحقیق

نمونه	انرژی نوار ممنوعه (الکترون ولت)		طول موج لبه جذب (نانومتر)
	مستقیم	غیرمستقیم	
۱	۳/۰۱	۳/۴۰	۴۱۰
۲	۲/۸۵	۳/۲۱	۴۲۳
۳	۲/۷۰	۳/۰۱	۴۴۸
۴	۳/۰۲	۳/۳۸	۴۱۵
۵	۲/۹۸	۳/۴۱	۴۱۳

غیرپل‌ساز در شبکه نسبت داده شود. اوربیتال‌های اکسیژن‌های غیرپل‌ساز از انرژی بیشتری نسبت به اوربیتال‌های پیوندی برخوردار بوده، الکترون‌های این نوع از اکسیژن‌ها، راحت‌تر در بالاترین سطح نوار ظرفیت قرار می‌گیرند [۱۷ و ۱۸].

۳- بر خلاف نمونه حاوی اکسید کلسیم، افزودن اکسید استرانسیم به ترکیب شیشه‌های ژرماناتی، تأثیرات قابل توجهی بر خواص اپتیکی شیشه‌های مورد بررسی نداشته است. همان‌طور که در شکل (۷) و جدول (۲) مشاهده می‌شود، خواص اپتیکی شیشه‌های حاصل در حضور ۱۰ و ۲۰ درصد اکسید استرانسیم در ترکیب، تغییر چندانی نداشته و انرژی نوار ممنوعه، طول موج لبه جذب و عبورپذیری این نمونه‌ها بسیار مشابه نمونه ترکیب شیشه‌ای پایه است. البته مقدار عبورپذیری کلی نمونه‌ها در حضور اکسید استرانسیم از حدود ۸۳ درصد به حدود ۷۸ درصد (در طول موج ۲/۵ میکرومتر) کاهش یافته است این کاهش به دلیل افزایش تعداد اکسیژن‌های غیرپل‌ساز، جایگزینی اتم‌های سبک‌تر استرانسیم به جای اتم‌های سنگین سرب و کاهش جرم متوسط مولی محصول نهایی است. با اینکه اکسید استرانسیم نیز مشابه اکسید کلسیم نقش یک دگرگون‌ساز را در شبکه ایفا می‌کند، چگونگی تأثیر آن بر خواص اپتیکی نیز همانند خواص حرارتی با اکسید کلسیم متفاوت است. تعیین دقیق تفاوت رفتاری این دو اکسید بر خواص اپتیکی شیشه‌های ژرماناتی نیازمند بررسی دقیق ساختار شیشه‌های حاصل و جدایش‌های فازی احتمالی دارد. به احتمال بسیار زیاد کاهش گرانی شیشه‌های حاوی اکسید کلسیم که به تبلور آنها نیز در

حین انجماد کمک می‌کند، جدایش‌های فازی قابل توجهی را در ساختار ایجاد کرده که به دلیل تفاوت موضعی ضریب شکست، کاهش شدید عبورپذیری را به همراه داشته است. این در حالی است که گرانی بالتر مذاب ترکیبات حاوی اکسید استرانسیم تشکیل ساختار شیشه‌ای کامل و بدون عیبی را موجب شده که عبورپذیری قابل قبولی را به همراه داشته است. ۴- باند جذب موجود در طول موج سه میکرومتر در نمودارهای عبور (شکل‌های ۶ و ۷) مربوط به ناخالصی گروه هیدروکسیل است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزایش درصد افزودنی‌های کربناتی (کربنات کلسیم و استرانسیم) به ترکیب منجر به کاهش شدت این پیک جذب شده است. در واقع این موضوع می‌تواند به تأثیر حضور این گونه ترکیبات در ایجاد اغتشاش در مذاب و خروج تدریجی هیدروژن از ترکیب باشد.

۴- نتیجه‌گیری

هدف از پژوهش حاضر، بررسی خواص ساختاری، نوری و حرارتی شیشه‌های $\text{GeO}_2\text{-PbO-CaO-SrO}$ بوده است. مهم‌ترین نتایج این پژوهش به شرح زیر است:

۱- افزودن اکسید کلسیم به ترکیب شیشه‌های ژرماناتی-اکسید سرب، باعث کاهش توانایی تشکیل فاز شیشه‌ای، خواص نوری و حرارتی این گروه ترکیبی می‌شود. به این صورت که در حضور ۱۰ درصد مولی از این اکسید در ترکیب پایه 50PbO-GeO_2 ، دمای انتقال به شیشه و دمای تبلور به ترتیب از 480°C و 800°C

۳- اگرچه افزودن اکسید استرانسیم به ترکیب شیشه‌ای پایه تأثیری ناچیز بر خواص نوری ترکیب شیشه‌ای مورد نظر دارد، خواص حرارتی شیشه‌های حاصل در حضور این اکسید به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. در این مورد، بالاترین خواص حرارتی شامل دمای تبلور در حدود ۸۳۱ درجه سانتی‌گراد و دمای انتقال به شیشه در حدود ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد در کنار حفظ خواص اپتیکی در ترکیب حاوی ۲۰ درصد اکسید استرانسیم حاصل شد.

درجه سانتی‌گراد، به حدود ۴۵۰ و ۵۹۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد.

۲- عبورپذیری نمونه‌های حاصل در حضور ۱۰ و ۲۰ درصد مولی از اکسید کلسیم نیز به ترتیب به مقادیر ۷۰ و ۳۰ درصد می‌رسد. این درحالی است که حضور اکسید استرانسیم تأثیر چندانی بر خواص نوری ترکیب شیشه‌ای پایه $50\text{GeO}_2-50\text{PbO}$ نداشته و عبورپذیری نمونه‌های مورد بحث در حضور ۱۰ و ۲۰ درصد مولی از این اکسید در حدود ۸۰ درصد است.

واژه‌نامه

1. X-ray diffraction (XRD)
2. differential scanning calorimetry (DSC)
3. ultraviolet-visible spectroscopy
4. fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

مراجع

1. Holler, F. J., Skoog, D. A., and Crouch, S. R., *Principles of Instrumental Analysis*, Belmont, Thomson, p. 1075, 2007.
2. Driscoll, W. G., *Handbook of Optics*, McGraw-Hill, New York, p. 1600, 1978.
3. Jiang, X., Lousteau, J., Richards, B., and Jha, A., "Investigation on Germanium Oxide-based Glasses for Infrared Optical Fiber Development", *Optical Materials*, Vol. 31, pp. 1701-1706, 2009.
4. Dumbaugh, W. H., and Lapp, J. C., "Heavy-metal Oxide Glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 75, pp. 2315-2326, 1992.
5. Tang, B., Wu, C., Li, J., Fan, Y., Hu, H., and Zhang, L., "Large-size Oxy-fluoride Glasses Used for Vis-IR Transmitting Windows", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355, pp. 2006-2009, 2009.
6. Gross, T. M., and Tomozawa, M., "Fictive Temperature of GeO_2 Glass: Its Determination by IR Method and its Effects on Density and Refractive Index", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 353, pp. 4762-4766, 2007.
7. Rabaie, S. E., Taha, T. A., and Higazy, A. A., "Non-linear Optical and Electrical Properties of Germanate Glasses", *Journal of Physical B*, Vol. 429, pp. 1-5, 2013.
8. Jiang, X., Lousteau, J., Shen, S. X., and Jha, A., "Fluorogermanate Glass with Reduced Content of OH Groups for Infrared Fiber Optics", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355, pp. 2015-2019, 2009.
9. Zhang, Y., Lu, C., Feng, Y., Sun, L., Ni, Y., and Xu, Z., "Effects of GeO_2 on the Thermal Stability and Optical Properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped Oxyfluoride Tellurite Glasses", *Journal of Materials Chemistry and Physics*, Vol. 126, pp. 786-790, 2011.
10. Chen, Q., Ma, Q., Wang, H., and Chen, Q., "Structural and Properties of Heavy Metal Oxide Faraday Glass for Optical Current Transducer", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 429, pp. 13-19, 2015.
11. Dominiak-Dzik, G., and Ryba-Romanowski, W., "Structural and Luminescent Properties of Crystalline Microstructure in the GeO_2 - PbO - PbF_2 Glass-ceramics Doped with Luminescent Ions", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 451, pp. 586-590, 2008.
12. Nouri, M., Tavoosi, M., and Alizadeh, P., "Processing and Optical Properties of Transparent GeO_2 - PbO - MgO - MgF_2 Glass-ceramics", *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 17524-17529, 2016.
13. Singh, S., and Singh, K., "Nanocrystalline Glass-ceramics: Structural, Physical and Optical Properties", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1081, pp. 211-216, 2015.
14. Nikolić, J. D., Smiljanjić, S. V., Matijašević, S. D., Živanović, V. D., Tošić, M. B., Grujić, S. R., and Stojanović, J. N., "Preparation of Glass-ceramic in Li_2O - Al_2O_3 - GeO_2 - P_2O_5 System", *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 7, pp. 147-151, 2013.
15. Volpi, V., Montesso, M., Ribeiro, S. J. L., Viali, W. R., Magon, C. J., Silva, I. D. A., Donoso, J. P., and Nalin, M., "Optical and Structural Properties of Mn^{2+} Doped PbGeO_3 - SbPO_4 Glasses and Glass-ceramics", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 431, pp. 135-

139, 2016.

16. Fray, A. F., and Nielsen, S., "Germinate Glasses: Removal of OH Absorption Bands", *Infrared Physics*, Vol. 1, pp. 175-186, 1961.

17. Wolfe, W. L., and Zissis, G. J., *The Infrared*

Handbook, Environmental Research Institute, Michigan, p. 1737, 1985.

18. Palik, E. D., *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Orlando, p. 999, 1985.