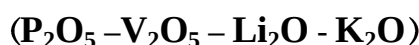


بررسی ویژگی های ساختاری و اپتیکی شیشه های با ترکیب



سمیرا، وفايي^۱؛ محمد حسين، حکمت شعار^۲

^{۱،۲} گروه فیزیک دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز

Samiravafaei91@yahoo.com, Hekmatshoar@sut.ac.ir

چکیده

فیلم های نازک شیشه ای با ترکیب $40P_2O_5 - 30V_2O_5 - (30 - x)Li_2O - xK_2O$ به روش متداول سرد کردن سریع مذاب تهیه شد. الگوی پراش پرتو X ویژگی امورف بودن نمونه ها را تایید کرد. خواص IR و UV نمونه ها بررسی شده است. تغییرات غیر خطی گاف نوری و انرژی اورباخ اثر قلیایی مرکب را نشان داده اند. طیف سنجی IR، وجود گروه های پیوندی $P-O-P, PO_2^-, PO_2, V-O-V, V-O-P, V=O$ را تایید کرد. کلید واژه: اثر قلیایی مرکب، فیلم های شیشه ای

Investigation of structural and optical properties of glasses with composition of $(P_2O_5 - V_2O_5 - Li_2O - K_2O)$

Samira, Vafaei¹; Mohammad Hossein, Hekmat shoar²

^{1,2} Department of Physics, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz

Abstract

Glassy thin films with composition of $40P_2O_5 - 30V_2O_5 - (30 - x)Li_2O - xK_2O$, were prepared by conventional melt quenching method. X-ray diffraction patterns confirmed the glassy character of the samples. UV and IR properties of samples have been investigated. Non linearly variation of optical band gap and Urbach energy have exhibited a mixed alkali effect. IR spectroscopies confirmed the existence of P-O-P, PO_2^- , PO_2 , V-O-V, V-O-P, V=O bond groups.

Keywords: Glassy films, Mixed alkali effect

مقدمه

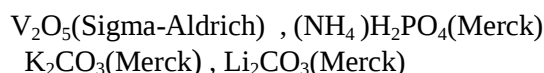
می شود که این امر بیش تر قابل توجه در خواصی است که شامل حرکت یونها هستند مانند رسانایی الکتریکی، اتلاف دی الکتریک، اصطکاک داخلی و چسبندگی، این پدیده "اثر قلیایی مرکب" نامیده می شود [۲]. که موضوع تحقیقات زیادی در چند دهه اخیر بوده است. "اثر قلیایی مرکب" در شیشه های اکسیدی اگر به خوبی فهمیده شوند میتوانند نقش اساسی در کنترل ویژگی های مطلوب در صنعت و تکنولوژی بازی کنند [۳].

شیشه های اکسیدی حاوی یون های فلزات انتقالی به خاطر رفتار کلید زنی شان از لحاظ تکنولوژی مهم هستند، در این شیشه ها، یون های فلزات انتقالی در بیش از یک ظرفیت حضور دارند و رسانایی الکتریکی به خاطر جهش حامل های بار از یون با ظرفیت پایین به یون با ظرفیت بالا به صورت پلارونی می باشد. ویژگی های الکتریکی شیشه های اکسیدی حاوی فلزات انتقالی به همراه یون های قلیایی از نوع مرکب، پلارونی و یونی می باشد [۱]. در بسیاری از سیستم های شیشه ای شامل اکسید های قلیایی دیده شده است که جایگزینی تدریجی یک قلیایی با قلیایی دیگر موجب تغییر غیر خطی شدیدی در بسیاری از ویژگی های ترکیب

¹Mixed alkali effect

روش ساخت و آماده سازی نمونه ها

در این آزمایش برای تهیه نمونه های شیشه ای با ترکیب جدید ، از روش سرد کردن سریع مذاب^۱ استفاده گردید. در اثر سرد کردن سریع، اتم ها فرصت کافی جهت نظم گیری ندارند و در نتیجه ساختار شیشه ای حاصل می شود. مقادیر معینی از مواد اولیه (با استفاده از ترازویی با دقت 0.1(mg) شامل:

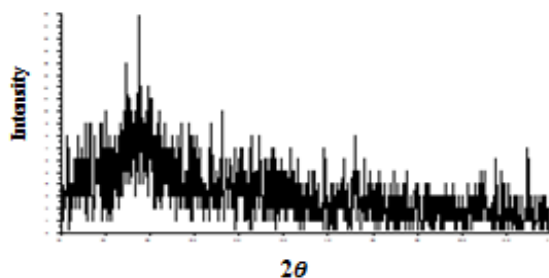


را با هم ترکیب کرده و برای بدست آوردن مخلوطی یکنواخت ، خوب به هم زده شدند . سپس مواد به داخل بوته الومینا که قبلا با استون شسته شده بود، ریخته شدند. بوته در داخل کوره الکتریکی ، حدود یک ساعت در دمای ثابت 200°C نگه داشته شد تا واکنش های اولیه انجام گیرد و ناخالصی ها از ترکیب خارج شوند، سپس دمای کوره به آرامی بالا برده شد تا به دمای ذوب ترکیب، در حدود 800°C برسد. مذاب حاصل یک ساعت در این دما قرار گرفت و در این مدت چندین بار با لوله الومینا به هم زده شدند تا مذابی همگن حاصل گردد. به منظور تهیه نمونه های کپه ای^۲ و انجام تست XRD ، ماده مذاب را طی شرایطی در کوره دیگر با دمای 400°C به سرعت سرد کرده و برای تهیه فیلم های نازک دمشی، لوله ای از جنس الومینا را در مذاب همگن فرو برده و با دمش از طرف دیگر ، فیلم هایی با ضخامت میکرومتر تهیه گردید.

نتایج و تحلیل داده ها

پراش پرتو X یک روش مفید برای شناسایی وجود کریستال در زمینه های شیشه ای است. الگوی پراش پرتو X مواد امورف کاملا متفاوت با مواد کریستالی می باشد. الگوی XRD مواد شیشه ای هیچ گونه پیک تیز یا مجزایی نشان نمی دهد[۳].

شکل ۱ نشانگر وجود ساختار غیر بلوری (امورف) در نمونه ها می باشد.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو X برای نمونه ای با ترکیب:
 $40\text{P}_2\text{O}_5-30\text{V}_2\text{O}_5-15\text{Li}_2\text{O}-15\text{K}_2\text{O}$

بررسی های نوری در مواد امورف ، در دو محدوده فرکانسی انجام می گیرند: محدوده اول شامل نور فروسرخ است که دارای طول موجی بین $(400-0.8)\mu\text{m}$ می باشد و انرا اصطلاحا طیف سنجی IR^۳ می نامند. جذب در ناحیه مادون قرمز ، در نتیجه ارتعاشات مولکولی می باشد که از بررسی و تحلیل طیف حاصل در این محدوده ، میتوان ساختار مواد و نوع پیوند ها را تعیین کرد.

محدوده دوم شامل نور فرابنفش و مرئی است که دارای طول موجی در محدوده $(200-700)\text{nm}$ می باشد و اصطلاحا انرا محدوده طیف سنجی UV^۴ می نامند. جذب نور در ناحیه ماوراءبنفش و مرئی ، از برانگیختگی الکترونی حاصل می شود[۴].

ضریب جذب مواد امورف با افزایش انرژی فوتون به صورت نمایی تغییر می کند. سه ناحیه را میتوان در طیف جذبی مواد امورفی از هم جدا کرد. در شکل ۲ این سه ناحیه با A ، B و C نمایش داده شده است.

ناحیه A: این ناحیه در انرژی های پایین دیده میشود. در این ناحیه حالات تحرکی نداریم و میزان جذب حامل های آزاد به نوع ماده و خلوص آن بستگی دارد.

ناحیه B: در این ناحیه ضریب جذب یک افزایش نمایی را نشان میدهد و به آن رفتار اورباخ^۵ می گویند. در این ناحیه میزان جذب از رابطه ابدست می آید.

$$\alpha = A \exp(\hbar\omega/E_u) \quad (1)$$

که $\hbar\omega$ انرژی فوتون فرودی و E_u انرژی اورباخ می باشد.

^۳Unicam 4600

^۴JENWAY 6705 UV-Vis Spectrophotometer

^۵Urbach

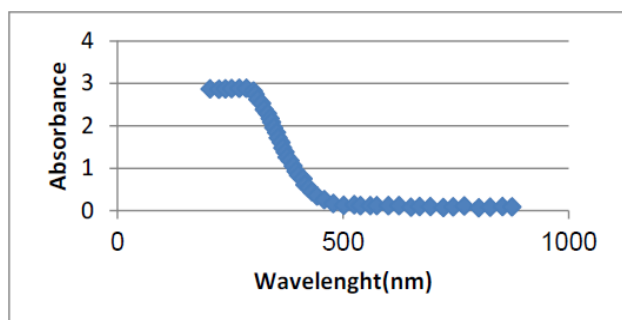
^۱Melt quenching technique

^۲Bulk

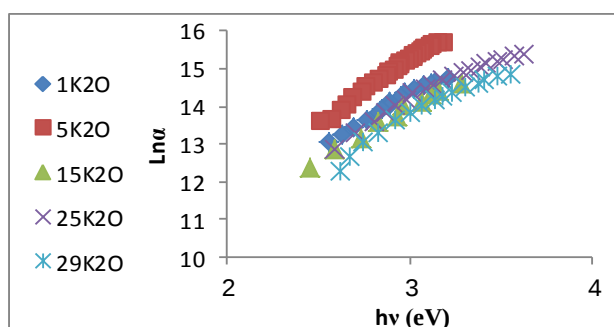
ناحیه C: این ناحیه در انرژی های بالا قرار دارد و فوتون تابیده شده انرژی کافی جهت تحریک الکترون از باند ظرفیت به رسانش را دارد و در این ناحیه می توان ضریب جذب را از رابطه ۲ بدست آورد:

$$\alpha(\omega) = A(\hbar\omega - E_{opt})^n / \hbar\omega \quad (2)$$

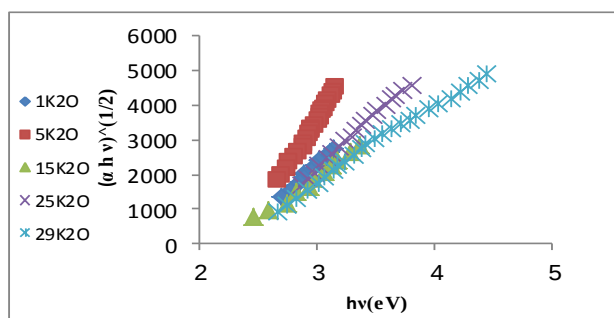
در این رابطه A ضریب ثابت و ω بسامد تابش فرودی و E_{opt} گاف اپتیکی در ماده می باشد. برای گذارهای مستقیم $n=1, 2, \dots$ و برای گذارهای غیر مستقیم $n=1/2, \dots$ باشد [۵،۶].



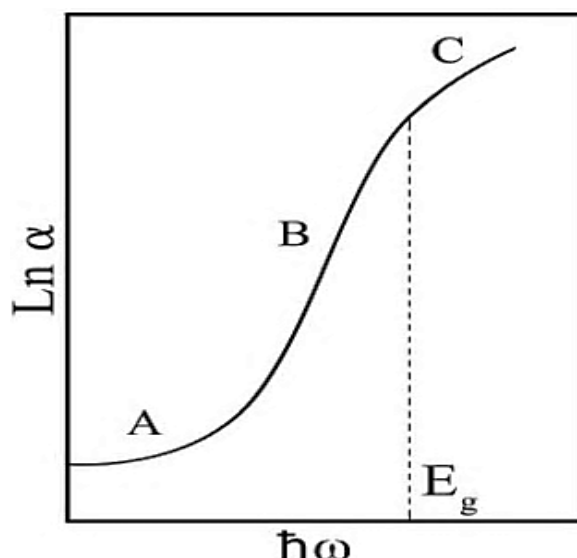
شکل ۳: طیف جذب اپتیکی برای نمونه x=25



شکل ۴: نمودار $\ln \alpha$ بر حسب انرژی فوتون فرودی $h\nu$ (eV)

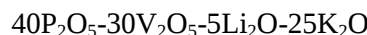


شکل ۵: نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی $h\nu$ (eV)



شکل ۶: تغییرات لگاریتم جذب بر حسب انرژی فوتون فرودی

آنالیز مرئی ، فرابنفش در محدوده طول موجی nm (۹۰۰-۱۹۰) از نمونه های مورد نظر گرفته شد. طیف جذب اپتیکی نمونه شیشه ای با ترکیب:



در شکل ۳ نشان داده شده است، نمونه های شیشه ای دیگر در سری حاضر رفتار طیفی مشابهی نشان داده اند.

با توجه به روابط ۱ و ۲، از رسم نمودار $\ln \alpha$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی و تحلیل قسمت خطی آن ها، به ترتیب میتوان انرژی اورباخ و اندازه گاف اپتیکی را محاسبه کرد. که در شکل های ۴ و ۵ نمودار آن ها نشان داده شده است. اندازه گاف اپتیکی غیرمستقیم و انرژی اورباخ در جدول ۱، آورده شده است. مشاهده می شود که گاف انرژی و انرژی اورباخ به صورت غیر خطی تغییر می کنند که نشان دهنده وجود " اثر قلیایی مرکب " می باشد.

تغییرات غیر خطی گاف انرژی اپتیکی را میتوان به شکل گیری تعداد زیادی اکسیژن غیر پیوندی در سیستم شیشه ای نسبت داد. رفتار مشابهی در سیستم شیشه ای: $B_2O_3-WO_3-Li_2O - K_2O$ مشاهده شده است. به صورت عمومی فرض می شود که دنباله جذب مشاهده شده در مواد متفاوت با ترکیب های مختلف، باید منشا فیزیکی یکسانی داشته باشند. این منشا را میتوان به مشارکت فونون ها در انتقال غیر مستقیم الکترونی نسبت داد [۳].

گاف اپتیکی (eV)	انرژی اورباخ (eV)	x(%mol)
۲,۰۸	۰,۳۶	۱
۲,۰۹	۰,۴۳	۵
۲,۱۵	۰,۳۵	۱۵
۲,۲۶	۰,۲۳	۲۵
۲,۰۴	۰,۳	۲۹

جدول ۱: اندازه گاف اپتیکی و انرژی اورباخ

نوع پیوند	عدد موج (cm ⁻¹)
(پیوند کششی نامتقارن) P-O-P	(۸۴۰-۹۵۰)
(پیوند کششی متقارن) P-O-P	(۶۷۰-۸۰۰)
(پیوند خمشی) P-O-P	(۴۲۰-۶۲۰)
(پیوند کششی) PO ⁻	(۹۰۰-۱۰۳۵)
(پیوند کششی متقارن) PO ₂	(۱۱۰۰-۱۱۷۰)
(پیوند کششی نامتقارن) PO ₂	(۱۲۰۰-۱۳۰۰)
(ناخالصی های H ₂ O) O-H	(۱۷۱۰-۳۴۸۰)
پیوندهای V-O-V, V-O-P	(۶۳۰-۷۶۰)
پیوند V=O	(~۹۲۰)

جدول ۲: پیوندهای مشاهده شده در نمونه ها

منابع :

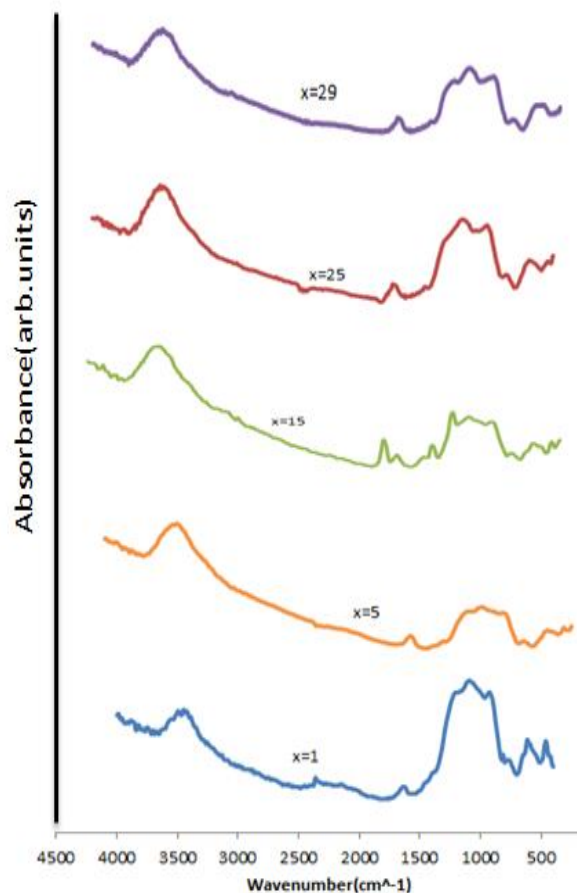
- [1] G.Padmaja , P.Kistaiah ; *Studies On Transport Properties Of Fe³⁺: Li₂O – K₂O – CdO – B₂O₃ Glasse System : An Evidence of Mixed Alkali Effect ; Journal of Modern Physics* ; 2013 , 4,855-858
- [2] K.J. Rao , *Structural Chemistry of Glasses*, Elsevier, Amsterdam, 2002
- [3] A. Edukondalu , M . A . Samee , Shaikh Kareem Ahmmad , Sair MD . Taqiullah , , Syed Rahman , K . Siva Kumar, *Optical Properties on Li₂O- K₂O-WO₃-B₂O₃ Glass System . International Journal of Modern Physics: Conference Series*, Vol. 22(2013)278-283
- [۴] موسوی، سیده الهام؛ حکمت شعار، محمد حسین؛ احمدی دوست، حامد؛ بررسی خواص اپتیکی و ساختاری نیم رساناهای امورف لیتیم فسفات حاوی Zn O؛ مقاله نامه کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۲.

[۵] میرزایی، مهدی؛ رساله دکتری، ۱۳۹۲، دانشگاه صنعتی سهند.

[۶] سهیلی، احسان؛ حکمت شعار، محمد حسین؛ پرچم، فرشاد؛ "تحلیل طیف های UV و IR بدست آمده از نمونه های امورف شیشه ای با ترکیب $P_2O_5 - MoO_3 - CaO - Li_2O$ ، مقاله نامه کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۲.

[۷] موسوی، سیده الهام؛ "پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۸۹، دانشگاه صنعتی سهند.

[8] N.Vedeanu , O.Coazar , I. Ardelean , V . Ioncu , *Raman and EPR Investigation of Some Lead-Phosphate Glasses with Vanadium and Copper Ions*, *Journal of Optoelectronics and Advanced materials* Vol.9, No . 4, April 2007, P.844 – 847

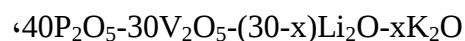


شکل ۶: طیف فروسرخ نمونه ها

طیف جذبی فروسرخ در محدوده طول موج $(400-4000) \text{ cm}^{-1}$ از نمونه های مورد نظر گرفته شد. شکل ۶ طیف های مورد نظر را نشان میدهد که وجود پیوند هایی که در جدول ۲ آمده است را تایید می کند [۷,۸].

نتیجه گیری

(الف): شیشه های قلیایی مرکب با ترکیب:



به روش سرد کردن سریع مذاب تهیه شدند.