بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

اثر آلایش CeO_2 بر خواص اپتیکی شیشه‌ی B_2O_3-PbO

افشین مقبلی، محمدرضا عبدی و حمیدرضا فلاح

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان

چکیده – در این کار شیشه‌ی خالص *B2O3-PbO* و آلاییده با روش ذوب-عملیات حرارتی تولید شد. سپس به منظور بهینه کردن خواص اپتیکی آن، آلایش این شیشه با اکسید سریم با غلظت‌های مختلف انجام شد. مشخصه یابی اپتیکی شیشه‌های تولید شده، با کمک روش طیف سنجی *UV-Visible* انجام گرفت. نتایج ما نشان می‌دهد که گاف انرژی آن‌ها به طور قابل توجهی می‌تواند با این آلایش کاهش یابد. این کاهش در نوار ممنوع با آلایش اکسید سریم نشان دهنده‌ی رفتار نیم رسانایی است. همچنین افزایش اکسید سریم موجب فشردگی و کاهش در پهنای دنباله نوار می‌شود.

کلید واژه- پهنای دنباله نوار، انرژی نوار ممنوعه، شیشه‌ی بوراتی

Effect of CeO_2 doping on the optical properties B_2O_3-PbO glasses

Afsheen Moghbeli, Mohammad reza Abdi and.Hamid reza Fallah

Department of Physics, Faculty of Science, University of Isfahan, Isfahan

Abstract- In this work pure and doped B_2O_3-PbO glasses is produced by the melt-quench technique. Different concentration of Ceo_2 is done for optimizing the optical characteristics. Optical analyses of glasses are carried out by UV-Visible spectroscopic measurement techniques. Our results show that by this method the band gap energy is decreased significantly. This decrease shows semiconductor behavior. Also increasing in Ceo_2 concentration cause to compaction and decrease in the width of band tail.

Keywords: width of band tail, band gap energe, borate glass

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]

۱- مقدمه

در دنیای پیشرفته امروزی، شیشه‌ها نقش مهمی دارند. در طول سال‌های اخیر، توجه خاصی به تهیه، مطالعه خواص ساختاری و فیزیکی شیشه‌های اکسید فلزات سنگین شده است، چرا که دارای ضریب شکست و چگالی بالا، قطبش پذیری و تراوایی نوری غیرخطی بزرگ هستند. در میان شیشه‌های اکسیدی، شیشه‌های بوراتی نمونه مناسبی برای مطالعه طیف فروسرخ هستند، چرا که دارای ساختاری ویژه‌ای هستند. B_2O_3 به عنوان پایه ساختاری تشکیل دهنده شیشه عمل می‌کند، زیرا دارای پیوند قوی، اندازه کاتیون پایین، گرمای امتزاج پایین و ظرفیت ۳+ است. در شیشه بورات، یون‌های B^{3+} به راحتی به طور شبکه مثلثی با اکسیژن تشکیل شبکه می‌دهد و اغلب به عنوان ماده دی‌الکتریک و نارسانا استفاده می‌شود. شیشه-های آلاییده به سریم، کاربردهای عملی متنوعی مانند واسط فعال لیزر، محافظ پرتو در ماده فیبر نوری و مواد سوسوزن به کار گرفته می‌شود. در نور مرئی شفاف و تابش فرابنفش را جذب می‌کند[۱].

هدف از این کار، آزمایش اثر آلایش CeO_2 بروی خواص نوری و نوار ممنوع نوری شیشه‌ی B_2O_3-PbO و بررسی کاربردهای آینده آن خواهد بود.

۲- کارهای تجربی

شیشه‌ی B_2O_3-PbO-CeO_2 با روش ترکیب و ذوب مواد اسید بوریک، اکسید سرب و اکسید سریم با خلوص ۹۹/۹۹٪ ساخته شدند. مواد بالا در یک هاون از جنس عقیق مخلوط شده و به مدت یک ساعت به همگنی مناسبی برسد. مخلوط در دمای 1000ºC در بوته‌ی چینی به مدت ده دقیقه ذوب و به مدت یک ساعت برای عملیات حرارتی در دمای 450ºC جهت کاهش فشارهای مکانیکی داخلی نگه داشته شدند[۲]. برای توضیح بیشتر، کوره بعد از آنکه به دمای مورد نظر رسید، ترکیب مواد را در یک بوته‌ی چینی ریخته و در کوره قرار می‌دهیم. بعد از ده دقیقه ترکیب مذاب را در یک قالب استیلی قرصی شکل ریخته و سریعا به یک گرم کن از پیش گرم شده در دمای 450º به مدت یک ساعت قرار می‌دهیم. نسبت‌های مولی مواد برای پنج ترکیب مختلف در جدول ۱ آورده شده است. برای تبدیل درصد مولی به درصد وزنی کافی است فرض کنیم که وزن یک مول از ترکیب مثلا 0/7B_2O_3-0/3PbO را می‌خواهیم حساب کنیم. از یک مول،0/7 مول مربوط به B_2O_3 و 0/3 آن PbO است. با ضرب کردن این جزء در جرم مولکولی‌شان و جمع هر جزء جرم‌ها، جرم کل بدست می‌آید که با تقسیم کردن جرم هر جزء بر جرم کل، جزء وزنی به‌دست می‌آید.

جدول ۲-۱: غلظت نسبی مواد بر حسب (mol%)

شیشه	CeO2(%)	PbO(%)	B2O3(%)
C1	0	30	70
C2	0.5	29.5	70
C3	1	29	70
C4	1.5	28.5	70
C5	2	28	70

شیشه‌های تهیه شده جهت آماده سازی برای بیناب سنجی UV-Visible توسط سنباده‌های مختلف توسط دستگاه پالیش ابداعی متوازی‌السطوح، صاف و به ضخامت 3mm رسانیده شد.

طیف حاصل از نمونه‌ها توسط طیف نمای JASCO مدل V-670 انجام گرفت. در این طیف نمای، از روش دو پرتوی استفاده می‌شود که به طور خودکار سهم بازتابش از سطح روبروی چشمه را در نظر می‌گیرد.

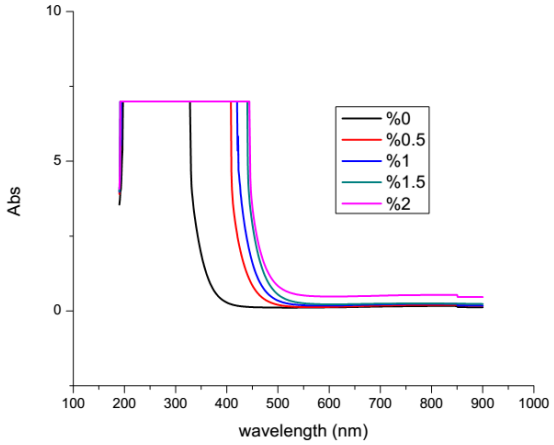
۳- بحث

طیف جذبی نمونه های فوق در شکل ۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود که لبه‌ی نوار جذب به تدریج به طول موج‌های بلندتر منتقل می‌شود، که ناشی از افزایش غلظت اکسید سریم در شیشه است. این انتقال لبه‌ی نوار ناشی از تبدیل بیشتر یون Ce^{3+} به یون Ce^{4+} است. در واقع می-توان به کمک این برهم کنش توضیح داد[۲] :

$$Ce^{3+} + HC \rightarrow Ce^{4+} \qquad Ce^{4+} + EC \rightarrow Ce^{3+}$$

که HC مرکز گیراندازی حفره با کاتیون‌ها و EC مرکز گیراندازی الکترون با آنیون‌ها است. بعلاوه این انتقال می-تواند از تبدیل گروه‌های BO_3 به گروه‌های BO_4 نیز باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]

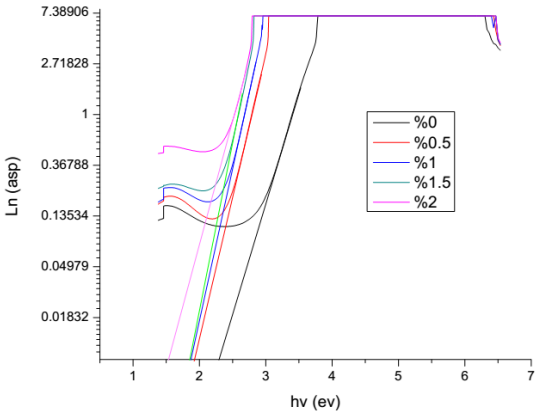


شکل ۱: ضریب جذب نمونه‌ها در ناحیه‌ی طیفی فرابنفش- مرئی

در طول موج‌های 200 تا 300nm یک طیف غیر فیزیکی مشاهده می‌کنیم که ناشی از تغییر آشکارساز uv-visible است. نتایجی که ما لازم داریم در این ناحیه قرار نمی‌گیرد. ضریب جذب نزدیک لبه‌ی نوار جذب برای مواد آمورف با یک وابستگی نمایی به انرژی فوتون $h\vartheta$ که به رابطه اورباخ معرف است، شناخته می‌شود. رابطه[۱]

$$\alpha(\vartheta)=\alpha_0\exp\left(\frac{h\vartheta}{E_u}\right) \qquad (1)$$

که α_0 یک ثابت، E_u انرژی است که به عنوان پهنای دنباله‌ی حالت‌های موضعی در نوار ممنوعه قرار دارند، ϑ فرکانس تابش و h ثابت پلانک است. لگاریتم ضریب جذب به صورت تابعی از انرژی فوتون در شکل ۲ رسم شده است. E_u می‌تواند در واقع معیاری برای تشخیص مقدار بی‌نظمی یا تغییر اثر محیطی کاتیون‌ها باشد. در جدول شماره ۲ مقدار این پارامتر داده شده است، که به‌طور کلی شاهد کاهش آن با افزایش غلظت اکسید سریم می‌باشیم. عواملی که بر پهنای دنباله نوار موثر هستند عبارتند از: بالا و پایین بودن عدد کوئوردیاسیون مربوط به یک اتم خاص، متغیر بودن طول پیوند و زاویه‌ی پیوند بین اتم‌های شبکه[3] . بنابراین افزایش غلظت کاتیون‌های سریم، باعث افزایش میدان‌های محلی و گسترده شدن سه عامل بالا شود.



شکل۲ :مقایسه بین پهنای دنباله نوار نمونه‌ها و محاسبه‌ی انرژی اورباخ

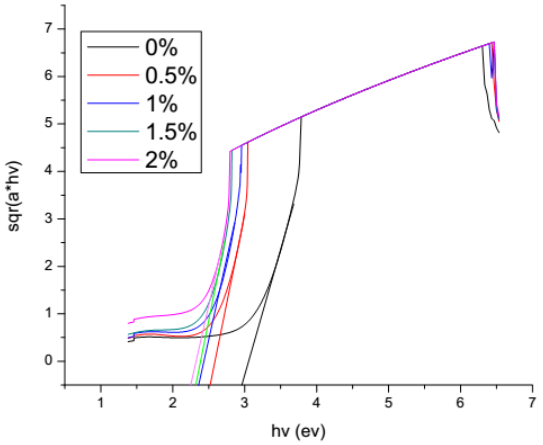
رابطه بین نوار ممنوع نوری و ضریب جذب با انرژی با رابطه‌ی زیر داده می‌شود[۱]

$$\alpha h\vartheta = B\left(h\vartheta - E_{opt}\right)^{1/2} \qquad (2)$$

که E_{opt} نوار ممنوع نوری و B یک ثابت است. $1/2$ معرف گذارهای مستقیم مجاز است. بنابراین با رسم $(\alpha h\vartheta)^{1/2}$ به عنوان تابعی از انرژی، می‌توان E_{opt} برای گذارهای مستقیم با برون‌یابی ناحیه‌ی خطی منحنی به محور انرژی را بدست آورد. از جدول ۲ بدیهی است که انرژی نوار ممنوع با افزایش غلظت اکسید سریم کاهش می‌یابد. این‌گونه می‌توان بحث کرد که ساختار فشرده شده است، که ناشی از تعداد زیادی از یون‌های اکسیژنی است که در دسترس ساختار شیشه قرار می‌گیرند که منجر به تغییر شبکه از تری گونال BO_3 به تتراگونال BO_4 می‌شود. این نوع شیشه‌ها، تنها در دو حالت تری گونال و تتراگونال مربوط به جزء B_2O_3 شکل می‌گیرد، که با توجه به طیف گیری که انجام پذیرفت، قابل نتیجه گیری است. این استنباط توسط آنالیز FTIR در کارهای که این جزء در آن است، اثبات شده است. نتیجه این انقباض شبکه، گروه‌های تتراگونال است که پیوند قوی‌تری ایجاد می‌کنند و باعث کاهش نوار ممنوع نوری می‌شود[4] . در واقع، منشأ نوار ظرفیت از ترکیب حالت‌های الکترونی تک-جفت است در حالی که نوار رسانش ناشی از حالت‌های ضد پیوندی است. پس افزایش در قدرت پیوندی بین اتم‌ها سبب یک شکافتگی بزرگ بین نوار رسانش و نوار ظرفیت

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]

می‌شود که منجر به افزایش انرژی گاف ممنوع E_{opt} خواهد شد.



شکل ۳ : اندازه گیری نوار ممنوع شیشه‌ی آمورف

جدول ۲: نتایج اندازه گیری دو پارامتر مهم پهنای دنباله نوار و انرژی آمورف

شیشه	پهنای دنباله نوار(ev)	انرژی نوار ممنوع(ev)
C1	۰.۳۹	2.97
C2	۰.۲۱	2.51
C3	۰.۱۷	2.46
C4	۰.۲۰	2.37
C5	۰.۱۲	2.30

۴- نتیجه‌گیری

نشان داده شده که مقدار انرژی نوار گاف مستقیم با افزایش غلظت اکسید سریم افزایش می‌یابد که ناشی از دو عامل تبدیل کاتیون‌های Ce^{3+} به Ce^{4+} و دیگری تبدیل ساختار شبکه تری‌گونالی به تتراگونالی است.

پهنای دنباله نوار که نشان دهنده مقدار بی‌نظمی در ساختار شبکه است، به طور کلی افزایش یافته بود که ناشی از حضور کاتیون‌های قوی Ce^{4+} در شبکه آمورف است.

مراجع

[1] M. A. Marzouk, "*Optical characterization of some rare earth ions doped bismuth borate glasses and effect of gamma irradiation*," Journal of **Molecular Structure 1019**, 80-90 (2012).

[2] G. Pal Singh, and D. P. Singh, "*Spectroscopic study of ZnO doped CeO2–PbO–B2O3 glasses*," Physica B: **Condensed Matter 406**, 3402-3405 (2011).

[3] J. Singh, *Optical properties of condensed matter and applications* (**John Wiley & Sons**, 2006).

[4] G. Pal Singh, and D. P. Singh, "*Effect of WO_3 on structural and optical properties of CeO_2–PbO–B_2O_3 glasses*," Physica B: **Condensed Matter 406**, 640-644 (2011).

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]