مروری بر ترکیبات و روش‌های مختلف ساخت شیشه فتوکرومیک

احمد صبوری

دانشگاه علم و صنعت ایران

sabourya@metaleng.iust.ac.ir

چکیده: *در این پژوهش تلاش شده است با معرفی انواع شناخته شده و پر کاربرد ترکیبات و روش‌های مختلف ساخت شیشه‌های فتوکرومیک بعنوان دسته‌ای مهم از محصولات صنایع شیشه اپتیک که امروزه طیف وسیعی از انواع شیشه‌ها را در بر می‌گیرد، گامی در جهت شناساندن هر چه بیشتر شیشه‌های فتوکرومیک برداشته شود. چراکه نه تنها ساخت و استفاده از این محصولات در کشور ما هنوز جایگاه ویژه اقتصادی و صنعتی خود را پیدا نکرده است، بلکه حتی شناخت کافی در مورد این محصولات، نحوه عملکرد و انواع شرایط ساخت و کارکرد آنها نیز وجود ندارد. در این مقاله سعی گردیده است تا خلاصه ای از روش های تولید صنعتی و تحقیقاتی شیشه های فتوکروم (با ترکیبات متداول آلومینوبوروسیلیکاتی و ترکیبات جدیدتر) مطرح و در مورد مزایا و معایب هر روش به طور مقایسه ای بحث گردد.*

کلمات کلیدی: *شیشه؛ فتوکرومیک؛ ترکیب ها؛ روش های ساخت*

۱- مقدمه

شیشه اپتیک حاصل شناخت علمی انسان از ماهیت شیشه است و تاریخ واقعی آن بعنوان یک صنعت مستقل و در عین حال علمی از اواسط قرن بیستم آغاز شده است.

اگر چه شیشه به خودی خود یک وسیله نوری است، ولی در تعاریف صنعتی شیشه اپتیک به شیشه ای گفته می شود که هنگام برخورد نور با آن یک تغییر یا تحول جهت دار در نور یا در شیشه صورت گیرد. این تغییر می تواند انتقال، انعکاس، جذب یا تجزیه انتخابی نور و یا جمع آوری، تبدیل و تقویت نور، یا تغییر قانونمند ساختار میکروسکوپی شیشه باشد[۱] .

۱-۱-شیشه‌های فتوکرومیک

دسته ای از عناصر هستند که در شیشه بصورت کلوئیدی در آمده و ایجاد رنگ می‌کنند مثل طلا و نقره و مس. این شیشه ها پس از ذوب و عملیات حرارتی بی رنگ هستند ولی پس از تنش زدایی و با انجام عملیات حرارتی مخصوص، ذرات یا جوانه های بلوری هالیدها در آنها بوجود می آیند که ویژگی‌هایی از قبیل ضریب جذب شیشه را تغییر می‌دهند. این شیشه‌ها به شیشه‌های حساس به نور معروفند. شیشه‌هایی که با تابش نور دارای ذرات کلوئیدی شده و این ذرات کلوئیدی با قطع تابش نور، دوباره به حالت اولیه برگشته و شفاف می‌شوند، شیشه‌های فتوکرومیک نامیده می شوند.[۱]

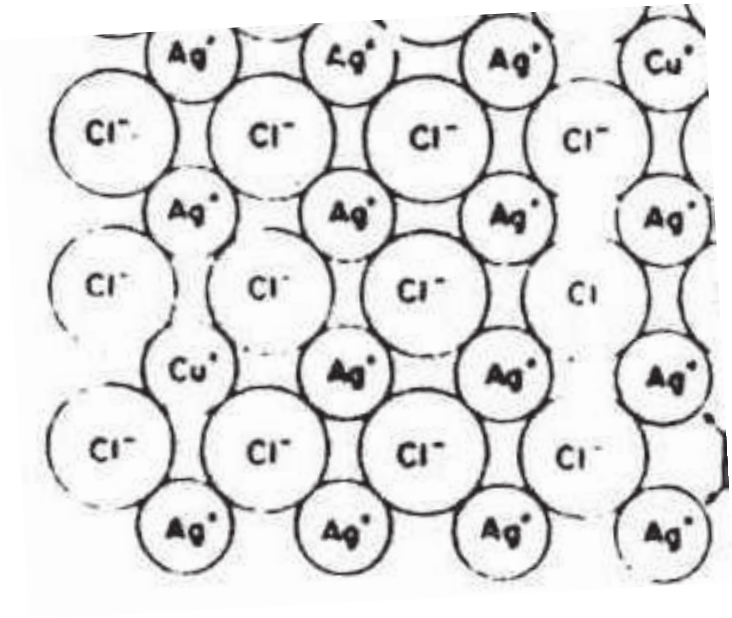
در حقیقت شیشه‌های فتوکرومیک شیشه‌هایی هستند که در صورت قرار گرفتن در معرض تابش امواج الکترومغناطیس در محدوده های خاص (معمولا بنفش و فرا بنفش) میزان انتقال نور آنها در محدوده نور مرئی به شدت افت کرده و در صورت قطع این تابش میزان انتقال نور با سرعتی قابل توجه به حالت اولیه بر می‌گردد. علت این پدیده بوجود آمدن تعداد زیادی مراکز رنگی در شیشه ها در اثر تابش امواج الکترومغناطیسی با طول موج کوتاه واز بین رفتن مجدد آنها پس از قطع تابش است.[۲]

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

۱-۲-سازوکار تیره و روشن شدن شیشه های فتوکرومیک

تیره و روشن شدن شیشه‌های فتوکروم را می‌توان با فتولیز شدن بلورک‌های هالید نقره که در زمینه شیشه خنثی غوطه‌ور است توصیف نمود. این بلورک‌ها بخاطر آنکه اندازه بسیار کوچکی دارند آنچنان موجب تفرق نور نمی‌شوند بنا بر این شیشه کاملاشفاف به نظر می‌رسد.

شکل ۱ نمایش دو بعدی از چگونگی آرایش و چیده شدن تناوبی یونهای مثبت نقره و منفی کلر (یا برم) در بلور هالید نقره شیشه‌های فتوکروم را نشان می‌دهد. در این شکل حضور یون‌های یک ظرفیتی مس در برخی از مو اضع مثبت یونی را نیز می‌توان مشاهده کرد[۳].



شکل ۱- بلورهای هالید نقره قبل از تیره شدن[۳]

در یک بلور کامل چنین ناخالصی وجود نداشته و یون های نقره تمامی مواضع کاتیونی را اشغال می‌کنند.

اگر نوری با انرژی کافی (UV یا آبی) بر روی بلور بتابد مطابق با روابط زیر یک الکترون می تواند از یون کلر به یون نقره منتقل شود:

$$Cl^- + hf \rightarrow Cl^0 + \bar{e} \qquad (۱)$$

$$\bar{e} + Ag^+ \rightarrow Ag^0 \qquad (۲)$$

چون تمام مواضع کاتیونی در داخل بلور معادل هستند، انرژی سیستم با حرکت الکترون از یک موضع نقره به موضع دیگر تغییر نمی‌کند. این حرکت الکترون به طور موثری اتم نقره را از اتم کلر مجزا می‌سازد. اگر الکترون به اتم نقره‌ای برسد که با اتم‌های نقره مواضع داخلی شبکه معادل نباشد، در آنجا به تله می‌افتد.[۳]

پس می‌توان گفت در پی تابش نور، الکترون‌ها و یون‌های نقره لکه‌های نقره را در شیشه فتوکروم موجب می‌شوند.

باید توجه داشت که بر خلاف رابطه ۱ هیچگونه Cl^0 ایجاد نمی شود زیرا تمام یونهای کلرید در داخل بلورک هالید نقره مواضع معادلی را اشغال می کنند، انرژی سیستم وقتی که Cl^0 یک الکترون از یون کلرید همسایه قرض بگیرد تغییر نمی‌کند و Cl^0 از موضع اولیه شبکه به موضع همسایه حرکت می‌کند. وقتی که حفره به موضعی مجاور یون مس یک ظرفیتی می‌رسد، در موضعی خواهد بود که با مواضع آنیون‌های دیگر معادل نیست و بنابر این حفره در آنجا به تله می‌افتد. در حقیقت یون مس یک ظرفیتی مطابق با رابطه ۳ یک الکترون به Cl^0 همسایه می‌دهد و دو ظرفیتی می‌شود:

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

$$Cu^{+} + Cl^{0} \rightarrow Cl^{-} + Cu^{2+} \quad (۳)$$

تحرک حفره اگر به تله نیافتد خیلی زیاد خواهد بود و فرایند ۴ آنقدر سریع خواهد بود که هیچ ذره کلوئیدی تشکیل نشده و شیشه تیره نخواهد شد:

$$Cl^{0} + Ag^{0} \rightarrow Cl^{-} + Ag^{+} \quad (۴)$$

در این اثر یک جای خالی و یک یون مس دو ظرفیتی برای هر یون نقره که یک الکترون به تصرف در می‌آورد و در رشد لکه نقره مشارکت می‌کند تشکیل می‌شود. نتیجه کلی روابط ۱ و ۲ و ۳ و بوسیله رابطه ۵ بیان می‌شود:

$$Cu^{+} + Ag^{+} \rightarrow Cu^{2+} + Ag^{0} \quad (۵)$$

که در اینجا Ag^0 یکی از اتم‌های موجود درلکه نقره است. بنابر این در شکل قبلی، Cu^{2+} بجای Cl^0 ظاهر می‌شود. جاهای خالی بخاطر آن ظاهر می‌شوند که یون‌های نقره ای که قبلا در آن مواضع ساکن بودند اکنون قسمتی از ذرات کلوئیدی می‌باشند.

با ضعیف شدن تابش نور شیشه فتوکروم به حالت روشن اولیه خودش باز می‌گردد. پس در این حالت تیره شدن برگشت پذیر می‌باشد[۳].

۱-۳-نقش شیشه میزبان در شکل‌گیری سیستم ناهمگن

محدوده شیشه‌های فتوکروم ناهمگن بسیار وسیع است زیرا تعداد زیادی بلورهای حساس به نور وجود دارد. با این حال، تامین میزبان مناسبی که بلورها بتوانند در آن رسوب کنند مشکل می‌باشد.

در اولین اختراعات و مقالات مربوط به شیشه‌های فتوکروم اشاره می‌شود که هالیدهای نقره در هر نوع شیشه‌ای قابل رسوب دادن می‌باشد و انتخاب شیشه میزبان از نوع سدیم-آلومینیم-بورسیلیکات صرفا به دلایل فنی می‌باشد.[۴] این در حالی است که می‌توان شیشه‌های فتوکروم شفاف حاوی فاز هالید نقره را با زمینه‌های شیشه‌ای بسیار متنوعی همچون شیشه‌های بوراتی، شیشه‌های فسفاتی، شیشه‌های تلوریتی و غیره تهیه کرد. با این وجود هنوز میزبان‌هایی وجود دارند که فتوکروم کردن آن‌ها با هالیدهای نقره و مس موفقیت آمیز نبوده است (بعنوان مثال میزبان‌های شیشه‌ای مانند Na_2O-SiO_2 یا Na_2O-CaO-SiO_2)[۵].

این واقعیت را که میزبان شیشه‌ای در حالت مذاب باید قابلیت حلالیت بالایی برای ترکیبات هالید داشته باشد را می‌توان بعنوان شرط تحقق خاصیت فتوکروم وضع نمود. این حلالیت باید به شدت و بصورت ناپیوسته با کاهش دما کاهش یابد. یکی از دلایل کاهش حلالیت هالیدها به هنگام سرد کردن می‌تواند جدایش مایع-مایع نیمه پایدار باشد.[۶]

تمایل به جدایش فازی نیمه پایدار برای شیشه میزبان کافی نمی‌باشد. با توجه به نتایج کسب شده می‌دانیم با وجود آنکه سیستم شیشه سدیم- سیلیکاتی دارای یک ناحیه وسیع جدایش فازی نیمه پایدار می‌باشد با این حال امکان رسوب بلورهای حساس به نور هالید نقره در این سیستم تا بحال با شکست روبرو بوده است. بنابر این به نظر می‌رسد جدایش فازی نیمه پایدار تنها عامل کاهش ناپیوسته حلالیت هالید با کاهش دما نمی‌باشد.

عامل دیگر نزول ناگهانی حلالیت می‌تواند به تغییر عدد همسایگی اتم‌های بور و آلومینیم مربوط باشد.[۷] رابطه نسبت بور سه وجهی و چهار وجهی با دما متغیر است و میزان تغییر می‌تواند بالغ بر ۱۵ الی ۲۰ % باشد. هر چه دما بالاتر باشد، مقدار بور سه وجهی بیشتر است.[۸]

بنابر این می‌توان نتیجه‌گیری کرد که، در شیشه‌های بوراتی و بوروسیلیکاتی، هم تغییر در میزان جدایش فازی و هم تغییر در عدد همسایگی بور می‌تواند موجب فوق اشباع شدن هالید و در نهایت رسوب فاز بلوری شود. این مکانیزم‌ها هر دو می‌توانند با هم و یا مستقلاً در ایجاد فاز بلورین دخالت کنند. بعنوان مثال اخیراً

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

نشان داده شده است که در شیشه بوروسیلیکاتی حساس به نور، ناشی از رسوب میکروکریستال‌های هالید مس، هیچگونه جدایش فازی صورت نگرفته است.[۹]

حلالیت هالیدهای نقره و مس در مذاب شیشه نقش مهمی در رسوب فاز حساس به نور دارند. یون‌های نقره در شیشه‌های فسفاتی بیش از دیگر شیشه‌ها در برابر احیا شدن مقاومت می‌کنند و می توان غلظت اولیه آنها را تا۱۰ درصد جرمی در شیشه بالا برد.[۱۰]

۱-٤-انواع ترکیب‌های پر کاربرد و نقش افزودنی‌های معمول

الف- کلرید نقره

اما تا کنون توجه زیادی به شیشه‌های فتوکروم حاوی کلرید نقره معطوف شده است. این موضوع بدلیل پایداری حرارتی بیشتر کلرید در بین دیگر هالوژن‌های نقره می‌باشد. نقطه جوش AgCl بدون اینکه تجزیه شود ۱۵۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشد، در صورتی که AgBr در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد و AgI در دمای ۵۵۲ درجه سانتیگراد تجزیه می‌شوند. از طرفی دیگر مشاهده شده است که کاهش ^{Ag} / $_{Cl}$ افزایش سرعت بی‌رنگ شدن را به همراه دارد در صورتی که سرعت تیره شوندگی که خود تابعی از سرعت رنگ باختن می‌باشد توسط تابع پیچیده‌تری تعیین می‌شود.[۱۱]

ب- برمید نقره

برای حل بسیاری از مشکلات عملی که به هنگام استفاده از شیشه‌های فتوکروم با آن مواجه هستیم نیاز به انتقال لبه حساسیت به سمت طول موج‌های بلند می‌باشد. بررسی‌ها نشان داده است که شیشه‌های فتوکروم حاوی برم تا طول موج ۵۰۰ نانومتر (۲/۵ev) حساسیت دارند در صورتی که حساسیت شیشه‌های حاوی ید حتی تا ۶۰۰ (۲/۱ev) نانومتر است.[۱۱]

اختراعات ثبت شده در مورد شیشه‌های فتوکروم هتروژن ترکیبات زیادی را برای شیشه‌های فتوکروم مختلف معرفی می‌کند. در این اختراعات در وحله اول شیشه‌های حاوی AgCl(Br) و تعداد بیشتری از آنها شیشه‌های حاوی AgCl را مورد بحث قرار داده‌اند. ازطرف دیگر شیشه‌های حاوی AgBr و شیشه‌های حاوی ید یا در بایگانی ثبت اختراعات وجود ندارد و یا توسط ترکیبات دوتایی معرفی شده‌اند. همچنین می‌توان گفت که تفاوت عمده‌ای بین شیشه‌های حاوی AgCl و آنهایی‌که حاوی برم هستند وجود ندارد.[۱۱] ویژگی‌های بخصوصی نیز در فن ساخت شیشه‌های حاوی AgBr وجود ندارد. دمای بالاتر و مدت زمان طولانی‌تر عملیات حرارتی را برای شیشه‌های حاوی AgBr می‌توان ذکر کرد. به همین شکل جایگزینی برمید به جای کلرید منجر به افزایش اتلاف نقره بخاطر احیا شدن نقره، افزایش حساسیت نوری در طول موج‌های بلند طیف و کاهش حساسیت نوری کلی می‌شود.[۱۲]

پ- افزودنی مس

از طرفی دیگر نوع افزودنی در شیشه میزبان نیز تاثیر زیادی بر خواص فتو شیمیایی شیشه دارد. می‌دانیم که بلورهای خالص و کم عیب برمید و کلرید نقره فقط از طریق سطح‌شان نسبت به نور حساس هستند. اما در مورد بلورهای AgCl و AgBr که بدون تماس با هوا رشد کرده‌اند یا به عبارتی سطح آن‌ها عاری از ناخالصی Ag_2O می‌باشد، نه در سطح و نه در توده آنها نسبت به نور حساسیت نمی‌باشد.[۵]

حساسیت نوری شیشه‌های فتوکروم را می‌توان با اضافه کردن اجزایی که احیاء جزیی نقره را باعث می‌شوند افزایش داد. برای این منظور به شیشه‌های فتوکروم عواملی که در دمای پایین احیا کننده می‌باشند اضافه می‌شود.

در کلیه کارهای مربوط به شیشه‌های فتوکروم هالوژن نقره، یون‌های مس نقش مهمی در ایجاد حساسیت نوری بازی می‌کنند. مس به مقدار بسیار محدودی اضافه می‌شود. خواص فتوکروم را در شیشه‌های فاقد مس

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

نیز می‌توان مشاهده نمود، گر چه در این حالت اندازه ریز بلورهای هالید نقره مـی بایـست متجـاوز از ۲۰-۳۰ نانومتر باشند. چنین شیشه‌هایی به مقدار زیادی اپال هستند. افزودنی مس اجـازه مـی‌دهـد کـه شیـشه‌هـایی شفاف با ریز بلورهای زیر ۵ نانومتر بدست آید. اضافه کردن مس به چنین شیـشه‌هـایی نـه فقـط لبـه جـذب شیشه اولیه (عملیات حرارتی نشده) را بلکه لبه جذب شیشه‌هایی که فاز حساس به نور قـبلاً در آنهـا رسـوب کرده است را نیز جابجا می‌کند.

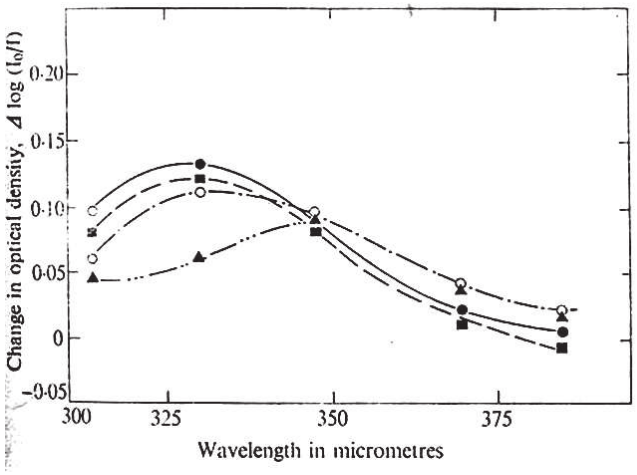
با مقایسه وابستگی غلظت جای خالی کاتیونی و خواص فتوکرومیک شیشه‌ها به مقدار مس در شیـشه، نقـش مس در ایجاد حساسیت نوری ریز بلورهای هالوژن نقره را در شیشه می‌توان مشخص نمود. افزودنی مس نـه تنها باعث افزایش حساسیت نوری می‌شود بلکه کاهش غلظت جای خالی کاتیونی را نیز به همراه دارد.[۱۳]

ت- ترکیب‌های جدیدتر

محاسبات کینتیکی نشان داده است که اگر چه شیشه‌های سیلیکاتی که تحت اتمسفر احیایی و در بوتـه‌هـای گرافیتی ذوب شده‌اند می‌توانند شرایط مناسب فتوکرومیک را از لحاظ سـرعت تیـره و روشـن شـدن از خـود نشان دهند[۱۴]، اما متاسفانه ضعف شیشه‌های مذکور پدیده خستگی[1] نوری در آنهاست کـه پـس از گذشـت مدتی بر سرعت تیره و روشن شدن (قابلیت فتوکرومیک) این شیشه‌ها تاثیرات منفی می‌گذارد. بنابر این سعی شده است که شیشه‌های فاقد هالید نقره مورد مطالعه قرار گیرند تا شاید بتوان خواص فتوکرومیـک را بـدون حضور این عیب بدست آورد. بدین منظور و برای انتخاب شیشه مبنا و بدلیل تنوع بـسیار زیـاد سیـستم‌هـای شیشه‌ای، انجام آزمایش بسیار سخت و تقریبا غیر ممکن است. اما از آنجایی که برخـی گـزارش‌هـای قبلـی حکایت از تغییر خواص نوری شیشه‌های سیستم کادمیوم بورو سیلیکاتی داشت، این شیشه به عنوان یکـی از کاندیداهای مناسب جهت بررسی شرایط ساخت شیشه فتوکرومیک مطرح شده است.[۱۵ و ۱۶]

آزمایش‌های متعدد وجود رفتار فتوکرومیک در این شیشه‌ها را تاییدکرد و ثابت شد که به منظور دسـتیابی بـه شرایط فتوکروم معمولا شرایط آنیلی با مدت زمـان‌هـای بـالای ۴۲/۵ سـاعت و دماهـای ۵۵۰-۷۰۰ درجـه سانتیگراد مورد نیاز است.

لازم به ذکر است که در این شیشه‌ها احتمالا رنگ بسیار کمرنگ مایل بـه زردی مـشاهده خواهـد شـد کـه ممکن است ناشی از احیاء جزئی کادمیوم بخاطر دماهای ذوب بالا (۱۴۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتیگراد) باشد.

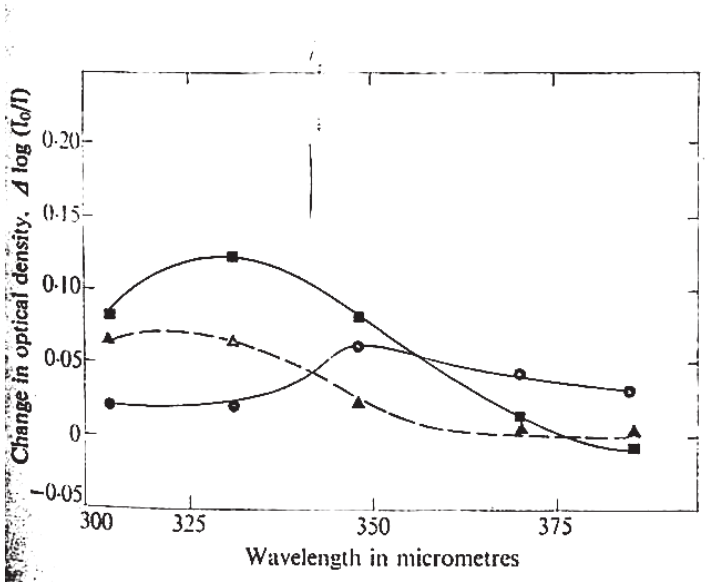


شکل ۲- طول موج بر حسب ترکیب[۱۵]

▲ ۱۰ ○۱۵ ■۲۰ ●۲۵ : B_2O_3(%)

[1] Fatigue

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]



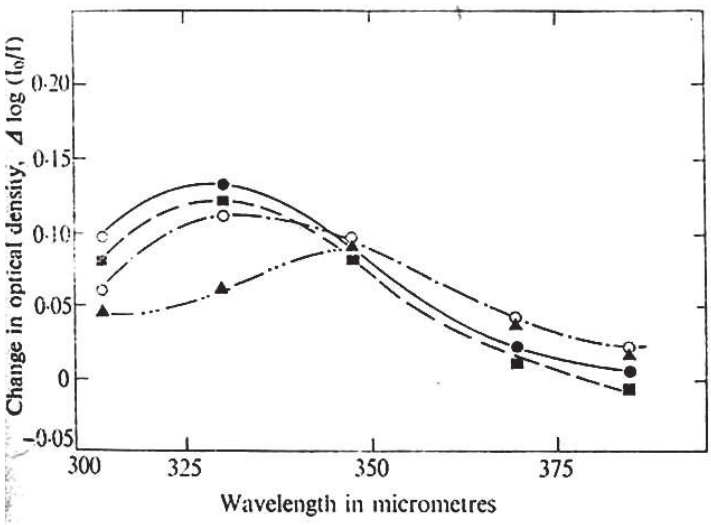
شکل ۳- شکل ۳ طول موج بر حسب ترکیب با نسبت SiO_2/B_2O_3 برابر ۱[۱۵]

CdO(%) : ● ۶۵ ■ ۶۰ ▲ ۵۵

پس از انجام آزمایش‌های نوری بر روی شیشه‌های سیستم کادمیوم بورو سیلیکاتی مشخص شد که تیره و روشن شدن این شیشه‌ها به شدت وابسته به ترکیب اولیه است. این نتایج به صورت خلاصه در اشکال ۲ و ۳ آورده شده است.

با توجه به اشکال مشاهده می‌شود که در یک نسبت ثابت SiO_2 / B_2O_3 تغییر دانسیته نوری به شدت وابسته به ترکیب است. در حالی که در یک درصد ثابت اکسید کادمیوم دانسیته نوری خیلی به ترکیب وابسته نیست. به علاوه با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایش‌های نوری مشاهده شد که شیشه با ترکیب $60CdO\text{-}25B_2O_3\text{-}15SiO_2$ قویترین خواص فتوکرومیک را به نمایش گذاشته است.[۱۵]

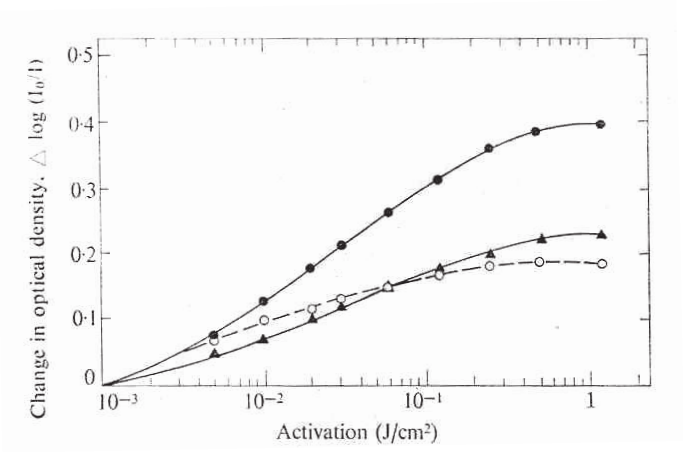
علاوه بر این تاثیر برخی از افزودنی‌ها هم برروی این شیشه‌ها مورد بررسی قرار گرفته که نتایج با کمک اشکال ۴ و ۵ بیان شده است. طبق این نتایج دیده می‌شود که افزودن مس سبب تیره شدن بیشتر این شیشه‌ها می‌شود.



شکل ۴- طول موج بر حسب ترکیب[۱۵]

▲ ۱۰ ○۱۵ ■۲۰ ●۲۵ : B2O3(%)

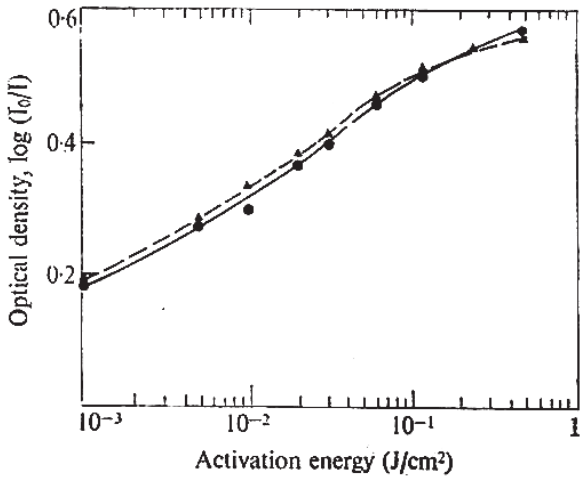
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]



شکل ۵- شکل ۵ تاثیر افزایش مس[۱۵]

Cu(%) : ●0.01 ▲ 0.05 ○ nil

در نهایت مزیت بسیار مهم شیشه‌های فتوکرومیک ساخته شده از ترکیبات سیستم کادمیوم بورو سیلیکاتی مربوط به عدم مشاهده آثار خستگی نوری در آنهاست که این مطلب در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶- بررسی خستگی نوری در شیشه های کادمیوم بوروسیلیکات[۱۵]

همانطور که مشاهده می‌شود حتی بعد از ۱۲۵۰ سیکل هیچ تغییری در خواص تیره شدن این شیشه بوجود نیامده است.

۱-۵- روش‌های مختلف ساخت شیشه فتوکروم

الف- روش مرسوم و سنتی

روش‌های مرسوم و سنتی ساخت شیشه‌های فتوکرومیک به اختصار اغلب شامل مراحل ذوب، شکل دهی و عملیات حرارتی بوده‌اند که به این ترتیب شیشه‌هایی معمولا به صورت بالک و با ابعاد کوچک بدست می‌آمد. بطور کلی در محصولات فتوکروم بعد از اینکه شیشه در دمای بالای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد ذوب شد و سپس شکل گرفت، به منظور تبلور میکروکریستال‌های هالید نقره از شیشه همگن، آنیل کردن در دماهای ۵۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابر این ساخت شیشه‌های بزرگ و تخت[1] اقتصادی، سخت می‌باشد. این مطلب باعث محدود شدن استفاده از شیشه‌های فتوکرومیک شده است. به همین دلیل

[1] Flat

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

امروزه محققان به دنبال روش‌های جدیدتری برای ساخت شیشه‌های فتوکرومیک هستند تا علاوه بر حفظ خواص فتوکرومیک، مشکلات مطرح در روش‌های سنتی نیز برطرف شده باشد.

ب – پوشش‌های فتوکروم

از جمله روش‌های جدیدتر ساخت شیشه‌های فتوکروم ایجاد پوشش‌های فتوکروم شامل کریستال‌های هالید نقره روی پایه‌های شیشه‌ای بوسیله روش سل–ژل می‌باشد.

استفاده از روش سل– ژل برای تهیه شیشه‌ها و سرامیک‌ها در دماهای پایین‌تر نسبت به روش‌های مرسوم ذوب و زینتر، شرایط مناسب‌تری را برای ساخت لایه‌های آلی یا غیرآلی فراهم می‌سازد. تا کنون روش‌های مختلفی برای تهیه پوشش‌های فتوکرومیک از روش سل– ژل مطرح شده است، اما مشکل اصلی این پوشش‌ها نیز این است که برای روشن‌شدن نیاز به عملیات حرارتی دارند و به طور کلی روشن شدن واکنش‌ها در دمای اتاق انجام نمی‌شود. اما بعدها مشخص شد که می‌توان با افزودن یون‌های مس به پوشش، حتی در دمای اتاق هم این لایه قادر به محو کردن واکنش خواهد بود[۱۷].

به عنوان یک مثال روش جدیدتر ساخت شیشه‌های فتوکرومیک با استفاده از پوشش دهی را می‌توان چنین تشریح کرد که در این روش ابتدا یک لایه محافظ سیلیکاتی[1] به روش پوشش دهی چرخشی[2] روی پایه شیشه‌ای ایجاد می‌شود. به این ترتیب این پوشش با ضخامت در حدود ۸۰nm مانع از مهاجرت یون‌های Ag^{+} به درون پایه شیشه‌ای می‌شود. در این ارتباط هنوز شیشه‌های سیلیکاتی به عنوان مناسب‌ترین گزینه در مورد پایه شیشه‌ای مطرح هستند.

لازم به ذکر است که روش پوشش دهی چرخشی روشی بسیار دقیق برای اعمال پوشش با اب عاد کاملا کنترل شده می‌باشد. در مرحله بعد مجموعه شامل قطعه و پوشش پخت می‌گردند[۱۸].

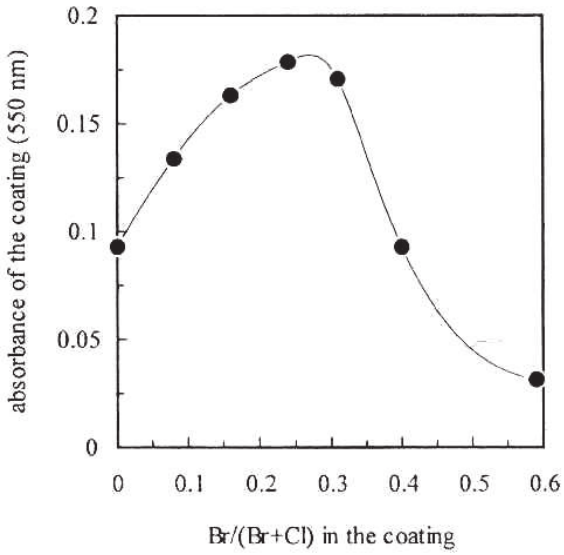
در ادامه نوبت به پوشش دهی لایه‌ای حساس به نور[3] روی این لایه محافظ است. این لایه حساس به نور معمولاً ضخامتی در حدود ۱/۰ μm دارد[۱۹].

اما از جمله نکات بسیار مهم در مورد این لایه دمای پخت آن است. پوشش‌های پخت شده در بالای ۳۰۰ درجه سانتیگراد شفاف و حساس به نور می‌شوند که این مطلب بدلیل رسوب میکروکریستال های AgCl در پوشش در این دماست. مقدار میانگین سایز کریستال‌های AgCl محاسبه شده از اندازه گیری‌های XRD در ۳۰۰ درجه سانتیگراد حدود ۲۰nm است که با افزایش دمای پخت به ۴۵۰ درجه سانتیگراد تا حدود ۱۶nm کاهش یافته است[۱۷].

از طرفی دیگر در شیشه‌های حاوی AgCl-AgBr میکروکریستال‌های محلول جامد، خصوصیات فتوکرومیک بیشتری را از آنهایی که فقط حاوی یکی از میکروکریستال‌های AgCl یا AgBr هستند از خود نشان می‌دهند. بنابراین افزودن برم به این پوشش‌ها در جهت بهبود خواص فتوکرومیک است. شکل ۷ کارایی تیره شدن پوشش‌ها را با تغییر نسبت Br / Cl+Br نشان می‌دهد. در این نمودار دمای پخت لایه‌های حساس به نور ۴۰۰ درجه سانتیگراد بوده است. همانطورکه مشهود است با افزایش نسبت‌های Br در Br / Cl+Br تا حدود ۲۴ درصد مولی، جذب تا ۰/۱۸ افزایش می‌یابد و درمورد میکروکریستال‌های $Ag(Cl_{1-x}Br_x)$ نیز ترکیبی که بهترین شرایط تیره شدن را داراست $Ag(Cl_{037}Br_{063})$ بوده است که فقط با ۲۴ درصد مولی Br پوشش داده شده بود. علت این ناهماهنگی نیز شاید بدلیل تفاوت در انحلال پذیری کلر و برم در زمینه شیشه باشد. که به طور کلی انحلال پذیری برم در زمینه شیشه‌ای کمتر از کلر است. و بنابراین برم به صورت ترجیحی در میکروکریستال‌های $Ag(Cl_{1-x}Br_x)$ وارد شده است[۱۷].

[1] Buffer layer
[2] Spin coating
[3] Photosensitive layer

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]



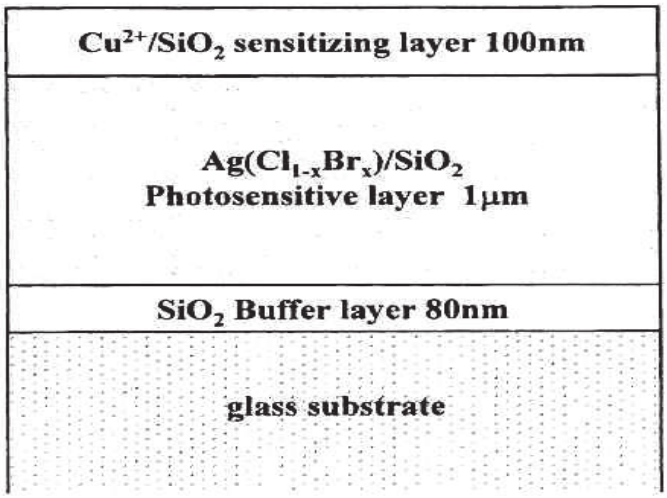
شکل ۷- مقدار جذب پوشش‌ها بعنوان تابعی از نسبت Br / (Cl+Br) در پوشش[۱۷]

با توجه به این مطلب وقتی که مقدار Br در پوشش بالای ۴۰ درصد مولی باشد دیگر پوشش نمی‌تواند شفاف باقی بماند و کدر می‌شود.

اما اگر چه پوشش‌های پخت شده بین ۳۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد در اثر تابش پرتو UV تیره شده‌اند اما در دمای اتاق مجدداً روشن نشدند.

برای رفع این عیب هم تلاش‌هایی انجام شده است. به این منظور در شیشه‌های فتوکرومیک تجاری مقدار کمی از یون‌های مس به عنوان عامل حساس کننده به داخل بلورک‌های هالید نقره افزوده می‌شود. در ابتدا سعی شد که یون‌های مس به صورت مستقیم به لایه حساس اضافه شود، اما افزودن یون‌های مس به محلول اولیه باعث توده‌ای شدن ذرات نقره می‌شد. بنابراین تلاش شد که راه دیگری برای افزودن یون‌های Cu^{2+} به لایه حساس به نور پیدا شود که در نهایت راه حل به شکل یک لایه پوشش اضافی مطرح شد که می توانست تاثیر بسیار مناسبی در روشن شدن واکنش در دمای اتاق داشته باشد. ضخامت این لایه در حدود ۱۰۰nm می‌باشد[۱۷].

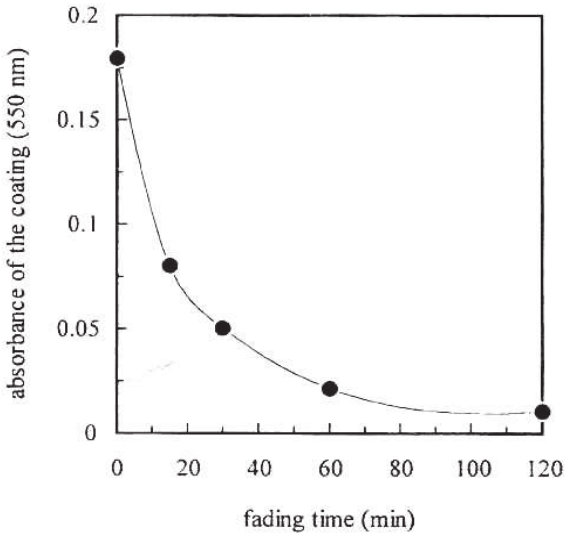
شکل ۸ به طور شماتیک یک برش عرضی از تمام لایه‌های پوشش اعمال شده روی پایه شیشه‌ای را نشان می‌دهد.



شکل ۸- نمای شماتیک برش عرضی پوشش‌های فتوکروم اعمال شده[۱۷]

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

شکل ۹ نیز رفتارروشن شدن پوشش تیره شده با لایه حساس کننده حاوی ۵ درصد مولی مس را نشان می‌دهد[۱۷].



شکل ۹- رفتار روشن شدن لایه حساس پوشش حاوی ۵ درصد مولی مس[۱۷]

پ- روش تعویض یونی

تعویض یا جایگزینی یونی[1] شیشه در حمام مذاب روشی است که در آن یون‌های فلزی موجود در مذاب به داخل ساختار شیشه نفوذ و جایگزین برخی از یون‌های شیشه می‌گردند.

روش تعویض یونی از حمام مذاب طی ۲۰ سال گذشته برای تولید ابزارهای نوری به صورت وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است. نتیجه آزمایش‌های متعدد حاکی از قابلیت تکرار پذیری عالی روش تعویض یونی از دیدگاه پروفیل نفوذ و غلظت یون مورد نظر، بخصوص در مورد یون‌های نقره بوده است.

روش تعویض یونی به علت امکان ارائه طیف وسیعی از یون‌هایی که به روش مذاب نمی‌توان آنها را به شیشه افزود روش منحصر بفردی است. از جمله مزایای دیگر این روش می‌توان به قابلیت انعطاف این روش در مورد یون‌های تعویض شونده و نوع شیشه پایه و ترکیب این دو جزء اشاره کرد. نکته بسیار مهم دیگری که در این روش وجود دارد این است که کنترل ظرفیت یون های مس امکان‌پذیر است.

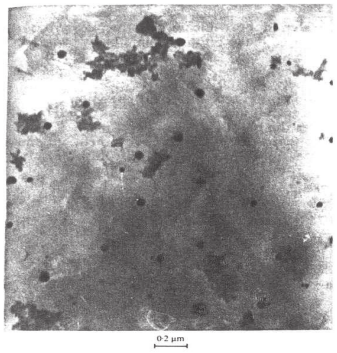
معمولا مقادیری اکسید مس برای بالا بردن حساسیت و افزایش تیره شدن شیشه فتوکروم به ترکیب شیشه افزوده می‌شود.

آنالیز XRD شیشه‌ها قبل و بعد از تعویض یونی وجود الگوی تفرق کریستال ها را در شیشه عملیات حرارتی شده نشان داد. به این ترتیب می‌توان گفت که یک فاز کریستالی در شیشه بعد از عملیات متبلور می‌شود.[۲۰] شکل۱۰ تصویر TEM از یک نمونه شیشه آلومینوبروسیلیکاتی عملیات حرارتی شده را نشان می‌دهد. آنالیز تفرق الکترونی و میکرو آنالیز TEM نشان داد که ذرات سیاه کوچک موجود در شکل کریستال‌های AgX هستند. این نتایج نشان داد که در شیشه‌ای که حاوی نقره ای نبوده است نقره مشاهده گردیده است. و چون پایه شیشه‌ای حاوی هالید بود، با انجام عملیات حرارتی کریستال‌های هالید نقره متبلور گردیدند.[۲۱]

عملیات حرارتی فاکتور مهمی در این روش است که موجب مهاجرت یون‌های نقره برای ترکیب شدن با یون‌های هالید می‌شود. افزایش دمای عملیات حرارتی، عمل فتوکروم شدن را نیز افزایش می‌دهد[۲۲].

[1] Ion exchange

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]



شکل ۱۰- گراف TEMکریستال‌های AgX در شیشه آلومینایی[۲۱]

در طی زمان تعویض یونی یون های قلیایی موجود در شیشه به منظور حفظ خنثایی الکتریکی بوسیله تعدادی مساوی از یون‌های نقره جایگزین می‌گردد. عمق نفوذ نیز تابعی از دما و زمـان عملیـات اسـت و بطـور کلـی بدیهی است که دما باید به اندازه کافی بالا باشد، اما باید از تغییر فرم دمایی پایه شیشه‌ای و تجزیـه گرمـایی نمک‌های ذوب شده جلوگیری شود و با توجه به اسـتفاده از نمـک‌هـای نیتراتـی دمـا بایـد زیـر ۴۰۰ درجـه سانتیگراد باشد[۲۲].

به طور کلی غلظت نقره در سطح شیشه متناسب با غلظت نقره در حمـام مـذاب افـزایش مـی‌یابـد. امـا اگـر اتمسفری احیا کننده در سطح شیشه برقرار باشد برخی از یون‌های نقره به حالت اتمی احیا شده و بجای آنکه خاصیت فتوکروم را افزایش دهد تیره شدن ماندگارتر شیشه را باعث مـی‌شـود. از سـوی دیگـر اگـر اتمـسفر بصورت خنثی یا اکسیدی نگه داشته شود تمام نقره به حالت یونی باقی مانده و اثر فتوکرومیک مـی‌توانـد بـا افزایش غلظت $AgNO_3$ در بچ نمک افزایش یابد[۲۳].

۲- بحث و نتیجه‌گیری

۱- هر چند که می‌توان شیشه‌های فتوکروم شفاف حاوی فاز هالید نقـره را بـا زمینـه هـای شیـشه‌ای بسیار متنوعی همچون شیشه‌های بوراتی، شیشه های فسفاتی، شیشه‌های تلـوریتی و غیـره تهیـه کرد، با این وجود هنوز میزبان‌هایی وجود دارند که فتوکروم کردن آنها بـا هالیـدهای نقـره و مـس موفقیت آمیز نبوده است[۴و۵].

۲- توجه زیادی که تاکنون به شیشه‌های فتوکروم حاوی کلرید نقره معطوف بوده اسـت صـرفا بـدلیل پایداری حرارتی بیشتر کلرید در بین دیگر هالوژن‌های نقره می‌باشد. اما برای انتقال لبه حـساسیت به سمت طول موج‌های بلند استفاده از برم و ید نیز در شیشه‌های فتـوکروم مـد نظـر قـرار گرفتـه است که در مقایسه با شیشه‌های فتوکروم حاوی کلر، دمای بالاتر و مدت زمان طولانی‌تر عملیـات حرارتی را برای شیشه‌های حاوی AgBr می‌توان ذکر کرد. به همین شکل جایگزینی برمید به جای کلرید منجر به افزایش اتلاف نقره بخـاطر احیـا شـدن نقـره، افـزایش حـساسیت نـوری در طـول موج‌های بلند طیف و کاهش حساسیت نوری کلی می‌شود[۱۲و۱۱].

۳- شیشه‌های سیلیکاتی که به طور وسیع مورد استفاده برای ساخت شیشه‌های فتوکروم قرار می‌گیرند می‌توانند شرایط تیره و روشن شدن فتوکرومیک را با سرعت مناسبی از خود نشان دهند و نیز بعلت قدمت کارکرد با آنها جزئیات زیادی از پروسـه ساختـشان تـاکنون مـشخص شـده اسـت[۱۴]. امـا متاسفانه ضعف شیشه‌های سیلیکاتی پدیده خستگی نوری در آنهاست که پس از گذشت مـدتی بـر سرعت تیره و روشن شدن این شیشه هـا تـاثیرات منفـی مـی‌گـذارد. امـا بـرای رفـع ایـن نقـص جایگزین‌هایی مانند شیشه‌های سیستم کادمیوم بوروسیلیکاتی وجـود دارنـد. تحقیقـات نـشان داده

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

است که حتی بعد از ۱۲۵۰ سیکل هیچ تغییری در خواص تیره شدن این شیشه بوجود نیامده است و به عبارت دیگر آثار خستگی نوری از شیشه های فتوکروم حذف گردیده است. اما از طرفی دیگر در این شیشه‌ها احتمالا رنگ بسیار کمرنگ مایل به زردی مشاهده خواهد شد که ممکن است ناشی از احیاء جزئی کادمیوم بخاطر دماهای ذوب بالا (۱۴۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتیگراد) باشد[۱۴و۱۵و۱۶].

۴- روش‌های مرسوم و سنتی ساخت شیشه‌های فتوکرومیک که شامل مراحل ذوب، شکل دهی و عملیات حرارتی می‌شد دارای معایبی بودند که از جمله مهمترین آن‌ها عدم توانایی ساخت شیشه‌های بزرگ و صاف می‌باشد. اما روشی مانند پوشش‌های فوتوکروم که با استفاده از روش سل-ژل انجام می‌شود تا حدودی این مشکلات را برطرف کرده است. اما مشکل اساسی در این روش نیز نیاز به دماهای بالای پخت (بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد) برای بدست آوردن نمونه‌های شفاف است که با افزودن مرحله پخت به مراحل دیگر، این روش تا حدودی گران و زمان بر به نظر می‌رسد[۱۷].

۵- روش دیگری به نام روش تعویض یونی به علت امکان ارائه طیف وسیعی از یون‌هایی که به روش مذاب نمی‌توان آنها را به شیشه افزود روش منحصر بفردی است. از جمله مزایای دیگر این روش می‌توان به قابلیت انعطاف این روش در مورد یون‌های تعویض شونده و نوع شیشه پایه و ترکیب این دو جزء و نیز توانایی کنترل مناسب روی خواص فتوکروم شیشه اشاره کرد. نکته بسیار مهم دیگری که در این روش وجود دارد این است که کنترل ظرفیت یون‌های مس امکان پذیر است. مشکل عمده این روش نیاز به دماهای بالاتر عملیات حرارتی برای تأمین عمق نفوذ مناسب است اما از طرفی دیگر با توجه به استفاده از نمک‌های نیتراتی دما باید زیر ۴۰۰ درجه سانتیگراد باشد. بنابر این به نظر می‌رسد که یافتن دمای عملیات حرارتی مناسب تا حدودی مشکلاتی را بدنبال داشته باشد. گذشته از آن زمان طولانی عملیات حرارتی لازم برای روش تعویض یونی خود بعنوان مشکلی دیگر در این روش مطرح است.

مراجع

۱. ناصر حبیبی، "گزارش نهایی پروژه تحقیقاتی ساخت شیشه‌های اپتیک"، شرکت شیشه آبگینه،۱۳۷۰.

۲. واهاک مارقوسیان، "شیشه ساختار، خواص و کاربرد آنها"، انتشارات علم و صنعت، چاپ اول، ۱۳۸۱.

3. Tseknomsky, Glebov, L.B., Dotsenko and A.V., Photochromic Glasses, CRC Press, New York, 1982.
4. Smith, G.P., Photochromic Glasses: Properties and Applications, J.Mat.science, 2, 139, 1967.
5. Dotsenko, A.V., Glebov, L.B., and Tseknomsky, V.A., in Physics and Chemistry of Photochromic Glasses, CRC Press, New York, 1998.
6. Feng, X., And Gao, W., Effect of Phase Seperation on the Optical Properties of Photochromic Glasses Containing Halides, J. Non. Cryst. Sol. 11, 302, 1989.
7. Araujo, R.J., Borreli, N.F., Photochromic Glasses, Optical Properties of Glasses, Uhlmann, D.R., Kreidel, N.J., Eds., Westerville, OH, 1991, 25.
8. Bray, P.J., Nuclear Magnetic Resonance Studies of Glass Spectra, J. Non. Cryst. Sol., 42, 209, 1980.
9. Araujo, R.J., Influence of Host Glass on Precipitation of Cuprous Halides, J. Non. Cryst. Sol., 1997.
10. Morimoto, S., Mashima, M., Effect of Composition on Darkening and Fading Characterestics of Silver halide Photochromic Glass, J. Non. Cryst. Sol.,42, 1231, 1980.
11. Stooky, S>D> Beal, G.H. Pierson, J.E., Full-Color Photosensitive glass, J. Appl. Phys. 49, 5114, 1978.
12. Moriya, J. Cmposition of Silver Halide Crystal Precipitating in the Alkali Aluminium Borosilicate Glasses Containing Ag, Cl and Br, J. Ceram. Soc. Jaipan, 81, 259, 1973.
13. Caurant, D., Gourier, D., Prassas, M., Electron- Paramagnetic Resonance Study of Silver

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

halide Photochromic Glasses: Darkening Mechanism, J, Appl. Phys. 71, 1081, 1992.
14. Swarts, E.L. & Pressau, J.P., Full-Color Photosensitive glass, J. Ceram. Soc. Japan, 81, 259, 1973.
15. Meiling, G.S., Photochromic in cadmium borosilicate glass, Physics and chemistry of glasses, Vol.14, No.6, Pages 118-123. 1973.
16. Meiling, G.S., Studies of Glass Spectra, J. Appl. Phys. 49, 5114, 1978.
17. H. Tomonaga, T. Morimoto, Photochromic Coating including silver halide microcrystals via sol-gel process, Thin Solid Film 392 (2001) 355-360.
18. Malinovskh, I., The Role of Holes in the Photochromic Prosses, J. Phot. Sci, 16, 57, 1968.
19. C. Lea, Properties of Photochromic Prosses, Am. J. Scie. 37(2002) 47.
20. Armistead, W.H. & Stookey, S.D. Phase Seperation in Photochromic Glasses, Science 144 (1964) 150-154.
21. Xie Junlin, He Feng & Xu Chao, Photochromic glass by ion-exchange, Glass Technology, Vol.33, No.5, 176-178, 1992.
22. Araujo, R.J. & Stookey, S.D., Color Photosensitive glass, (1983). Glass Ind. 48, 687-90.
23. 23- Brinker, C.J. Ion exchang in Photochromic Glasses J. Non-Cryst. Solids 56, (2000), 179.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]