

اثر تغییر ترکیب بر ریزساختار و خواص دی الکتریکی

شیشه - سرامیک فروالکتریکی در سیستم

PbO-BaO-TiO₂-B₂O₃-SiO₂

سمیرا گل زردی، واهاک کاسپاری مارقوسیان، سید محمد میر کاظمی، علی بیت اللهی

دانشگاه علم و صنعت ایران - گروه سرامیک

S_Golezardi@yahoo.com

چکیده: در این تحقیق اثر افزایش BaO بر ریزساختار و خواص دی الکتریکی شیشه - سرامیک های فروالکتریکی PbTiO₃ (PT) در سیستم PbO-BaO-TiO₂-SiO₂-B₂O₃ مورد بررسی قرار گرفته است. اکسید باریم با مقدار ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد مولی به شیشه پایه افزوده شد. نمونه های شیشه - سرامیک تحت عملیات حرارتی کنترل شده ساخته شد و ریزساختار و خواص دی الکتریکی آنها مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی رفتار تبلور، ریزساختار و خواص دی الکتریکی از تکنیک های XRD¹، DTA²، ICP، SEM³ و LCRmeter استفاده شد. طبق نتایج XRD فازهای محلول جامد PT و فازهای غیر فروالکتریکی Pb₂SiO₄ و BaTi(BO₃)₂ در تمام نمونه های عملیات حرارتی شده حاوی اکسید باریم تشکیل شده است. نتایج XRD نشان می دهد که با افزایش میزان اکسید باریم در سیستم، بر میزان تبلور فاز BaTi(BO₃)₂ افزوده می شود و همچنین در اثر تشکیل محلول جامد PT و Ba تراگونالیتی کاهش یافته که سبب کاهش پلاریزاسیون و کاهش ضریب نفوذپذیری دی الکتریکی می گردد.

۱- مقدمه

شیشه - سرامیک یک جامد پلی کریستال یا چند بلوری است که از طریق تبلور کنترل شده شیشه حاصل می شود. این گروه از مواد، پیوند دهنده خواص سرامیک های زینتر شده با خواص منحصر به فرد شیشه هستند که بیان کننده خصوصیات مختلف و جالب توجه در یک ماده می باشند. ساده بودن پروسه تهیه، تنوع ترکیبات و قابلیت کنترل دقیق ریزساختار و ایجاد ریزساختارهای مخصوص از مزیت های قابل توجه در طراحی و ساخت شیشه سرامیک ها می باشد که نقش مهمی در دستیابی به خواص مطلوب در محصول نهایی ایفا می کند [۱ و ۲]. با آگاهی از مزیت های قابل توجه شیشه - سرامیک ها تحقیقات و استفاده از روش ساخت دی - الکتریک ها بر پایه تکنولوژی شیشه - سرامیک مورد توجه قرار گرفته است. خازن های سرامیکی بخش مهمی از این قطعات هستند که مصرف سالانه آنها بیش از ۳۰۰ میلیارد قطعه است. با کشف خاصیت فروالکتریسیته در تیتانات باریم و تیتانات سرب در دهه ۱۹۴۰، به ثوابت دی الکتریکی بزرگتر در خازن ها دست یافتند. در مواد فروالکتریک، وجود دو قطبی های الکتریکی ذاتی ناشی از عدم تقارن مراکز بارهای مثبت و منفی در سلول واحد باعث قطبش خود به خودی در ساختار آنها می گردد. مناطق با قطبش خود به خودی و یک جهت قطبیدگی الکتریکی خاص، سامان نامیده می شود. در مواد چند بلوری، یک سری از این نواحی میکروسکوپی (سامان های فروالکتریکی) وجود دارند که در درون هر کدام از آنها، دو قطبی ها در جهات بلوری خاصی جهت گیری کرده اند. بنابراین در مواد چند بلوری، قطبش برابر صفر است [۳]. در خانواده تیتانات باریم و تیتانات سرب، ساختمان بلوری یک ساختار پروسکایت است. قطبش ذاتی می تواند

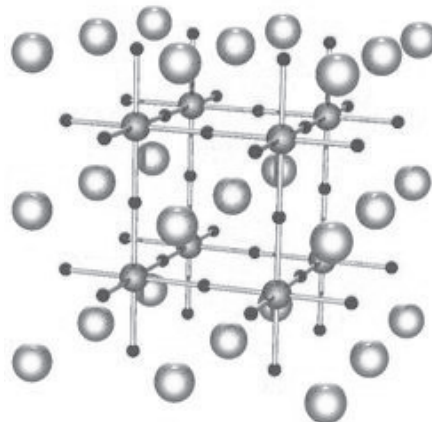
¹ X-Ray Diffraction analysis

² Differential Thermal Analysis

³ Scanning Electron Microscope



در هر کدام از سلول واحدهای این ساختار وجود داشته باشد. ساختار سامان‌های فروالکتریکی سرامیک‌های تیتاناتی نسبتاً پیچیده می‌باشد. بررسی‌هایی که بر روی ریزساختار زینتر شده تیتانات باریم انجام شده حاکی از وقوع تغییرات ابعادی در ساختار سلول واحد این ماده در حوالی دمای کوری ($T_c = 123^\circ\text{C}$) می‌باشد. در سال ۱۹۵۰ تیتانات سرب (PbTiO_3) با ساختاری شبیه به BaTiO_3 به عنوان ماده فروالکتریکی معرفی شد که دمای کوری آن ۴۹۳ درجه سانتیگراد است. در بالای دمای کوری ساختار پروسکایت مکعبی پارالکتریک را داراست و وقتی به زیر دمای کوری می‌رسد به فاز تتراگونال فروالکتریک تبدیل می‌شود. اعوجاج در شبکه، شبیه به تیتانات باریم اما بیشتر از آن است. بسیاری از اکسیدها با فرمول ABO_3 دارای ساختار پروسکایت می‌باشند که این گونه مواد اکسیدی پتانسیل مناسبی جهت کاربردهای تکنیکی مانند فروالکتریک‌ها، کاتالیست‌ها، سنسورها و ابررساناها دارند. ساختار کلی پروسکایت به صورت یک مکعب اولیه است که کاتیون A در مرکز این مکعب و کاتیون‌های B در گوشه‌های مکعب و آنیون که اغلب اکسیژن است در مرکز وجوه مکعب قرار گرفته است. ساختار با داشتن عدد همسایگی ۶ برای کاتیون B و عدد همسایگی ۱۲ برای کاتیون A پایدار می‌باشد. شکل ۱ شماتیکی از ساختار پروسکایت را نشان می‌دهد. هنگامی که نسبت شعاع‌های یونی ساختار اختلاف شدیدی داشته باشد، اغلب در شبکه اعوجاج ایجاد می‌شود که در این وضعیت، هشت وجهی BO_6 برای تعدیل اختلاف شعاع‌های یونی دچار پیچش می‌شود [۴].



شکل ۱- ساختار پروسکایت، قرمز: اتم‌های اکسیژن، آبی: اتم‌های کاتیون کوچک (B)، سبز: اتم‌های کاتیون بزرگتر (A) [۴].

سامان‌های فروالکتریکی همچنین می‌توانند توسط یک میدان الکتریکی خارجی، جهت دهی شوند. اعمال میدان خارجی سبب افزایش مولفه‌های قطبش در جهت میدان می‌شود. در دمای کوری قطبش ذاتی ناپدید می‌شود. اما با تاثیر میدان خارجی روی نفوذپذیری الکتریکی، می‌توان قطبش را تا ۵۰ درجه سانتیگراد بالاتر از دمای کوری داشت [۳].

با افزایش میدان اعمالی، ثابت دی الکتریک ($\delta P / \delta E$) در ابتدا افزایش می‌یابد، پس از آن با افزایش سهم دو قطبی‌ها، کاهش یافته و در نهایت به حالت اشباع می‌رسد. افزایش فرکانس همچنین باعث کاهش ثابت دی الکتریک می‌گردد. در این صورت، برانگیخته شدن دو قطبی‌های الکتریکی، با افزایش فرکانس به تاخیر می‌افتد [۵]. در قطعات الکترونیکی، رسیدن به تراکم سریع و کامل بسیار حائز اهمیت است و امروزه یکی از مهمترین دلایل به کار بردن روش‌های شیشه - سرامیک در تولید این قطعات، رسیدن به تراکم مطلوب می‌باشد [۶]. از آنجا که یون Pb^{2+} دارای قابلیت قطبش پذیری الکترونی بالایی است، نقش مهمی را در بسیاری از مواد فروالکتریک تجاری مانند $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})$ و PbTiO_3 و PbNb_2O_6 و $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ دارا می‌باشد که دارای کاربردهایی نظیر حسگرهای پایروالکتریک و حافظه‌های غیر فرار می‌باشند [۷]. یک گروه جدید از

مواد با نام شیشه - سرامیک‌های فروالکتریک شفاف^۱ (TFGCs) مورد تولید و تحقیق قرار گرفته‌اند که می‌توانند به آسانی شکل داده شده و یا به صورت الیاف کشیده شوند و به دلیل اثرات غیر خطی در برابر نور، کاربردهای الکترواپتیکی یافته‌اند. خواص دی‌الکتریکی و خواص نوری این شیشه - سرامیک‌ها متفاوت از خواص فازهای فروالکتریکی آنها به صورت بالک بوده و تابعی از اندازه کریستالیست‌ها در زمینه شیشه می‌باشد [۹و۸]. کنترل تبلور تیتانات سرب پروسکایتی (PbTiO₃) اولین بار توسط هرزاگ^۲ و استوکی^۳ [۱] در سال ۱۹۶۰ در سیستم SiO₂ - Al₂O₃ - TiO₂ - PbO گزارش شد. به سبب داشتن ثابت دی‌الکتریک بالا، این شیشه - سرامیک‌ها جهت کاربردهای مواد دی‌الکتریک در خازن پیشنهاد شدند. در سال ۱۹۶۵ فرایند تبلور PbTiO₃ در شیشه‌ها توسط راشل^۴ و برگرون^۵ [۱] مورد مطالعه قرار گرفت. آنها به ایجاد جوانه زنی از طریق جدایش فاز شیشه - شیشه پی بردند. کوكوبو^۶ و همکارانش در سال ۱۹۶۹ بر روی تشکیل شیشه و سپس کنترل تبلور، در سیستم SiO₂ - Al₂O₃ - TiO₂ - PbO تحقیقاتی انجام دادند. آنها کنترل خواص دی‌الکتریکی شیشه - سرامیک‌های PbTiO₃ را مورد بررسی قرار داده و موفق به ساخت شیشه - سرامیک‌هایی با مقدار فاز بلوری PbTiO₃ بالا با ثابت دی‌الکتریک بالا شدند. بیشترین ثابت دی‌الکتریک ۴۰۰-۵۰۰ برای اندازه‌های بلوری ۰/۱۵μm تا ۰/۲۵μm بدست آمد. این دستاورد برای ساخت شیشه - سرامیک‌های شفاف با خواص الکترواپتیکی نویدبخش بود [۱۰و۱]. گراسمن و ایزارد^۷ مقالاتی پیرامون شیشه - سرامیک‌های فروالکتریکی در سیستم PbO - BaO - TiO₂ - B₂O₃ - SiO₂ به چاپ رسانده بودند و در تحقیقات خود حضور فاز خالص تتراگونال تیتانات سرب را به عنوان فاز اصلی شیشه - سرامیک گزارش کردند در حالیکه حضور فاز محلول جامد (Pb, Ba)TiO₃ در سیستم انتظار می‌رفت ولی دلیل قاطعی برای تصدیق حضور PbTiO₃ خالص و یا محلول جامد (Pb, Ba)TiO₃ وجود نداشت [۱۱و۱۲].

هدف از انجام این تحقیق تشکیل فازهای فروالکتریکی مطلوب به روش شیشه - سرامیک و بررسی اثر تغییر ترکیب بر رفتار تبلور و خواص دی‌الکتریکی شیشه - سرامیک‌های فروالکتریکی در سیستم PbO-BaO-TiO₂-B₂O₃-SiO₂ می‌باشد. نمونه‌های شیشه - سرامیک با ترکیبات مختلف تحت عملیات حرارتی کنترل شده در سیستم مذکور، ساخته شده و رفتار تبلور و خواص دی‌الکتریکی آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

انتخاب مواد اولیه مناسب با توجه به فازهای فروالکتریکی مطلوب یعنی تیتانات سرب و تیتانات سرب و باریم و اکسید شیشه ساز صورت گرفت. از میان اکسیدهای شیشه ساز، اکسید بور و سیلیس برای این سیستم انتخاب شد. همه مواد اولیه دارای خلوص بالای ۹۹.۵ درصد می‌باشند. مواد اولیه عبارتند از: اکسید تیتانیوم (TiO₂, Merck 1.00808)، هیدروکسید بور (H₃BO₃, Merck 1.00162)، اکسید سرب (Pb₃O₄, Merck 6080)، کربنات باریم (BaCO₃, Merck 1714) و سیلیس ستبران با خلوص بالای ۹۹ درصد.

مواد اولیه مورد نیاز با دقت ۰/۰۱ گرم توزین شده و در هاون چینی مخلوط شدند. پس از دستیابی به یک مخلوط یکنواخت، مواد فوق در بوتله آلومینایی ریخته شده و همراه درپوش آلومینایی در کوره الکتریکی قرار

¹ Transparent Ferroelectric Glass-Ceramics

² Herczog

³ Stooky

⁴ Russell

⁵ Bergeron

⁶ Kokubo

⁷ Grossman, Isard

داده شدند. نمونه ها در دمای بین ۱۳۶۰ تا ۱۳۸۰ درجه سانتیگراد ذوب شده و در این دما به مدت ۲۰ دقیقه نگه داشته شدند. سپس مذاب های حاصل در قالبی مستطیل شکل از جنس فولاد نسوز سرد شدند. نمونه های شیشه ای بعد از خروج از قالب به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد آویل شدند. قطعه هایی از شیشه های به دست آمده توسط هاون چینی آسیاب شده و از الک های مش ۳۵-۳۰ و مش ۲۷۰ عبور داده شده و دو دانه بندی ریز (زیر ۵۳ میکرون) و درشت (۰/۶ - ۰/۵ mm) از شیشه های فوق تهیه شد. برای بررسی رفتار حرارتی ترکیبات مختلف شیشه، تعیین دمای انتقال شیشه (Tg)، تعیین دمای نرم شوندگی (Ts) و تعیین دمای تبلور شیشه (Tc) از دستگاه آنالیز حرارتی STA 1400 polymer laboratories استفاده شد. ماده مرجع مورد استفاده آلفا - Al_2O_3 و جنس بوته ها از پلاتین بود. سرعت گرمایش نمونه ها ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه انتخاب شد. طبق نتایج حاصل از آنالیز حرارتی، عملیات حرارتی بر روی نمونه های فوق توسط کوره الکتریکی و با اتمسفر هوا انجام شد. نمونه ها به شکل بالک و به صورت یک یا دو مرحله ای عملیات حرارتی شدند. در عملیات حرارتی دو مرحله ای دمای وسط Tg و Ts به عنوان دمای جوانه زنی در نظر گرفته شد.

برای بررسی آمرف بودن شیشه ها و همچنین آنالیز فازهای تبلور یافته بعد از عملیات حرارتی از دستگاه پراش سنخ اشعه x (JEOL - JDX - 8030) با لامپ مس ($\lambda_{k\alpha Cu} = 1.5405$) و فیلتر نیکل استفاده شد. جهت بررسی جدایش فازی شیشه ها و مرفولوژی فازهای بلورین در شیشه های عملیات حرارتی شده و به طور کلی بررسی ریزساختاری ترکیبات مختلف شیشه قبل و بعد از عملیات حرارتی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی PHILIPS - XL30 مجهز به EDS استفاده شد. نمونه های بالک ابتدا توسط رزین اپوکسی مانع سرد شده و سپس با سنباده های ۶۰۰-۱۲۰۰ سنباده زده شده و نهایتاً کاملاً پولیش خورده تا سطحی صاف و صیقلی برای نمونه ها حاصل شود. نمونه ها با مخلوط HF با غلظت ۵% و HNO_3 با غلظت ۵% به مدت ۵۰ ثانیه اچ شدند و سپس توسط لایه نازکی از طلا پوشش داده شدند. با استفاده از تکنیک ICP میزان تبخیر سرب و بور در شیشه ساخته شده به دست آمد. جهت تعیین مقدار ضریب نفوذ پذیری دی الکتریکی ϵ_r و تلفات دی الکتریکی $\tan \delta$ از دستگاه LCR METER LCR - 800 SERIES (GW InsTek[®]) استفاده شد. نمونه ها به شکل مستطیل و به ضخامت ۳.۵ تا ۴.۵ میلی متر برش خورده و دو سطح نمونه کاملاً پولیش شده و سطحی دایره ای با قطر ۰/۵ سانتی متر بر روی سطح نمونه ها توسط یک لایه نازک طلا و خمیر نقره کنتاکت گذاری شدند. ϵ_r و $\tan \delta$ در شیشه پایه و نمونه های عملیات حرارتی شده در دمای محیط و در فرکانس 100 KHz و 1KHz تحت ولتاژ ۱ ولت اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

اولین قدم آزمایشگاهی در تهیه شیشه - سرامیک ها، ساخت شیشه پایه مناسب می باشد. انتخاب ترکیب اولیه با توجه به فازهای فروالکتریکی مطلوب و اکسید شیشه ساز صورت می گیرد. درصد و نوع اکسیدهای شیشه ساز با توجه به نقش هر یک از اکسیدهای موجود در سیستم مذکور در شبکه شیشه با هدف دستیابی به شیشه پایه مناسب انتخاب گردیده است. حضور اکسید شیشه ساز برای دستیابی به شبکه شیشه ای ضروری بوده اما مقادیر بالای آنها در سیستم های فروالکتریکی می تواند باعث ترغیب تبلور فازهای نامطلوب و در نتیجه تضعیف خواص نهایی گردد. به این منظور، ترکیب C_1 (جدول ۱) که در آن، نسبت مولی $PbO: TiO_2$ برابر ۱:۱ می باشد، به عنوان ترکیب اولیه تعریف شد. مشاهده شد که مذاب حاصل پس از سرد شدن متبلور شده و حالت شیشه ای ندارد. پس برای به دست آوردن بالک شیشه ای نیاز به تغییر ترکیب بوده و نسبت مولی PbO/TiO_2 در ترکیب C_1 به ۱/۲۵، ۱/۵، ۱/۷۵ و ۲ تغییر داده شد. نتایج به دست آمده از ذوب های

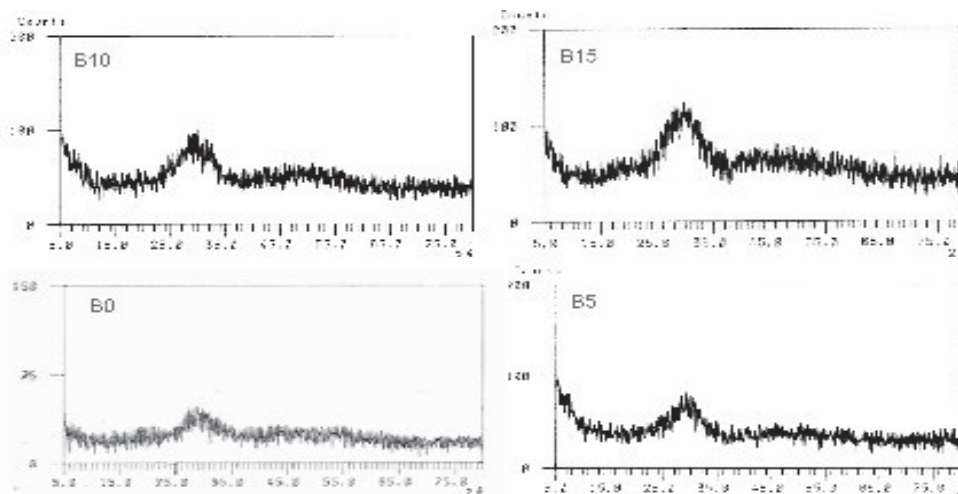
مربوط به این ترکیبات مختلف حاکی از آن بود که برای نسبت‌های PbO/TiO_2 کمتر از ۲، بدنه تهیه شده حالت شیشه‌ای نداشته و اثراتی از تبلور در بدنه‌ها به چشم می‌خورد تا جایی که برای نسبت PbO/TiO_2 برابر با ۲، مذاب مربوط به این ترکیب (ترکیب C5 در جدول ۱) پس از سرد شدن، به شیشه یکنواخت زرد رنگ و آمرف (در حد دقت XRD) تبدیل شد. در شیشه‌های حاوی سرب و تیتانیوم، افزایش تمایل به شیشه‌سازی با حضور سرب در کنار سیلیس از طرفی با افزایش قابلیت جوانه زنی و تبلور با حضور Ti از طرف دیگر به رقابت می‌پردازد. با توجه به اثر تبخیر شدید اکسید سرب، با کاهش نسبت PbO/TiO_2 (به کمتر از ۲)، حضور اکسید سرب در کنار سیلیس و ایجاد اثر القایی پیوند Si-O-Pb کاهش یافته و در نتیجه تمایل به شیشه‌سازی کاهش می‌یابد. از طرفی در شیشه‌هایی که دارای ترکیب اسیدی بوده یعنی عناصر قلیایی و قلیایی خاکی به عنوان دهنده‌های اکسیژن به مقدار کافی در سیستم وجود ندارند، Si، B و Ti در بدست آوردن اکسیژن به رقابت می‌پردازند و چون قدرت میدان یونی Ti کمتر می‌باشد، TiO_2 مغلوب شده و اغلب به صورت روتایل و آاناتز متبلور می‌گردد [۱۳]. بنابراین ترکیب C5 به عنوان شیشه پایه در نظر گرفته شد و کد B0 برای آن انتخاب گردید. مطابق جدول ۲، با افزودن BaO به ترکیب شیشه پایه، شیشه‌های مختلف ساخته شدند.

جدول ۱- ترکیبات مختلف مورد آزمایش برای انتخاب ترکیب شیمیایی شیشه پایه

شیشه	ترکیب شیمیایی (درصد مولی)					نسبت PbO/TiO_2
	BaO	PbO	TiO_2	H_2O_2	SiO_2	
C ₁	-	۲۵	۲۵	۲۰	۳۰	۱
C _۲	-	۲۵.۴۹	۲۵.۵۱	۲۰	۳۰	۱.۰۱
C _۳	-	۲۲	۲۸	۲۰	۳۰	۱.۳۵
C _۴	-	۲۴.۵۵	۲۵.۴۵	۲۰	۳۰	۱.۰۱
C _۵	-	۲۵.۲۷	۲۴.۷۳	۲۰	۳۰	۲

جدول ۲- ترکیب شیمیایی شیشه‌های حاوی اکسید باریم

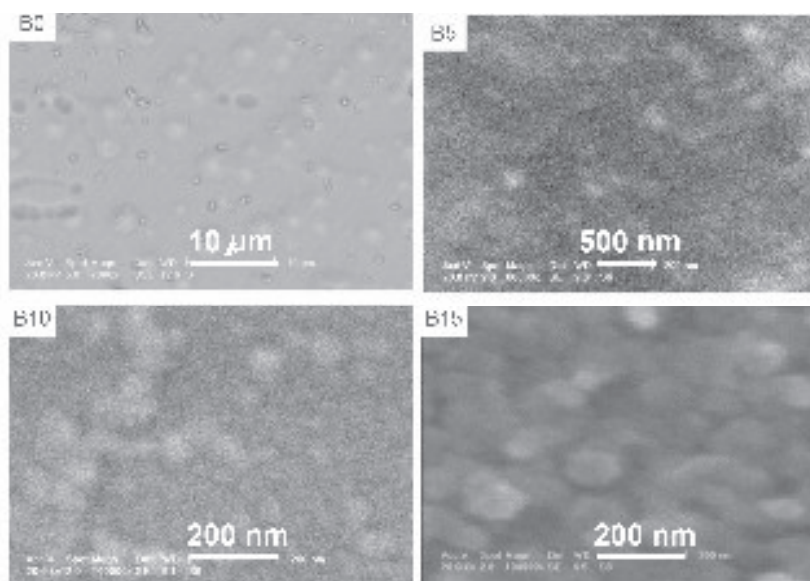
شیشه	ترکیب شیمیایی (درصد مولی)				
	BaO	PbO	TiO_2	B_2O_3	SiO_2
شیشه پایه B ₀	-	۲۵.۲۷	۲۴.۷۳	۲۰	۳۰
B5	۵	۲۵	۲۰	۲۰	۳۰
B10	۱۰	۲۵.۰۹	۲۴.۹۱	۲۰	۳۰
B15	۱۵	۲۴.۷۵	۲۴.۲۵	۲۰	۳۰



شکل ۲- الگوهای XRD شیشه پایه و شیشه‌های حاوی (B5)٪۵، (B10)٪۱۰ و (B15)٪۱۵ اکسید باریم.

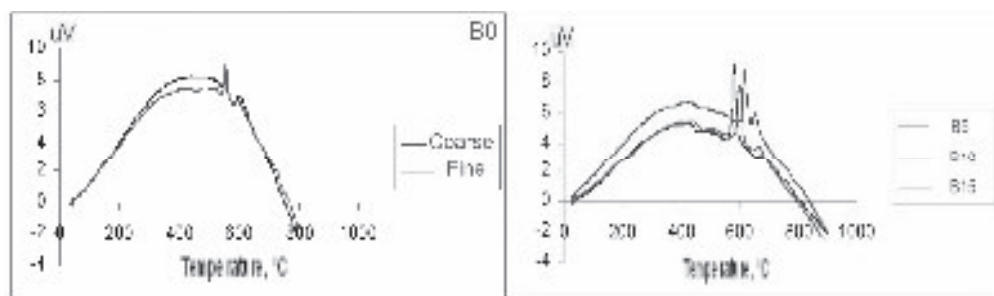
در شکل ۲ نمودار XRD مربوط به شیشه پایه و شیشه‌های حاوی اکسید باریم آورده شده است. مشاهده می‌شود که شیشه‌های حاصل در حد دقت XRD آمرف می‌باشند.

مقدار تبخیر اکسید سرب و اکسید بور با استفاده از تکنیک ICP به ترتیب برابر ۴۳٪ و ۱۹.۳۱٪ به دست آمد. بنابراین در واقع اثر تبخیر شدید سرب، با افزایش نسبت $PbO: TiO_2$ در ترکیب جبران شده است. شکل ۳ تصویر ریزساختار شیشه پایه و شیشه‌های حاوی اکسید باریم را نشان می‌دهد. با توجه به بزرگنمایی‌های تصاویر SEM مشاهده می‌شود که در شیشه پایه جدایش فازی به شکل کروی اتفاق افتاده و این جدایش فازی شدید و در مقیاسی نسبتاً بزرگ ایجاد شده است. با توجه به تصویر ریز ساختار شیشه B5، مشاهده می‌شود که در این شیشه، جدایش فازی به صورت کروی (جوانه زنی و شد) و در مقیاسه با شیشه پایه در مقیاس بسیار ریز اتفاق افتاده است. قدرت میدان یونی (Z/a^2) در مورد یون Ba^{2+} نسبت به دیگر یون‌های موجود در سیستم کمتر است. یون‌های Si^{4+} و B^{3+} و Ti^{4+} و همچنین Pb^{2+} برای تشکیل چهار وجهی‌های پایدار نیاز به اکسیژن دارند و این کاتیون‌ها، اکسیژن‌های لازم را از BaO دریافت می‌کنند. در حضور BaO به عنوان اهدا کننده‌ی اکسیژن، عمدتاً چهاروجهی‌های SiO_4 و BO_4 و بعد از آن TiO_4 و PbO_4 تشکیل خواهد شد [۱۳]. بدین ترتیب BaO از طریق یاری رساندن به کاتیون‌های با قدرت میدان یونی بالاتر برای کسب عدد همسایگی مطلوب ۴ به انسجام شبکه شیشه کمک کرده و موجب تعدیل جدایش فازی می‌شود. اما با افزایش میزان BaO در سیستم به ۱۰٪ مولی، جدایش فازی شدیدتر شده و نواحی جدایش یافته نسبت به شیشه B5 واضح تر و دارای ابعاد بزرگتر شده‌اند. در شیشه B15، جدایش فازی به صورت کروی و با ابعاد بزرگتر به طور مشخص در درون شیشه دیده می‌شود. بنابراین با مطالعات ریزساختاری انجام شده در مورد شیشه‌های حاوی BaO ، چنین نتیجه‌گیری شد که افزایش BaO در سیستم در ابتدا باعث کاهش جدایش فازی و افزایش یکنواختی شیشه شده اما با افزایش مقدار BaO در سیستم به حدود ۱۰٪ مولی و بیشتر، مواجه با افزایش جدایش فازی و تشدید آن در سیستم خواهیم بود. در این سیستم Ba^{2+} به عنوان دگرگون ساز شبکه عمل کرده و قدرت میدان یونی $Z/(R+R_0)^2$ که در آن Z بار کاتیون و R و R_0 به ترتیب شعاع کاتیون و شعاع اکسیژن می‌باشد. برای یون Ba^{2+} از قدرت میدان یونی دیگر کاتیون‌های موجود در شبکه شیشه بیشتر بوده و این به معنی افزایش توان رقابتی Ba^{2+} در مقابل سیلیسیم و بور برای دستیابی به همسایه‌های بیشتر اکسیژنی و در نتیجه افزایش تمایل به جدایش فازی است.



شکل ۳- تصاویر SEM از ریزساختار شیشه B0 (بزرگنمایی ۲۰۰۰)، B5 (بزرگنمایی ۶۰۰۰۰)، B10 (بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰) و B15 (بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰).

نتایج آنالیز حرارتی (DTA) شیشه پایه و شیشه های B5, B10, B15 در شکل ۴ آورده شده است. نتیجه آزمایش های DTA برای شیشه پایه بیان کننده تمایل شدید سیستم به تبلور حجمی است. (اختلاف دمای پیک تبلور برای نمونه های پودر دانه ریز و دانه درشت تقریباً صفر می باشد).



شکل ۴- نمودارهای DTA شیشه پایه (B0) با دانه بندی درشت (0.5-0.6 mm) و ریز (زیر ۵۳ میکرون) و شیشه های B5, B10, B15 با دانه بندی درشت.

در جدول ۳ مشخصات دمایی این شیشه ها آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود منحنی های DTA مربوط به این شیشه ها دارای یک پیک گرماگیر مربوط به ناحیه انتقال به شیشه و دو ماکزیمم گرمازا (که نشان دهنده وقوع پدیده تبلور در درون فاز شیشه ای هستند) می باشند. در برخی تحقیقات، دومین پیک گرمازا، به تبدیل فازهای غیر فروالکتریکی تشکیل شده مانند پیروکلر یا PT شبه مکعبی به فازهای فروالکتریکی تیتانات پروسکایتی نسبت داده شده است [۱۴ و ۱۵].

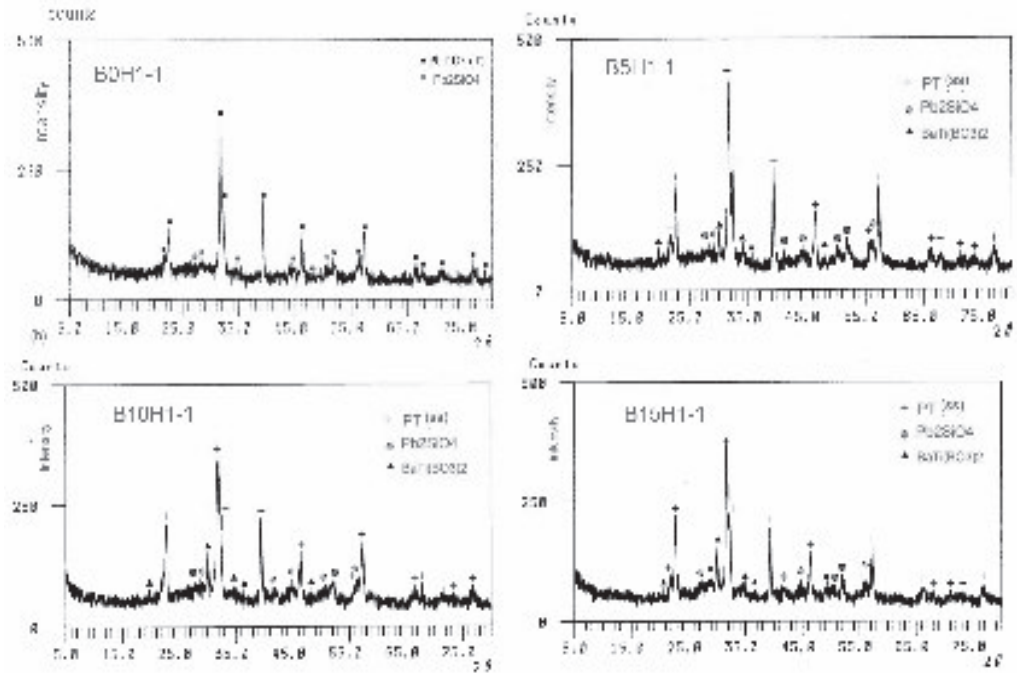
جدول ۳- مشخصات دمایی شیشه پایه و شیشه های حاوی اکسید باریم (حاصل از منحنی های DTA)

نمونه	T_g (°C)	T_s (°C)	TC1 (°C)	TC2 (°C)
B ₁ (باز)	۴۴۵	۴۷۰	۵۵۷	۶۱۷
B5	۴۶۶	۴۷۳	۵۸۰	۶۸۲
B10	۴۶۶	۴۷۶	۶۰۸	۶۷۶
B15	۴۵۴	۴۷۷	۶۱۳	۶۶۰

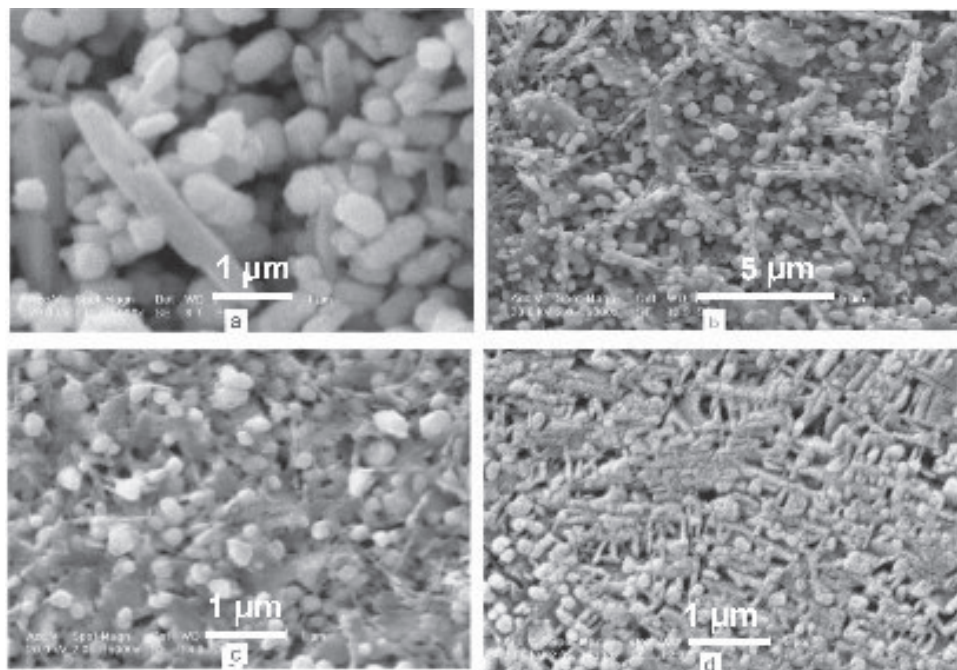
در شیشه های حاوی BaO، دماهای T_s , T_g بالاتر بوده که احتمالاً به دلیل افزایش ویسکوزیته شیشه در اثر کاهش مقدار اکسید سرب در ترکیب، می باشد. با افزایش میزان BaO در سیستم، پیک های تبلور نیز در دماهای بالاتر ظاهر شده اند. در مرحله بعدی، بر طبق نتایج DTA، نمونه های شیشه ای عملیات حرارتی شدند. میانگین دمای انتقال به شیشه (T_g) و دمای نرم شوندگی (T_s) به عنوان دمای جوانه زنی (برای شیشه های B5, B10 و B15 به ترتیب برابر با ۴۵۸ و ۴۷۵ و ۴۶۶ می باشد). انتخاب شد و دمای پیک تبلور به عنوان دمای رشد انتخاب گردید. در شکل ۵ نتایج آنالیز XRD برای نمونه های عملیات حرارتی شده، آورده شده است. نمونه ها با کد BaHb_c در شکل مشخص شده اند. a درصد مولی BaO، H نماد عملیات حرارتی و b نماد زمان نگهداری نمونه در دمای جوانه زنی و c نماد زمان نگهداری نمونه در دمای رشد بر حسب ساعت می باشد.

در نمونه B0H1-1 فاز $PbTiO_3$ تتراگونال به عنوان فاز اصلی تبلور یافته و فاز غیر فروالکتریکی Pb_2SiO_4 که حضورش چندان مطلوب نیست، با شدت نسبتاً کم ظاهر شده است. با حضور BaO در سیستم محلول جامد تیتانات سرب و باریم تشکیل شده و همچنین تبلور فاز $BaTi(BO_3)_2$ اتفاق افتاده است. فاز Pb_2SiO_4 در همه این نمونه ها تقریباً به یک میزان تبلور یافته است. با افزایش میزان اکسید باریم در سیستم بر شدت پیک های فاز $BaTi(BO_3)_2$ افزوده شده است. این فاز غیر فروالکتریک بوده و حضور بیش از حد این فازهای

اضافی در سیستم نا مطلوب بوده و به ضرر خواص دی الکتریکی می باشد. در شکل ۵ تصاویر ریزساختاری شیشه-سرامیک های ساخته شده آورده شده است.



شکل ۵- نتایج آنالیز XRD نمونه های شیشه-سرامیک های ساخته شده با مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد مولی BaO که به مدت ۱ ساعت در دمای جوانه زنی و ۱ ساعت در دمای رشد نگهداری شده اند.



شکل ۶- تصاویر SEM از ریزساختار شیشه-سرامیک های (a) B0H1-1، (b) B5H1-1، (c) B10H1-1، (d) B15H1-1.

با حضور BaO در سیستم ریزساختار ریزتر شده است. در این نمونه ها صفحات به هم پیوسته ای در بین ذرات توده ای شکل متبلور شده اند. این ذرات توده ای احتمالاً PT بوده که در نمونه B0H1-1 در بعضی مناطق دچار رشد افراطی شده اند. جالب توجه است که با افزایش میزان BaO، تبلور فازهای صفحه ای $(BaTi(BO_3)_2)$ در سیستم افزایش می یابد (همانطور که نتایج XRD نیز پیش از این، این مطلب را تایید کرده بود). ϵ_r شیشه

پایه توسط دستگاه LCRmeter برابر با ۹۰ به دست آمد. در جدول ۴ خواص دی الکتریکی برای نمونه های شیشه-سرامیک در فرکانس 100 KHz و دمای اتاق نشان داده شده است. از آنجا که BaTiO_3 و PbTiO_3 هر دو فاز فروالکتریکی می باشند، هدف از افزایش BaO به سیستم، ساخت نمونه های شیشه-سرامیکی حاوی فازهای فروالکتریکی تیتاناتهای پروسکایتی سرب و محلول جامد سرب و باریم و بررسی اثر تغییر ترکیب بر رفتار تبلور و خواص دی الکتریکی این شیشه - سرامیک ها می باشد.

جدول ۴ - خواص دی الکتریک برای نمونه های حاوی اکسید باریم در فرکانس 100KHz و دمای اتاق.

نمونه	ϵ_r	$\tan \delta$
B0H0-1, B0H1-1	۲۵۳/۸, ۲۵۶/۱	۰/۲۱, ۰/۲۴
B5H0-1, B5H7-1	۲۰۱/۹۳, ۲۳۸/۲۰	۰/۴۳, ۰/۶۵
B10H0-1, B10H1-1	۱۶۶/۲۲, ۱۵۳/۵۴	۰/۹۲, ۰/۶۳
B15H0-1, B15H1-1	۱۴۹/۰۱, ۱۳۰/۷۸	۰/۰۳, ۰/۰۴

مشاهده می شود که با افزایش مقدار BaO در سیستم، ضریب نفوذپذیری دی الکتریکی کاهش یافته است. یون Ba^{+2} می تواند جایگزین یون Pb^{+2} در ساختار PbTiO_3 شود. با توجه به شعاع کوچکتر یون Ba^{+2} و پلاریزاسیون کمتر آن نسبت به یون Pb^{+2} تتراگونالیتی (نسبت c/a) در ساختار شبکه کاهش پیدا کرده و این خود باعث کاهش پلاریزاسیون در ماده در حضور میدان الکتریکی و در نتیجه کاهش ϵ_r می گردد. از طرف دیگر با افزایش میزان BaO در سیستم، بر میزان تبلور فاز غیر فروالکتریکی $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ افزوده شده که نقش مؤثری در کاهش ϵ_r خواهد داشت. علاوه بر آن درصد حجمی فاز شیشه باقیمانده و میزان تنش وارده از طرف آن بر بلورهای فروالکتریک نیز بر مقدار ϵ_r اثر می گذارد. برای تخمین اندازه کریستالیت ها در نمونه های عملیات حرارتی شده، بر اساس الگوهای XRD نمونه ها، از رابطه شرر استفاده گردید. تعیین پارامترهای شبکه با استفاده از الگوی پراش اشعه x انجام می شود. برای محاسبه پارامترهای شبکه تتراگونال از رابطه $\sin^2 \theta_{hkl} = (\lambda^2/4a^2)(h^2+k^2) + (\lambda^2/4c^2)l^2$ استفاده می شود.

θ زاویه پراش مربوط به صفحات hkl بر حسب درجه و λ طول موج اشعه تابانده شده بر حسب آنگستروم می باشد [۱۶]. در جدول ۵ پارامترهای شبکه محاسبه شده (a , c) برای بلور تتراگونال محلول جامد Ba و PT در نمونه های شیشه-سرامیک حاوی اکسید باریم آورده شده است.

جدول ۵ - پارامترهای شبکه محاسبه شده و اندازه کریستالیت ها برای بلور تتراگونال محلول جامد Ba و PT در نمونه های شیشه-سرامیک.

نمونه	اندازه کریستالیت ها (nm)	a (Å)	c (Å)	c/a (تتراگونالیته)
B0H1-1	۳۵-۴۰	۳/۸۸۰	۳/۹۹۹	۱/۰۳۱
B5H1-1	۲۱-۲۵	۳/۸۸۰	۳/۹۹۷	۱/۰۳۰
B10H1-1	۲۲-۲۶	۳/۸۷۸	۳/۹۵۹	۱/۰۲۱
B15H1-1	۲۱-۲۴	۳/۸۸۲	۳/۹۶۶	۱/۰۲۲

ملاحظه می شود که اندازه کریستالیت های محاسبه شده براساس الگوی XRD در نمونه های حاوی اکسید باریم تغییر نکرده است. اما با افزایش میزان BaO در سیستم، تتراگونالیتی کاهش پیدا کرده و ثوابت شبکه تتراگونال PT دستخوش تغییر شده اند که احتمالاً به دلیل ایجاد محلول جامد Ba و PT می باشد. جایگزینی یون Ba^{+2} به جای یون Pb^{+2} سبب کوچکتر شدن شبکه و کاهش تتراگونالیتی می شود. علاوه بر آن پلاریزاسیون Ba نسبت به Pb کمتر بوده که می تواند عامل دیگری برای کاهش تتراگونالیتی و به تبع آن کاهش ϵ_r گردد.

۴- نتیجه گیری

ترکیب مناسب برای شیشه پایه B0 به صورت $46.67 \text{ PbO} - 23.33 \text{ TiO}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3 - 10 \text{ SiO}_2$ (٪مولی) به دست آمد.

فاز فروالکتریکی PbTiO_3 پروسکایتی به عنوان فاز اصلی در سیستم متبلور می شود. افزایش BaO در سیستم سبب کاهش اندازه کریستالیت ها شده و همچنین با ایجاد محلول جامد PT و Ba ، سبب کاهش تراگونیالیتی و کاهش پلاریزاسیون و در نتیجه کاهش ضریب نفوذپذیری دی الکتریکی می گردد. افزایش BaO سبب تبلور فاز غیر فروالکتریکی $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ شده و حضور این فاز به ضرر خواص دی الکتریکی شیشه-سرامیک نهایی می باشد.

مراجع

1. W. Holand and G. Beall, "Glass-ceramic technology", Westerville, American Ceramic Society, 2002.
2. واهاک مارقوسیان، "شیشه، ساختار، خواص و کاربرد"، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۱). [2]
3. A. J. Moulson, J. M. Herbert, "Electro ceramics", second edition, England, Wiley, 2003.
4. L. M. Levinson, "Electronic Ceramics, properties, devises & applications", New york, Marcel Dekker, 1988.
5. R. C. Buchanan, "Ceramic Material for Electronics", third edition, university of Cincinnati, Ohio, U.S.A, Marcel Dekker, INC, new york, Basel, 2004.
6. علی بیت اللهی، شیرین ناجی آذر، "تکنولوژی مدارات هایبرید"، تهران، روناس، ۱۳۸۰.
7. K. Pengpat, D. Holland, "Ferroelectric glass-ceramics from the $\text{PbO-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, pp: 2951-2958, 2004.
8. P. Gupta, H. Jain, D. B. Williams, "Observation of ferroelectricity in a confined crystallite using electron-backscattered diffraction and piezoresponse force microscopy", Applied Physics Letters, Vol 87, 2005.
9. N. F. Borrelli and M. M. Layton, "Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems", Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 6, pp: 197-212, 1971.
10. T. Kokubo and M. Tashiro, "Dielectric properties of fine-grained PbTiO_3 crystals precipitated in a glass", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.13, pp: 328-340, 1974.
11. D. G. Grossman and J.O. Isard, "Lead Titanate Glass-Ceramics," J. Am. Cer. Soc, Vol 52, pp: 230-31 1969.
12. D. G. Grossman and L.O. Isard, "Crystal Clamping in PbTiO_3 , Glass-Ceramics", J. M ater. Sci, Vol. 4, pp: 1059-63, 1969.
13. M. B. Volf, " CHEMICAL APPROACH TO GLASS", Amsterdam, ELSEVIER, 1984.
14. T. Kokubo, M. Tashiro, "Thin-film capacitors made from glass-ceramic containing PbO and TiO_2 ", J. Cer Soc Jap, Vol. 78, pp: 58-63, 1970.
15. S. W. Lee, K.B. Shim, K.H. Auh and P. Knott, "Activation energy of crystal growth in PbTiO_3 glass using diferential thermal analysis", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol 248, pp: 127-136, 1999.
16. B. D. Cullity, " Elements of X-Ray Diffraction", Addition - Wesley Inc. Second Eddition, 1977.

مروری بر ترکیبات و روش‌های مختلف ساخت شیشه فتوگرومیک

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 فتوگرومیک 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 فتوگرومیک 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 کاربرد آنها نیز وجود ندارد. در این مقاله سعی گردیده است تا خلاصه‌ای از روش‌های تولید صنعتی و تحقیقاتی شیشه‌های فتوگرومیک (با ترکیبات متداول آلومینوبوروسیلیکاتی و ترکیبات جدیدتر) مطرح و در مورد مزایا و معایب هر روش به طور مقایسه‌ای بحث گردد.

کلمات کلیدی: شیشه؛ فتوگرومیک؛ ترکیب‌ها؛ روش‌های 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 شیشه‌ای گفته می‌شود که هنگام برخورد نور با آن یک تغییر یا تحول جهت دار در نور یا در شیشه صورت گیرد. این تغییر می‌تواند انتقال، انعکاس، جذب یا تجزیه انتخابی نور و یا جمع‌آوری، تبدیل و تقویت نور، یا تغییر قانونمند ساختار میکروسکوپی شیشه باشد [۱].

۱-۱- شیشه‌های فتوگرومیک

دسته‌ای از عناصر هستند که در شیشه بصورت کلوئیدی در آمده و ایجاد رنگ می‌کنند مثل طلا و نقره و مس. این شیشه‌ها پس از ذوب و عملیات حرارتی بی‌رنگ هستند ولی پس از تنش زدایی و با انجام عملیات حرارتی مخصوص، ذرات یا جوانه‌های بلوری هالیدها در آنها بوجود می‌آیند 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 فتوگرومیک نامیده می‌شوند [۱].

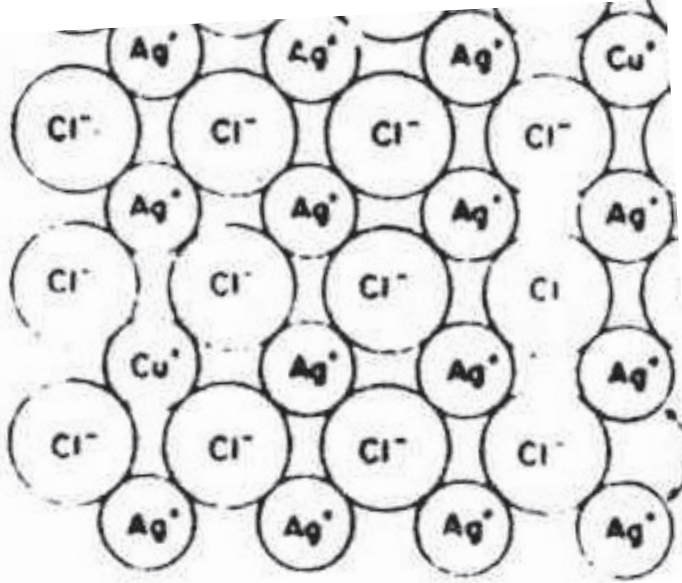
در حقیقت شیشه‌های فتوگرومیک شیشه‌هایی هستند که در صورت قرار گرفتن در معرض تابش امواج الکترومغناطیس در محدوده‌های خاص (معمولاً بنفش و فرا بنفش) میزان انتقال نور آنها در محدوده نور مرئی به شدت افت کرده و در صورت قطع این تابش میزان انتقال نور با سرعتی قابل توجه به حالت اولیه بر می‌گردد. علت این پدیده بوجود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



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

تیره و روشن شدن شیشه های فتوکروم را می توان با فتولیز شدن بلورک های هالید نقره که در زمینه شیشه خنثی غوطه ور است توصیف نمود. این بلورک ها بخاطر آنکه اندازه بسیار کوچکی دارند آنچنان موجب تفرق نور نمی شوند بنا بر این شیشه کاملاً شفاف به نظر می رسد.

شکل ۱ نمایش دو بعدی از چگونگی آرایش و چیده شدن تناوبی یونهای مثبت نقره و منفی کلر (یا برم) در بلور هالید نقره شیشه های فتوکروم را نشان می دهد. در این شکل حضور یون های یک ظرفیتی مس در برخی از مواضع مثبت یونی را نیز می توان مشاهده کرد [۳].



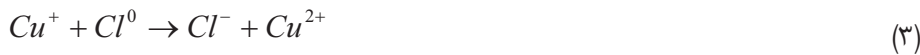
شکل ۱- بلورهای هالید نقره قبل از تیره شدن [۳]

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



چون تمام مواضع کاتیونی در داخل بلور معادل هستند، انرژی سیستم با حرکت الکترون از یک موضع نقره به موضع دیگر تغییر نمی کند. این حرکت الکترون به طور موثری اتم نقره را از اتم کلر مجزا می سازد. اگر الکترون به اتم نقره ای برسد که با اتم های نقره مواضع داخلی شبکه معادل نباشد، در آنجا به تله می افتد. [۳] پس می توان گفت در پی تابش نور، الکترون ها و یون های نقره لکه های نقره را در شیشه فتوکروم موجب می شوند.

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 نمی کند و Cl^{0} از موضع اولیه شبکه به موضع همسایه حرکت می کند. وقتی که حفره به موضعی مجاور یون مس یک ظرفیتی می رسد، در موضعی خواهد بود که با مواضع آنیون های دیگر معادل نیست و بنابر این حفره در آنجا به تله می افتد. در حقیقت یون مس یک ظرفیتی مطابق با رابطه ۳ یک الکترون به Cl^{0} همسایه می دهد و دو ظرفیتی می شود:



تحرك 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:



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:



که در اینجا Ag^0 یکی از اتم‌های موجود در لکه 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 قبلاً 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 صرفاً 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

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 می‌توان غلظت اولیه آنها را تا ۱۰ درصد جرمی در شیشه بالا برد. [۱۰]

۱-۴- 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 شونده‌گی 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 حله اول شیشه‌های حاوی $AgCl(Br)$ و تعداد بیشتری از آنها شیشه‌های حاوی $AgCl$ را مورد بحث قرار داده‌اند. از طرف 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 آنهایی که 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 فتوشیمیایی 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 جزئی 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

نیز می‌توان مشاهده نمود، گر چه در این حالت اندازه ریز بلورهای هالید نقره می‌بایست متجاوز از ۲۰-۳۰ نانومتر باشند. چنین شیشه‌هایی به مقدار زیادی اپال هستند. افزودنی مس اجازه می‌دهد که شیشه‌هایی شفاف با ریز بلورهای زیر ۵ نانومتر بدست آید. اضافه کردن مس به چنین شیشه‌هایی نه فقط لبه جذب شیشه اولیه (عملیات حرارتی نشده) را بلکه لبه جذب شیشه‌هایی که فاز حساس به نور قبلاً در آنها رسوب کرده است را نیز جابجا می‌کند.

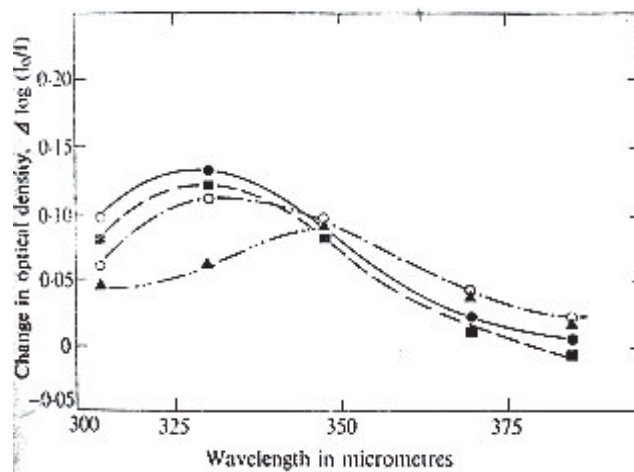
با مقایسه وابستگی غلظت جای خالی کاتیونی و خواص فتوکرومیک شیشه‌ها به مقدار مس در شیشه، نقش مس در ایجاد حساسیت نوری ریز بلورهای هالوژن نقره را در شیشه می‌توان مشخص نمود. افزودنی مس نه تنها باعث افزایش حساسیت نوری می‌شود بلکه کاهش غلظت جای خالی کاتیونی را نیز به همراه دارد. [۱۳]

ت- ترکیب‌های جدیدتر

محاسبات کینتیکی نشان داده است که اگر چه شیشه‌های سیلیکاتی که تحت اتمسفر احیایی و در بوت‌های گرافیتی ذوب شده‌اند می‌توانند شرایط مناسب فتوکرومیک را از لحاظ سرعت تیره و روشن شدن از خود نشان دهند [۱۴]، اما متأسفانه ضعف شیشه‌های مذکور پدیده خستگی^۱ نوری در آنهاست که پس از گذشت مدتی بر سرعت تیره و روشن شدن (قابلیت فتوکرومیک) این شیشه‌ها تأثیرات منفی می‌گذارد. بنابر این سعی شده است که شیشه‌های فاقد هالید نقره مورد مطالعه قرار گیرند تا شاید بتوان خواص فتوکرومیک را بدون حضور این عیب بدست آورد. بدین منظور و برای انتخاب شیشه مینا و بدلیل تنوع بسیار زیاد سیستم‌های شیشه‌ای، انجام آزمایش بسیار سخت و تقریباً غیر ممکن است. اما از آنجایی که برخی گزارش‌های قبلی حکایت از تغییر خواص نوری شیشه‌های سیستم کادمیوم بورو سیلیکاتی داشت، این شیشه به عنوان یکی از

کاندیداهای مناسب جهت بررسی شرایط ساخت شیشه فتوکرومیک مطرح شده است. [۱۵ و ۱۶] آزمایش‌های متعدد وجود رفتار فتوکرومیک در این شیشه‌ها را تایید کرد و ثابت شد که به منظور دستیابی به شرایط فتوکروم معمولاً شرایط آنیلی با مدت زمان‌های بالای ۴۲/۵ ساعت و دماهای ۵۵۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد مورد نیاز است.

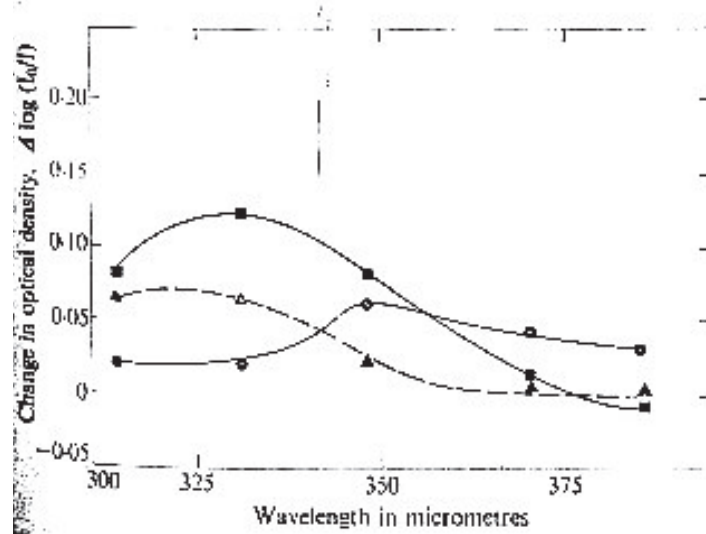
لازم به ذکر است که در این شیشه‌ها احتمالاً رنگ بسیار کم‌رنگ مایل به زردی مشاهده خواهد شد که ممکن است ناشی از احیاء جزئی کادمیوم بخاطر دماهای ذوب بالا (۱۴۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتیگراد) باشد.



شکل ۲- طول موج بر حسب ترکیب [۱۵]

▲ ۱۰ ○ ۱۵ ■ ۲۰ ◆ ۲۵ : B₂O₃(%)

¹ Fatigue



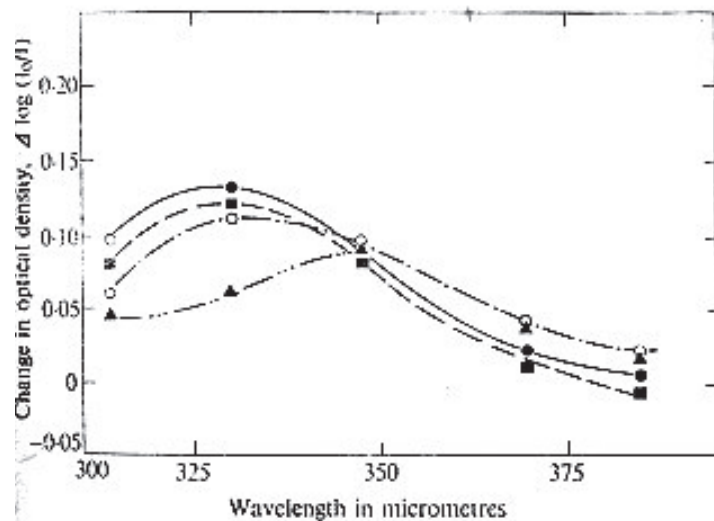
شکل ۳- شکل ۳ طول موج بر حسب ترکیب با نسبت $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ برابر ۱ [۱۵]

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.

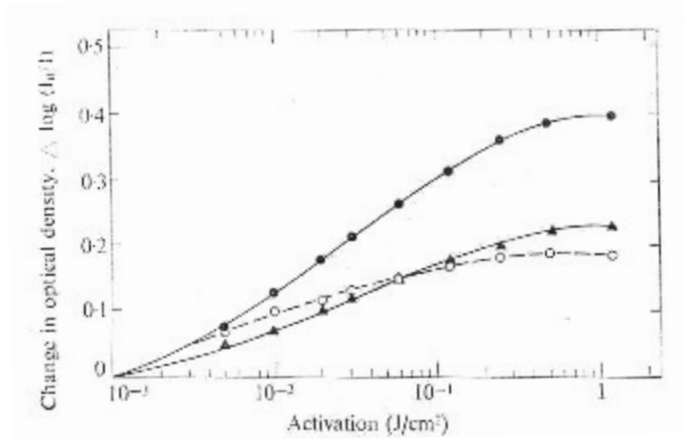
با توجه به اشکال مشاهده می‌شود که در یک نسبت ثابت $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ تغییر دانسیته نوری به شدت وابسته به ترکیب است. در حالی که در یک درصد ثابت اکسید کادمیوم دانسیته نوری خیلی به ترکیب وابسته نیست. به علاوه با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایش‌های نوری مشاهده شد که شیشه با ترکیب $60\text{CdO}-25\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2$ قویترین خواص فتوکرومیک را به نمایش گذاشته است. [۱۵]

علاوه بر این تاثیر برخی از افزودنی‌ها هم بر روی 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]

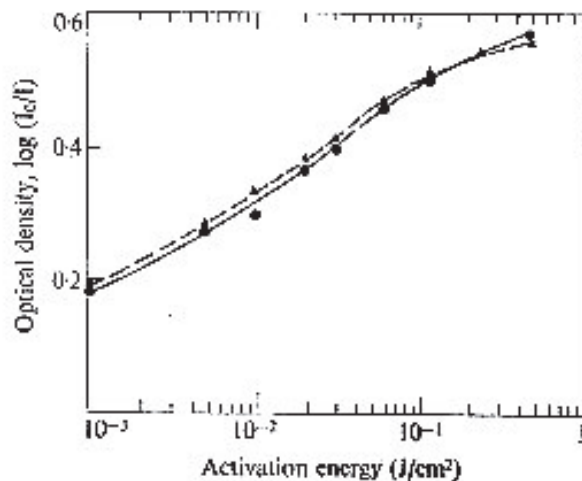
▲ ۱۰ ○ ۱۵ ■ ۲۰ ● ۲۵ : $\text{B}_2\text{O}_3(\%)$



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 شیشه‌های کادمیوم بوروسیلیکات [۱۵]

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

۵-۱- 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 معمولاً به صورت بالک و با ابعاد کوچک بدست می‌آید. بطور کلی در محصولات فتوکروم بعد از اینکه شیشه در دمای بالای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد ذوب شد و سپس شکل گرفت، به منظور تبلور میکرو کریستال‌های هالید نقره از شیشه همگن، آنیل کردن در دماهای ۵۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابر این ساخت شیشه‌های بزرگ و تخت اقتصادی، سخت می‌باشد. این مطلب باعث محدود شدن استفاده از شیشه‌های فتوکرومیک شده است. به همین دلیل

¹ Flat

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 روشن شدن 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^۱ به روش پوشش دهی چرخشی^۲ 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 عادی کاملاً کنترل شده می‌باشد. در مرحله بعد مجموعه شامل قطعه و پوشش پخت می‌گردند [۱۸].

در ادامه نوبت به پوشش دهی لایه‌ای حساس به نور^۳ روی این لایه محافظ است. این لایه حساس به نور معمولاً ضخامتی در حدود $1/0 \mu m$ 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 میکروکریستال‌های $AgCl$ 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].

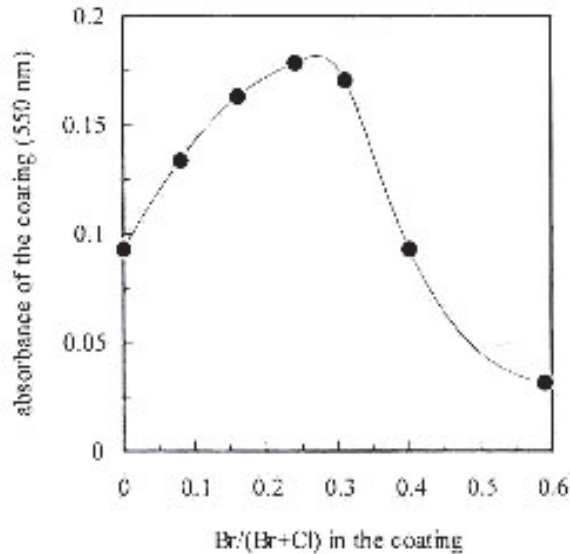
از طرفی دیگر در شیشه‌های حاوی $AgCl-AgBr$ میکروکریستال‌های محلول جامد، خصوصیات فتوکرومیک بیشتری را از آنها می‌تواند که فقط حاوی یکی از میکروکریستال‌های $AgCl$ یا $AgBr$ هستند از خود نشان می‌دهند. بنابراین افزودن برم به این پوشش‌ها در جهت بهبود خواص فتوکرومیک است. شکل ۷ کارایی تیره شدن پوشش‌ها را با تغییر نسبت $Br / Cl+Br$ نشان می‌دهد. در این نمودار دمای پخت لایه‌های حساس به نور ۴۰۰ درجه سانتیگراد بوده است. همانطور که مشهود است با افزایش نسبت‌های Br در $Br / Cl+Br$ تا حدود ۲۴ درصد مولی، جذب تا ۰/۱۸ افزایش می‌یابد و در مورد میکروکریستال‌های $Ag(Cl_{1-x}Br_x)$ نیز ترکیبی که بهترین شرایط تیره شدن را داراست $Ag(Cl_{0.37}Br_{0.63})$ 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





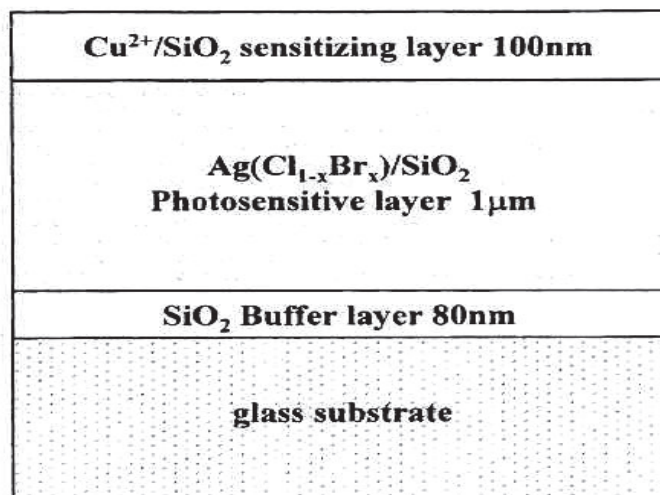
شکل ۷- مقدار جذب پوشش‌ها بعنوان تابعی از نسبت $Br / (Cl+Br)$ در پوشش [۱۷]

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.

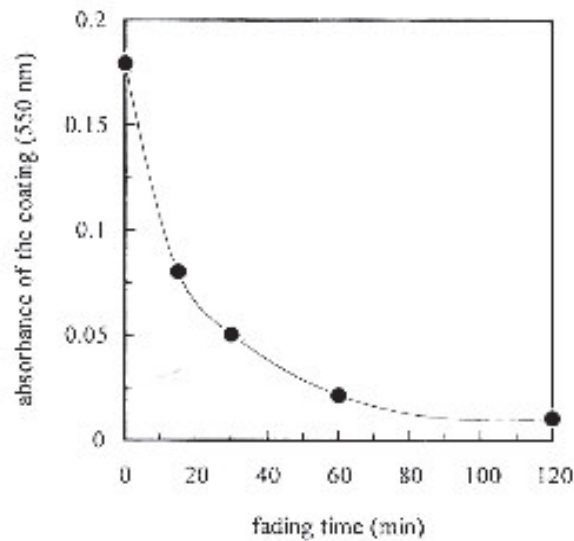
برای رفع این عیب هم تلاش‌هایی انجام شده است. به این منظور در شیشه‌های فتوکرومیک تجاری مقدار کمی از یون‌های مس به عنوان عامل حساس کننده به داخل بلورک‌های هالید نقره افزوده می‌شود. در ابتدا سعی شد که یون‌های مس به صورت مستقیم به لایه حساس اضافه شود، اما افزودن یون‌های مس به محلول اولیه باعث توده‌ای شدن 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 می‌توانست 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]

شکل ۹ نیز رفتار روشن 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]

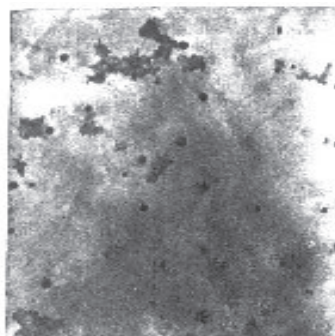
پ- روش تعویض یونی

تعویض یا جایگزینی یونی^۱ 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 یون‌های مس امکان‌پذیر است. معمولاً 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 کریستال‌ها 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] شکل ۱۰ تصویر TEM از یک نمونه شیشه آلومینوپروسیلیکاتی 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



شکل ۱۰-۱- گراف TEM کریستال‌های AgX در شیشه آلومینایی [۲۱]

در طی زمان تعویض یونی یون‌های قلیایی موجود در شیشه به منظور حفظ خنثایی الکتریکی بوسیله تعدادی مساوی از یون‌های نقره جایگزین می‌گردد. عمق نفوذ نیز تابعی از دما و زمان عملیات است و بطور کلی بدیهی است که دما باید به اندازه کافی بالا باشد، اما باید از تغییر فرم دمایی پایه شیشه‌ای و تجزیه گرمایی نمک‌های ذوب شده جلوگیری شود و با توجه به استفاده از نمک‌های نیتراتی دما باید زیر ۴۰۰ درجه سانتیگراد باشد [۲۲].

به طور کلی غلظت نقره در سطح شیشه متناسب با غلظت نقره در حمام مذاب افزایش می‌یابد. اما اگر 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 می‌شود. از سوی دیگر اگر اتمسفر بصورت خنثی یا اکسیدی نگه داشته شود تمام نقره به حالت یونی باقی مانده و اثر فتوکرومیک می‌تواند با افزایش غلظت $AgNO_3$ در بچ نمک افزایش یابد [۲۳].

۲- بحث و نتیجه گیری

۱- هر چند 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 [۵ و ۴].

۲- توجه زیادی که تاکنون به شیشه‌های فتوکروم حاوی کلرید نقره معطوف بوده است صرفاً بدلیل پایداری حرارتی بیشتر کلرید در بین دیگر هالوژن‌های نقره می‌باشد. اما برای انتقال لبه حساسیت به سمت طول موج‌های بلند استفاده از برم و ید نیز در شیشه‌های فتوکروم مد نظر قرار گرفته است که در مقایسه با شیشه‌های فتوکروم حاوی کلر، دمایی 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 و ۱۱].

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 بعلافت قدمت کارکرد با آنها جزئیات زیادی از پروسه ساختشان تاکنون مشخص شده است [۱۴]. اما متأسفانه ضعف شیشه‌های سیلیکاتی پدیده خستگی نوری در آنهاست که پس از گذشت مدتی بر سرعت تیره و روشن شدن این شیشه‌ها تأثیرات منفی می‌گذارد. اما برای رفع این نقص جایگزین‌هایی مانند شیشه‌های سیستم کادمیوم بوروسیلیکاتی وجود دارند. تحقیقات نشان داده

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 شیشه ها احتمالاً رنگ بسیار کم رنگ مایل به زردی مشاهده خواهد شد که ممکن است ناشی از احیاء جزئی کادمیوم بخاطر دماهای ذوب بالا (۱۴۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتیگراد) باشد [۱۴ و ۱۵ و ۱۶].

۴- روش های مرسوم و سنتی ساخت شیشه های فتوکرومیک که شامل مراحل ذوب، شکل دهی و عملیات حرارتی می شد دارای معایبی بودند که از جمله مهمترین آنها عدم توانایی ساخت شیشه های بزرگ و صاف می باشد. اما روشی مانند پوشش های فتوکروم که با استفاده از روش سل-ژل انجام می شود تا حدودی این مشکلات را برطرف کرده است. اما مشکل اساسی در این روش نیز نیاز به دماهای بالای پخت (بالتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد) برای بدست آوردن نمونه های شفاف است که با افزودن مرحله پخت به مراحل دیگر، این روش تا حدودی گران و زمان بر به نظر می رسد [۱۷].

۵- روش دیگری به نام روش تعویض یونی به علت امکان ارائه طیف وسیعی از یون هایی که به روش مذاب نمی توان آنها را به شیشه افزود روش منحصر بفردی است. از جمله مزایای دیگر این روش می توان به قابلیت انعطاف این روش در مورد یون های 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 یون های 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 نمک های نیتراتی دما باید زیر ۴۰۰ درجه سانتیگراد باشد. بنابر این به نظر می رسد 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 شیشه های اپتیک"، شرکت شیشه آبگینه، ۱۳۷۰.
۲. واهاک مارکوسیان، "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 Separation 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 Characteristics 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. Composition 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

- 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 Separation 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.