



ساخت، تعیین محدوده پایداری و بررسی خواص نوری لعاب‌های ویژه پایه شیشه‌ای Nb_2O_5 و La_2O_3 , $PbO-B_2O_3$

حسن احمدی مقدم

استادیار، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
تاریخ دریافت: ۹۲/۲/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۸/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۳/۲۰

چکیده

شیشه‌های پایه بوراتی Nb_2O_5 و $La_2O_3-PbO-B_2O_3$ در ساخت ابزار فوتونیک، اپتوالکترونیک، نیمه آینه‌ها، انامل، پوشش‌ها یا لعاب‌های براق و آویزه‌های شیشه‌ای با خواص انعکاسی بالا برای تزئینات خانگی و غیره، کاربرد فراوان دارند. هدف از به کارگیری این نوع شیشه‌ها به عنوان لعاب پایه، نیل به خواص نوری ویژه نظیر ضریب شکست بالا و خواص تجزیه نوری پایین می‌باشد. در این تحقیق ابتدا، شیشه‌ساز قوی B_2O_3 ، با مقادیر بالا و مختلفی از اکسیدهای عناصر سنگین مانند: PbO ، La_2O_3 و Nb_2O_5 مخلوط و ذوب شدند. این شیشه‌ها ظاهری شفاف، بدون رنگ یا کم رنگ داشتند. چالش قابل توجه در این تحقیق، دستیابی به شیشه‌های پایدار و یکنواخت با خواص نوری بالا بود. به منظور تعیین محدوده‌های حرارتی مانند: ذوب، بلوری شدن، دگرگونی و میزان پایداری، آنالیز حرارتی (DTA) از نمونه‌های پایدار انجام گرفت. از نتایج حاصله، محدوده شیشه‌ای پایدار در نمودارهای سیستم شیشه‌ای $B_2O_3-PbO-La_2O_3$ و $B_2O_3-PbO-Nb_2O_5$ ، در نواحی PbO بالا، مشخص شد. برای اندازه‌گیری خصوصیات نوری از قبیل: ضریب شکست و خواص تجزیه نوری دقیق، از نمونه‌های پایدار شکل‌های مختلف مانند: قطعات نازک، میله و منشورهای مناسب، طراحی، تراشیده و صیقل شدند. نتایج و منحنی‌های حاصله در این تحقیق بیانگر خواص تجزیه پایین ("عدد آبه" < 10) و انعکاس نسبی بالا (۱۴-۸) بود.

واژه‌های کلیدی: لعاب پایه، ضریب شکست و انعکاس بالا، تجزیه نور، اکسیدهای عناصر سنگین، ساختار شیشه‌ای پایدار.

Fabricating, Determining Stability and Study of Optical Properties of Novel Glazes Based on Nb_2O_5 , La_2O_3 and $PbO-B_2O_3$ Glass Systems

H. Ahmadi Moghaddam

Department of Inorganic Pigments and Glaze, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 654-16765, Tehran, Iran

Received: 18-05-2013

Accepted: 20-11-2013

Available online: 10-06-2014

Abstract

B_2O_3-PbO , La_2O_3 , Nb_2O_5 base glasses have uses in electro-optics, special reflective glazes and semi-mirror glasses. The aim of utilizing of these glass systems as glaze bases is to attain special optical properties, for example, ultra high refractive index and low dispersion. In this research, B_2O_3 , as a strong glass-former, hosted great amounts of PbO , La_2O_3 and Nb_2O_5 . They were mostly colourless, or had low colour shades. The challenge was to achieve ultra-high optical properties stable glasses. Thermal Differential Analysis, DTA, experiments were carried out to determinate the glass stability. From the stable glasses, accurate slabs, circular bars and prisms were prepared for measuring optical properties. High refractive index and light dispersion were measured by minimum angle of deviation in prism. Results indicated that the stable glasses were limited. The light dispersion was low i.e. Abbe No. > 10 , and the relative reflection was 8-14. J. Color Sci. Tech. 8(2014), 47-57©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Glaze base, High refractive index and glazes, Heavy element oxides, Stable glassy structures.

۱- مقدمه

کیفیت قطبی بودن و یا شدن یون‌ها در اثر تغییر شکل در ساختار مولکولی می‌شود. بالابودن خواص انکسار در ساختار مواد، بستگی به ساختار الکترونی، عدد همسایگی^۳ بالا در یون‌ها، وجود اکسیژن‌های غیرپلی یا متصل^۴ زیاد و غیره، دارد. جدول ۱ عدد همسایگی عناصر را نشان می‌دهد [۱۲].

حضور اکسیدهای مانند Nb₂O₅ در فرمولاسیون شیشه، احتمال و تعداد اکسیژن‌های غیرپلی در ساختار مولکولی را بالا برده و در افزایش خواص نوری، مؤثر خواهند بود. در زیر رابطه خواص انکسار مولی اکسید R_m^۱ با حجم مولی V_m و ضریب شکست 'n' ارایه می‌شود [۱۳، ۱۸]

$$R_m/V_m = (n^2-1)/(n^2+2) = 1-3/(n^2+2)$$

به‌عنوان مثال؛ محاسبه R_m برای سیلیس (SiO₂) از معادله نسبی ۱ به‌دست می‌آید.

$$R_m = R_{Si} + 2R_O \quad (1)$$

خواص انکسار یونی سیلیسیم R_{Si} و اکسیژن R_O که در ساختارهای مختلف می‌تواند، متفاوت باشند، از طریق اندازه‌گیری ضریب شکست و V_m از اندازه‌گیری وزن مخصوص دقیق محاسبه می‌شوند.

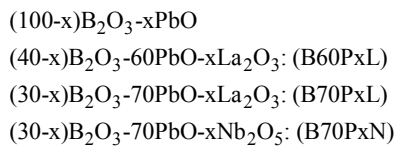
- 1- Molar volume
- 2- Refractivity
- 3- Coordination number
- 4- Non-bridging oxygen

در اجسام شفاف چون شیشه‌ها، خواص نوری مانند: ضریب شکست، پراکندگی، جذب، انعکاس، تجزیه، نشر و غیره، وابسته به عناصر تشکیل‌دهنده و ساختار مولکولی‌شان می‌باشد. اتم‌ها براساس ساختار الکترونی‌شان به دو دسته گازهای نجیب که دارای مدارهای اشباع و اتم‌ها با مدارهای غیراشباع تقسیم می‌شوند. سنگینی و حجیم بودن اتم‌ها، به ویژه آنهایی که تجمع الکترونی در مدارهای بیرونی دارند، تأثیر زیادی بر خواص یا تغییر خواص نوری مواد می‌گذارند. این دسته از اتم‌ها، در اثر جذب و نشر پرتو الکترومغناطیسی (نور)، به آسانی تغییرشکل داده و جابه‌جایی الکترون در مدارهایشان رخ داده و قطبی می‌شوند [۴-۱۱]. برای مثال اتم‌های TI، Pb و Bi هم سنگین و حجیم هستند. این اتم‌ها به دلیل داشتن مدارهای بیرونی غیراشباع *p* و *f* و مدار اشباع پر *d*، که دارای سطح انرژی بالا هستند، باعث افزایش ضریب شکست و تجزیه نور بالا، در اجسام شفاف می‌شوند [۱۱-۱۵]. از طرفی اتم‌هایی چون Ba، La، Sr، Nb و غیره، که دارای حجم زیاد و ساختار الکترونی فشرده در سطوح بالای انرژی هستند، در حالت یونی کاهش حجم قابل توجه، پیدا می‌کنند و عامل افزایش ضریب شکست می‌شوند. در حالی که باعث ایجاد تجزیه نوری مقایسه‌ای کمتری خواهند شد [۱۱-۱۵]. عوامل دیگری که باعث بالا رفتن خواص نوری خواهند شد، فشرده‌گی ساختار شیشه براساس میزان حجم مولی (V_m)^۱ و خواص انکساری (R_m)^۲ بالا در ساختار مولکولی مواد می‌باشند. خواص انکساری ملکول‌های تشکیل‌دهنده لعاب پایه شیشه، مربوط به میزان و

جدول ۱: خواص یون‌های عناصر مختلف در ساختار مولکولی اکسیدها [۵].

ردیف	نام یون	شعاع یونی برای عدد همسایگی ۶ (nm)	عدد همسایگی یون (تعداد اکسیژن)	ضریب شکست یون (cm ³) R _i
۱	Li ⁺	۰,۰۶۸	۴ و ۶	۰,۲
۲	Na ⁺	۰,۰۹۸	۸ و ۶	۰,۴۷
۳	K ⁺	۰,۱۳۳	۱۰ و ۱۲	۲,۲۴
۴	Rb ⁺	۰,۱۴۹	۱۰ و ۱۲	۳,۷۵
۵	Cs ⁺	۰,۱۳۳	۱۲	۶,۴۲
۶	Tl ⁺	۰,۱۴۹	-	۱۰,۰
۷	Sr ²⁺	۰,۰۱۲	۸ و ۱۲	۲,۵۶
۸	Ba ²⁺	۰,۱۳۸	۸ و ۱۲	۴,۶۷
۹	Cd ²⁺	۰,۰۹۹	۶ و ۸	۲,۸
۱۰	Pb ²⁺	۰,۱۲۶	۶ و ۸	۱۱,۶۵
۱۱	B ³⁺	۰,۰۲۰	۳ و ۴	۰,۰۵
۱۲	Ga ³⁺	۰,۰۶۲	۴ و ۶	۰,۱۷
۱۳	Si ⁴⁺	۰,۰۳۹	۴	۲,۸
۱۴	Ge ⁴⁺	۰,۰۴۴	۴ و ۶	۰,۴
۱۵	Ti ⁴⁺	۰,۰۶۴	۴ و ۶	۰,۶
۱۶	Nb ⁵⁺	۰,۰۶۶	۴ و ۶	۰,۹
۱۷	Ta ⁵⁺	۰,۰۶۶	۴ و ۶	۰,۸

محاسبه شدند:



مواد اولیه فرمول در ظرف استوانه‌ای با تغییر زاویه گردشی برای حداکثر ۳ دقیقه مخلوط شدند. در مخلوط‌های طولانی‌مدت جدایش دانه‌های مواد اولیه مشاهده خواهد شد. برای حفظ محیط زیست و بهداشت از کلیه تجهیزات ایمنی بهره گرفته شد.

۲-۲- روش کار

مناسب‌ترین روش برای ذوب و تهیه شیشه‌ها به شرح زیر انجام گرفت: مخلوط‌های ۵۰ گرمی در بوتله‌های آلومینایی ۹۰cc (حدود ۸۰۰°C)، ریخته شدند. ذوب به‌نوبت در کوره عمودی در دمای ۱۳۰۰-۸۰۰°C برای مدت ۱ ساعت زیر هواکش انجام پذیرفت. میزان تخیخ مذاب و خوردگی در بوتله‌های آلومینایی اندازه‌گیری شدند، که بسیار ناچیز و غیر مؤثر بودند. ریخته‌گری در حالت گرانیوی (نزدیک به آب) و به‌سرعت بر روی صفحه فولادی انجام گرفت و نمونه‌هایی با ضخامت حدود ۲-۳ mm و ابعاد مختلف تهیه شدند. آنیلینگ در کوره‌های عملیات حرارتی قابل برنامه‌ریزی، در دمای ثابت ۴۵۰°C به مدت یک ساعت انجام گرفت و سپس با سرعت سردکردن ۳۰°C در ساعت تا زیر ۵۰°C ادامه یافت. قطعات شیشه‌ها پس از برش و سایش‌های متوالی با پودر کاربید سیلیسیم (۸۰۰-۳۰ mesh) و پولیش در محیط پارافین با استفاده از اکسید سریم با دانه‌بندی ۰.۳ μm بر روی صفحه نمدی مرطوب، انجام شد. به دلیل ضریب انبساط بالا و بلوری شدن آسان، قطعات شیشه‌های تهیه‌شده، کوچک بودند. از این‌رو ساخت نمونه‌های آزمایشی برای اندازه‌گیری ضریب شکست، مانند منشور و صفحات باریک با سطوح کاملاً موازی و ضخامت حداقل ۱ mm، به سختی انجام پذیرفت. به‌علاوه، شکنندگی و ضعیفی شیشه‌های نمونه، به دلیل وجود نسبتاً بالای اکسید سرب و بور، مزید بر علت بودند.

آنالیز حرارتی (DTA)^۱، در بوتله‌پلاتینی انجام گرفت، دماهای دگرگونی (T_g)^۲ و بلوری (T_x)^۳ مشخص و پایداری (T_x-T_g)^۴ محاسبه شدند.

اندازه‌گیرهای ضریب شکست و تجزیه طیف‌های نورهای ترکیبی برای مثال سفید به ترتیب به وسیله میکروسکوپ نوری برای لایه‌های نازک و دستگاه اسپکترومتر به روش حداقل زاویه انحراف نور (D_m)^۵ در

خواص نوری ویژه نظیر ضریب شکست و انعکاس بالا، تجزیه و جذب نور پایین در لعاب‌های خاص به‌خصوص تزئینی جذابیت منحصر به‌فردی برای زمینه‌های مختلف کاربردی ایجاد می‌نمایند. بنابراین می‌توان از شیشه‌های پایه PbO-B₂O₃-La₂O₃ و Nb₂O₅، در صورت دارا بودن حداکثر مقادیر ممکن عناصر سنگین و اکسیژن یا به عبارتی حداقل شیشه‌ساز B₂O₃، در طراحی و ساخت ابزار فوتونیک، اپتوالکترونیک، نیمه‌آینه‌ها، انامل، پوشش‌ها یا لعاب‌های براق و آویزهای شیشه‌ای با خواص انعکاسی بالا برای تزئینات خانگی و غیره، استفاده نمود [۱۵، ۱۴، ۱۱، ۱۰، ۳، ۱]. شیشه‌های پایه سیلیسی و یا جایگزینی SiO₂ با B₂O₃ به‌عنوان شیشه‌ساز، عامل افزایش خواص نوری و کاهش تجزیه نور می‌شود. این‌گونه لعاب‌ها دارای دمای انتقال و گران‌روی بالاتری نسبت به لعاب‌های پایه B₂O₃ می‌باشند. در اینجا می‌توان موضوع میزان تأثیر نقش اکسیژن نسبت به کاتیون در شیشه‌ساز SiO₂ را مورد بحث قرار داد [۱۷، ۱۶].

در این تحقیق هدف بررسی میزان نقش B₂O₃ به‌عنوان شیشه‌ساز قوی و تأثیر افزایش درصد یون‌های حجیم به ویژه La₂O₃ و Nb₂O₅ در بالابردن خواص نوری (اپتیکی) بود. در شروع، با انجام ذوب مقادیر بالای اکسیدهای سنگین PbO، La₂O₃ و Nb₂O₅ در فرمولاسیون‌های مختلف، که بیش از ۳۰ ذوب انجام پذیرفت، دامنه ساختار شیشه‌ای در نمودارهای مربوط به سیستم‌های مزبور، تعیین شدند [۱۹، ۱۸، ۱۵، ۱۴]. سپس در نمونه‌های پایدار (بدون فاز بلوری) ساخته‌شده، خواص نوری با استفاده از آزمون‌های مناسب برای ضرایب شکست فوق‌العاده بالا (۱.۷)، تجزیه نور سفید و انعکاس، اندازه‌گیری و محاسبه شدند. پنجره انتقال نور در محدوده طیف‌های نزدیک به نور مرئی به‌روش اندازه لبه‌های جذب به‌وسیله دستگاه‌های اسپکترومتر مشخص شدند. نتایج به‌دست‌آمده در خصوص شیشه‌های سیستم BP با مراجع قدیمی [۲۲-۲۰] هماهنگی نزدیکی داشتند. در مورد سیستم‌های شیشه‌ای BPN و BPL منابع معتبری برای مقایسه و بررسی به‌دست نیامد. نتایج بیانگر تمایل این سیستم‌ها به طرف خواص تجزیه نور پائین‌تر بود. ضرایب شکست حاصله بالا، باعث انعکاس آینه‌ای بیشتر شدند و از این‌رو می‌توان به لعاب‌هایی با انعکاس بالاتر برای زمینه‌های سرامیکی و فلزی دست یافت. با توجه به حرکت لبه جذب نور به سمت نور مرئی در طول موج‌های بالاتر، انتظار بیشتری از انعکاس نور در طول موج‌های بالاتر از لعاب‌های ساخته شده خواهد بود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

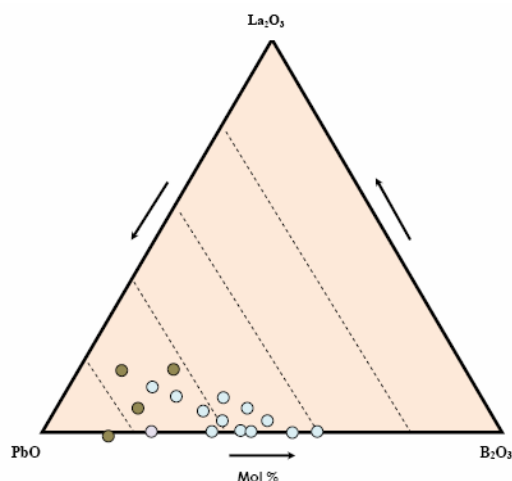
مواد اولیه در فرمولاسیون شیشه با خلوص بالاتر از ۹۹.۹٪ از شرکت آلدریج تهیه شدند. ابتدا در هاون عقیق خرد، دانه‌بندی (۱۵۰ mesh) و سپس در دمای ۱۴۰-۱۲۰°C برای ۲۴ ساعت خشک شدند. فرمول کلی شیشه‌ها براساس درصد وزنی و به‌صورت فرمول‌های کلی زیر

- 1- Differential Thermal Analysis
- 2- Glass Transition Temperature
- 3- Crystallization Temperature
- 4- Stability
- 5- Minimum Angle of Deviation

ورود اکسید آلومینیم به میزان محدود به داخل ذوب می تواند به عنوان یک کمک شیشه ساز و تقلیل دهنده دمای ذوب در مذاب مفید واقع شود. این تأثیر را می توان در نمودار فازی $Al_2O_3-B_2O_3$ یا Al_2O_3-PbO ملاحظه نمود [۲۷]. بوته های پلاتینی ممکن است بهترین گزینه برای ذوب شیشه های نوری باشند. ولی خوردگی نسبتاً شدید در شیشه های سربی و اثر آن بر پلاتین، هزینه های ذوب را بالا می برد.

با افزایش La_2O_3 و Nb_2O_5 در فرمول، گرانیوی مذاب نسبت به دما، افزایش یافت. بنابراین، ذوب شیشه به محدوده $1000-1300^\circ C$ انجام پذیرفت، تا گرانیوی مطلوب در موقع ریختن و تخلیه کامل بوته نزدیک به $10^{-3} Pa s$ برسد. به لحاظ وجود اکسید سرب با درصد بسیار بالا در مذاب، گرانیوی در این شیشه ها پایین و وابستگی آن به دما بیشتر بود. به اینگونه شیشه ها که در اثر کاهش یا افزایش دما، تغییر ناگهانی شدید در گرانیوی مذاب شان مشاهده می شود،^۲ می نامند [۲۸]. از این رو سعی شد برای جلوگیری از تأثیر نرخ سرد کردن بر روی خواص حرارتی شیشه ها، مانند دمای دگرگونی یا تحول (T_g)، در حین ریختن مذاب، یکنواختی رعایت نمود.

مشاهدات نشان می دهند که با افزایش اکسید بور میزان حلالیت هر دو اکسید لانتانیم (La) و نیابیم (Nb)، بالا می رود. برخلاف رنگ زرد شیشه های سربی، وجود کاتیون های La^{3+} و Nb^{5+} باعث بی رنگ شدن شیشه ها شدند. خواص برآقیت در این شیشه ها در مقایسه با شیشه های سربی پایه سیلیکاتی و بوراتی که درصد مشابه ای از اکسید سرب (۴۰٪ مولی) را در فرمولاسیون خود داشتند، بیشتر بود. در شکل ۱ ملاحظه می شود که در حضور ۷۰٪ مولی اکسید سرب، فقط می توان حداکثر ۲۰٪ مولی La_2O_3 را جایگزین B_2O_3 نمود. در مقادیر بیشتر شیشه ها در بعضی نواحی شروع به کریستاله شدن درونی کردند که به عنوان شیشه های نیمه پایدار شناخته می شوند.



شکل ۱: دامنه شیشه های پایدار در سیستم $La_2O_3-PbO-B_2O_3$.

○ شیشه پایدار ● ناپایدار ● نیمه پایدار

منشور با دقت تقریباً ۳ رقم اعشار انجام گرفتند [۱۱]. با بهره گیری از لامپ Cd/Hg المنتی که طیف های ناپیوسته نور مرئی را تابش می نماید، میزان قدرت تجزیه شیشه ها بر حسب تفاضل ضرایب شکست نور آبی n_F' و نور قرمز n_C' ، $(n_F - n_C)$ و عدد "آبه" (v_D) از رابطه ۲ تعیین گردیدند [۲۳، ۱۵].

$$v_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \quad (2)$$

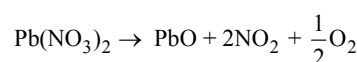
n_D به ترتیب بیانگر طیف های D و F به ترتیب ضرایب شکست نور زرد می باشد [۲۶-۲۴].

میزان و لبه جذب شیشه ها در محدوده زیر قرمز و فرابنفش امرئی (UV/VIS/IR) به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر Perkin Elmer مشخص و محاسبه شدند. بنابراین منحنی های جذب و کاهش عبور نور برای شیشه ها رسم و مقایسه شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ذوب

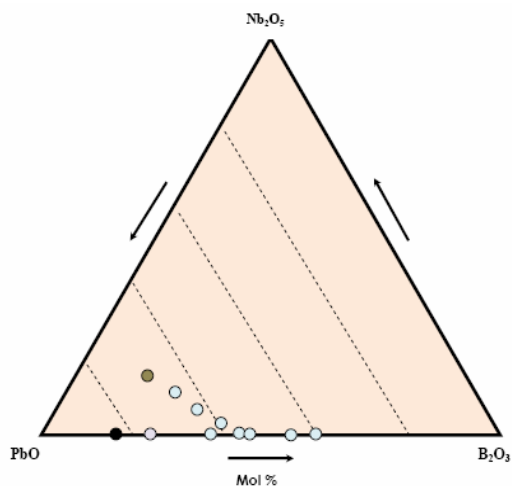
وجود شیشه ساز قوی چون اکسید بور (B_2O_3) و درصد بالای اکسید سرب به عنوان کمک شیشه ساز، مقدار حل شدن اکسید های لانتانیم (La_2O_3) و نیابیم (Nb_2O_5) را در مذاب افزایش می دهند و باعث پایداری شیشه های حاصله می شوند. در غیاب دو اکسید مزبور یعنی در سیستم شیشه ای B_2O_3-PbO (BP)، حداکثر اکسید سرب که عامل ارتقا خواص نوری می باشد، برای شیشه های پایدار، فراتر از ۷۵٪ مولی در فرمولاسیون نرفت. حتی برای دستیابی به شیشه های پایدار کمتر از ۷۵٪ مولی اکسید سرب، اجباراً از مواد اولیه اکسیدی مانند: اکسید سرب قرمز (سرنج) Pb_3O_4 و نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ استفاده شد تا محیط مذاب اکسیدی شود و از احیا سرب و خروج آن از ساختار شیشه جلوگیری بعمل آید. این فاز در سراسر مذاب با ابعاد تقریباً ۰.۵ میلی متر پراکنده بود. برای جلوگیری از این مشاهدات در اکثر شیشه های سرب دار بالا، از مواد اولیه اکسید کننده بهره گیری شد (رابطه های ۳).



استفاده از اسید بوریک به جای اکسید بور، رطوبت محیط و تبخیر را افزایش می دهد و ناهمگنی در شیشه به وجود می آورد (رابطه ۴) [۱۲].



استفاده از درب نسوز آلومینایی بر روی بوته های ذوب، تبخیر مواد را به حداقل رساند. خوردگی بوته های آلومینایی در حضور بور و سرب با شکستن بوته و مشاهده عمق خوردگی، ۱٪ وزنی تخمین زده شد.

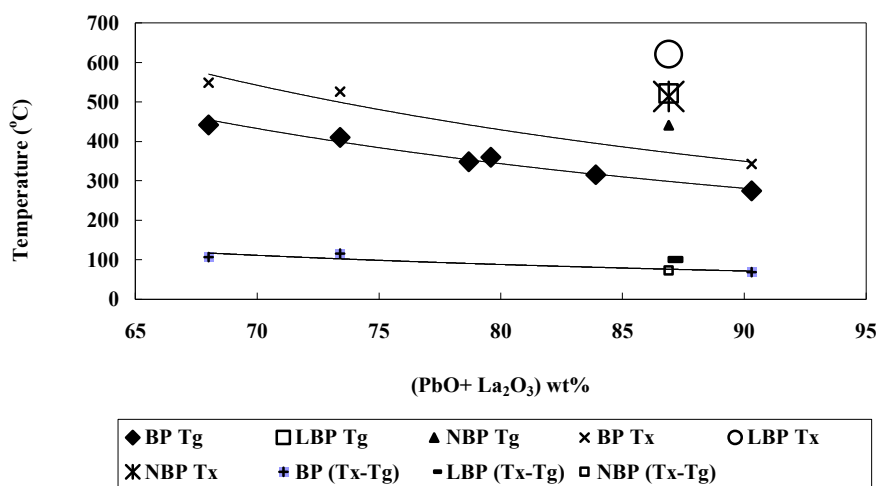


شکل ۲: دامنه شیشه‌های پایدار در سیستم Nb_2O_5 -PbO- B_2O_3 .
 ○ - شیشه پایدار - ● ناپایدار - ● نیمه پایدار

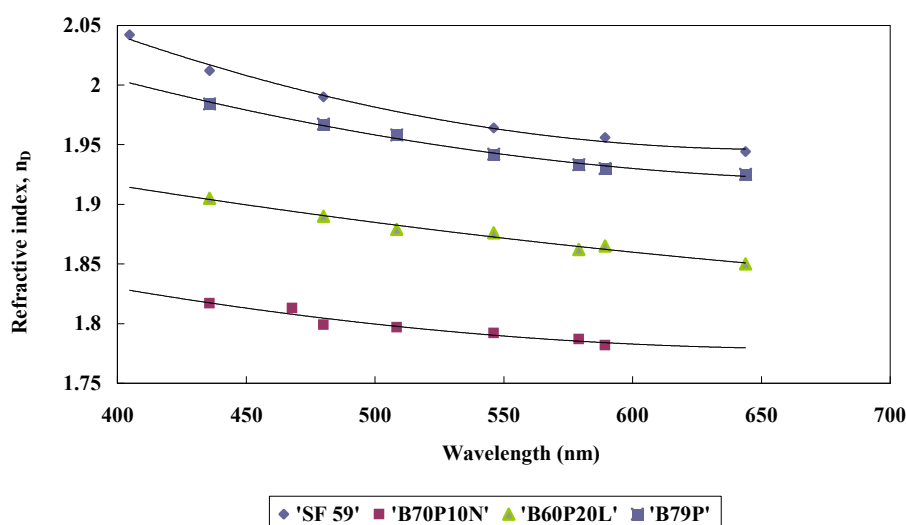
در خصوص سیستم سه‌تایی شیشه‌ای شکل ۲، Nb_2O_5 این مورد حداکثر ۱۰٪ مولی بود. در مقادیر بیشتر پایداری در شیشه‌ها تقلیل یافتند و تشکیل فازهای بلوری در آنها به‌طور پراکنده شکل گرفتند. در آزمایش‌های آنالیز حرارتی (DTA) به‌منظور بررسی خواص حرارتی و میزان پایداری (T_x-T_g)، شیشه‌های پایه B_2O_3 -PbO (BP) و دو نمونه شیشه با حداکثر مقدار ممکن La_2O_3 و Nb_2O_5 که جایگزین PbO در فرمول شده بودند، مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج حاصله از اندازه‌گیری و محاسبه خواص حرارتی در جدول ۲، نشانگر تأثیر قابل توجه و بیشتر Nb_2O_5 و La_2O_3 بر T_x و T_g ، حتی در مقادیر کمتر PbO یعنی ۶۸ wt% در سیستم شیشه‌ای B_2O_3 -PbO (BP) می‌باشد (شکل ۳) [۲۹]. ولی پایداری (T_x-T_g) چندان تغییری نمی‌کند. به‌طور کلی ضریب شکست نور در شیشه‌ها با افزودن عناصر سنگین و حجیم در ساختارشان افزایش می‌یابد زیرا این عناصر به لحاظ الکترون‌های ناپایدار در مدارهایشان و مدارهای غیراشباع به آسانی در ساختار تغییر شکل دائمی یا موقت می‌دهند. مانند: Tl، Pb، Bi، La، Ba، Nb و غیره. از عوامل دیگر در بالابردن خواص نوری وجود اکسیژن O به صورت غیر متصل می‌باشد [۳۰، ۵].

جدول ۲: آنالیز حرارتی و پایداری نمونه‌های آزمایشی.

T_x-T_g (°C)	T_x (°C)	T_g (°C)	T_{gl} (°C)	فرمولاسیون (mol%) wt%				کد نمونه	ردیف
				B_2O_3	PbO	La_2O_3	Nb_2O_5		
-	-	-	-	۴۴،۱ (۷۱،۵)	۵۵،۹ (۲۸،۵)	.	.	B56P	۱
۱۰۷	۵۴۹	-	۴۴۲	۳۲،۰ (۶۰،۰)	۶۸،۰ (۴۰،۰)	.	.	B68P	۲
۱۱۶	۵۲۶	۴۸۶	۴۱۰	۲۷،۰ (۵۳،۶)	۷۳،۰ (۴۶،۴)	.	.	B73P	۳
-	-	۴۰۱	۳۴۹	۲۱،۳ (۴۶،۳)	۷۸،۷ (۵۳،۷)	.	.	B79P	۴
-	-	۴۱۴	۳۶۰	۲۰،۴ (۴۴،۹)	۷۹،۶ (۵۵،۱)	.	.	B80P	۵
-	-	۳۷۰	۳۱۶	۱۶،۱ (۳۷،۹)	۸۳،۹ (۶۲،۱)	.	.	B84P	۶
-	-	-	۲۴۷	۹،۷ (۲۵،۴)	۹۰،۳ (۷۴،۶)	.	.	B90P	۷
۱۰۰	۶۲۱	-	۵۲۱	۱۳،۱ (۳۴،۵)	۶۵،۲ (۵۳،۳)	۲۱،۷ (۱۲،۲)	.	B60P20L	۸
۷۳	۵۱۴	-	۴۴۱	۱۳،۱ (۳۳)	۷۶،۰ (۵۹،۸)	.	۱۰،۹ (۷،۲)	B70P10N	۹



شکل ۳: تغییرات حرارتی لعاب‌های شیشه‌ای پایه Nb_2O_5 و B_2O_3 -PbO-La $_2$ O $_3$ با مقادیر اکسیدهای سنگین.



شکل ۴: مقایسه منحنی‌های تغییر ضریب شکست نور در محدوده نور مرئی در سیستم شیشه‌ای B_2O_3 -PbO که اکسیدهای Nb_2O_5 و La_2O_3 به آن اضافه شده است.

این تغییرات در خصوص میزان تجزیه نور $(n_F - n_C)$ و ضریب تجزیه نور $(v_D = (n_D - 1)/(n_F - n_C))$ که وابستگی میزان تجزیه نور را با ضریب شکست ارائه می‌دهد، در شکل‌های ۶ و ۷ مشاهده می‌شوند. لانتانیم به لحاظ بزرگی حجم و تراکم الکترونی، موجب افزایش ضریب شکست نور در سیستم می‌شود، ولی به دلیل داشتن ساختار الکترونی گاز نجیب (Xe) و عدد همسایگی اتمی بالا، یعنی ۸، اثر تجزیه نور پایین‌تری را در مقایسه با سرب به شیشه می‌دهد. در نتیجه این‌گونه شیشه‌ها دارای خواص ضریب شکست نوری بالا ولی تجزیه پایین هستند. اگر مقادیر انعکاس نور (R) را براساس رابطه ۵ محاسبه نماییم، می‌توان افزایش انعکاس نور با ضریب تجزیه نور در شکل ۸ را نشان داد [۱۴، ۳۳].

$$R = (n-1)^2 / (n+1)^2 = [1-2/(n+1)]^2 \quad (5)$$

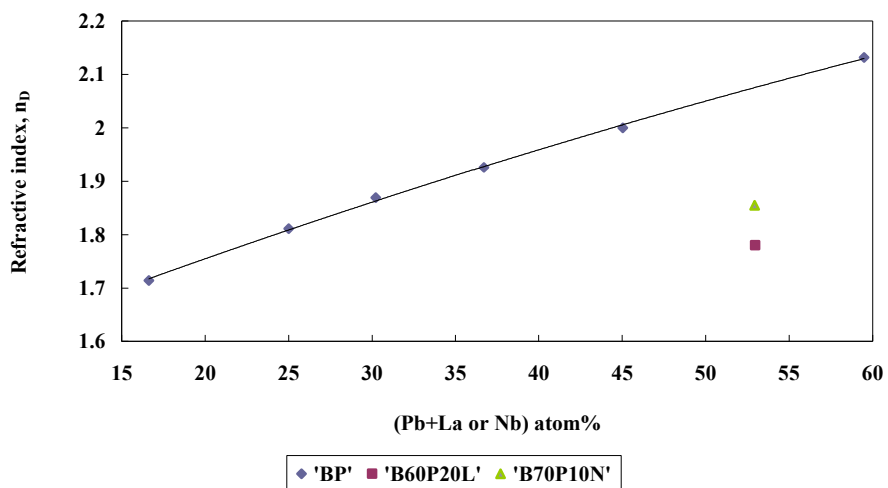
n- ضریب شکست نور است که تابع طول موج می‌باشد.

نتایج حاصله در خصوص اکسیدهای La که دارای حجم اتمی بالا و اکسید Nb، که دارای غلظت اکسیژن زیاد یعنی ۵، می‌باشند، افزایش و تغییر قابل ملاحظه ضریب شکست با طول موج در محدوده طیف‌های مرئی ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر را نشان می‌دهند [۳۱]. در منحنی‌های شکل ۴ ملاحظه می‌شود که تغییرات شکست نور با جایگزینی اکسیدهای La و Nb با Pb کمتر است. این مشاهدات بیانگر وجود الکترون‌های بسیار در مدارهای آخر و قابلیت تغییر شکل اتم Pb در ساختار شیشه می‌باشد [۳۲].

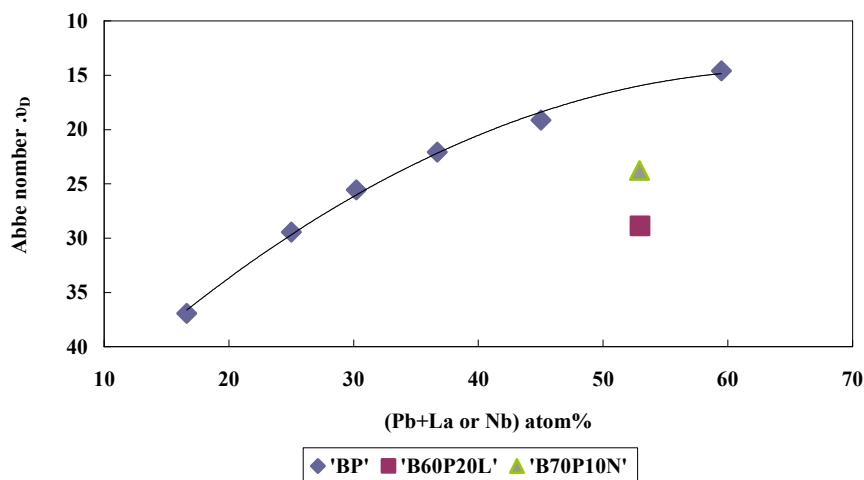
۳-۲- ضریب شکست و تجزیه نور

سیستم شیشه‌ای B_2O_3 -PbO

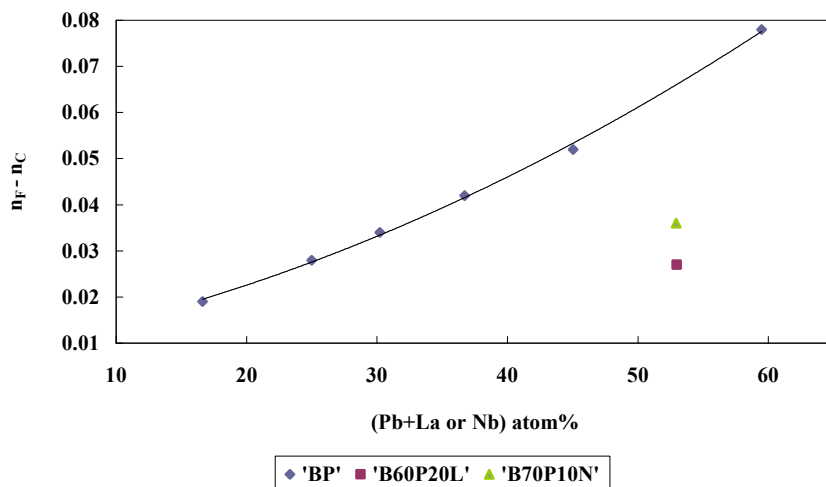
در شکل ۵ مشاهده می‌شود که تأثیر افزایش PbO بر افزایش ضریب شکست سیر صعودی دارد و این اثر اگرچه رابطه خطی با ضریب شکست دارد، ولی در مقادیر بالای سرب کمی کمتر می‌شود.



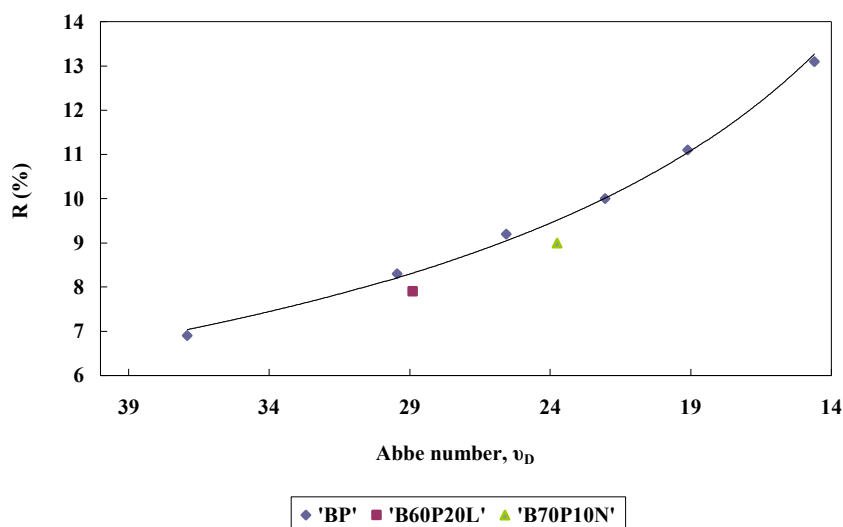
شکل ۵: افزایش ضریب شکست با مقدار و نوع عناصر سنگین Pb، La و Nb.



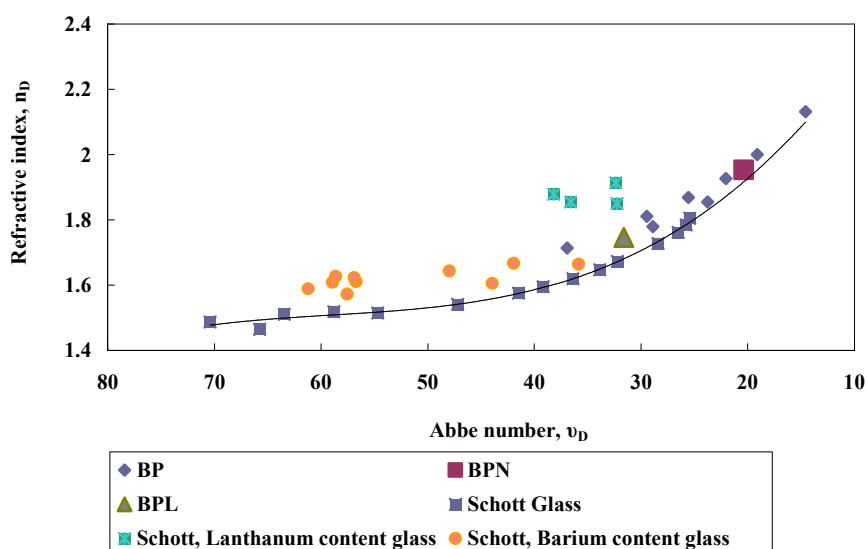
شکل ۶: تغییر تجزیه نوری با جایگزین عناصر سنگین و حجیم با B_2O_3 در ساختار.



شکل ۷: منحنی افزایشی تجزیه نور در شیشه‌های BP، و تأثیر کاهشی تجزیه نور با جایگزینی La_2O_3 و Nb_2O_5 با Pb.



شکل ۸: افزایش انعکاس نور با ضریب تجزیه نور در شیشه‌های BP، BPL و BPN.



شکل ۹: روند افزایشی ضریب شکست با تجزیه نور در شیشه‌های تجاری [۲۶-۲۴] Schott و جایگاه شیشه‌های پایه La_2O_3 و BaO با تجزیه نوری کمتر.

نتایج جدول ۳ و شکل‌های ۹-۵ نشان می‌دهند که اثر Nb_2O_5 در افزایش خواص نوری اشاره شده بیشتر است. از جنبه‌های مختلف مانند: حجم یا جرم اتمی، عدد همسایگی در حالت کاتیونی، وزن مخصوص در حالت اکسیدی و غیره، نایوبیم Nb به‌تنهایی در مقایسه با La در ساختار شیشه، اثر افزایشی بر ضریب شکست و تجزیه نور را ندارد، بلکه هدف از بکارگیری اکسید نایوبیم Nb_2O_5 ، در شیشه، بررسی و بهره‌گیری از اثر افزایش اکسیژن در ساختار شیشه و میزان تأثیر مثبت آن بر ضریب شکست و تجزیه نور، در رابطه با خواص انکسار بالای آن، بود [۳۳].

۳-۳- میزان عبور زیر قرمز

به‌لحاظ وجود رطوبت، جذب نور در طول موج $2.86 \mu\text{m}$ مشاهده شد. میزان جذب بستگی به مقدار اکسید بور در شیشه، که جاذب رطوبت

بنابراین منشور ساخته‌شده از این شیشه‌ها، نور سفید تابشی (چند طیفی) را با میزان تجزیه نور کمتر، انتشار می‌دهد. در شیشه‌های بلوری معمولی، شکست نور همراه با تجزیه نور افزایش می‌یابد. حضور اتم باریم در فرمولاسیون شیشه با ساختار الکترونی مانند لانتانیم خواص مشابهی را به شیشه می‌دهد [۳۳]. بنابراین این نوع شیشه‌ها، از منحنی معروف شیشه‌های تجاری [۳۱، ۲۶-۲۴] مبنی بر افزایش ضریب شکست با تجزیه نور، به‌طرف نواحی کم تجزیه منحرف می‌شوند. شکل ۹، تغییرات ضرایب شکست نور در محدوده طیف‌های مرئی را نشان می‌دهد [۳۴]. این منحنی‌های بیانگر خصوصیات تجزیه نور در شیشه‌هایی که اکسیدهای La_2O_3 و Nb_2O_5 جایگزین B_2O_3 شده‌اند، هستند. تجزیه نور در شیشه‌هایی که حاوی La_2O_3 می‌باشند، تجزیه نور به‌نسبت کمتر است.

نمونه‌ها بی‌رنگ بودند. نتایج حاصله در شکل ۱۱ نشانگر کاهش جذب و لبه جذب با افزایش La^{3+} و B^{3+} در فرمولاسیون می‌شود. کاهش لبه جذب در محدوده پائین نور مرئی، باعث پهن‌تر شدن پنجره عبور نور می‌شود. شکل ۱۲ در خصوص شیشه‌های که دارای Nb_2O_5 هستند، نتایج مشابهی را نشان می‌دهد. در این مورد با مراجعه به بخش مقدمه، علت آن بالا رفتن غلظت اکسیژن در ساختار شیشه در اثر جایگزینی B_2O_3 با Nb_2O_5 می‌باشد. ادامه منحنی‌های خطی لگاریتم در شکل‌های ۱۱ و ۱۲، نسبت شدت طیف عبوری I به اولیه I_0 ، یعنی $\log_{10}(I/I_0)$ در دو طرف محدوده نور مرئی را نشان می‌دهد [۳۴]. افزایش شیب منحنی‌ها در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ که اغلب خطی هستند، جذب کمتری در طول موج‌های پائین و جذب بیشتر در طول موج‌های بالاتر، یعنی به‌طرف زیر قرمز، نشان می‌دهند. از نتایج به‌نظر می‌رسد که تغییر شیب متأثر از افزایش B_2O_3 در فرمولاسیون می‌باشد. در غیر این صورت لازم است تحقیقات بیشتری به‌عمل آیند.

می‌باشد، دارد. لبه دوم جذب عبور در جدول ۴ نشان داده می‌شود. با جایگزینی La^{3+} با B^{2+} لبه جذب به طول موج‌های بالاتر می‌رود. زیرا، La^{3+} حجیم و سنگین‌تر از B^{2+} می‌باشد. بنابراین پیوند ضعیف‌تری با اکسیژن برقرار می‌کند و نوسان اتمی در سطح انرژی پایین‌تری انجام می‌گیرد [۱۱]. شکل ۱۰ تأثیر افزایش La_2O_3 و جایگزینی آن با B_2O_3 را نشان می‌دهد و بیانگر کاهش شیب جذب با افزایش PbO در لعاب می‌باشد. چرا که وجود یون سنگین Pb^{++} با الکترون‌های فراوان در مدارهای سطوح انرژی بالاتر در تابش برابر طیف‌های IR کمتر عکس‌العمل نشان می‌دهند.

۳-۴- جذب در محدوده فرابنفش / مرئی

با توجه به اندازه یونی کوچک‌تر و فشردگی کمتر در ساختار الکترونی La^{3+} در مقایسه با Pb^{2+} ، جذب در این محدوده به طول موج‌های کوتاه‌تر کشانده می‌شود. رنگ زرد در این نمونه‌ها کاهش یافت و اغلب

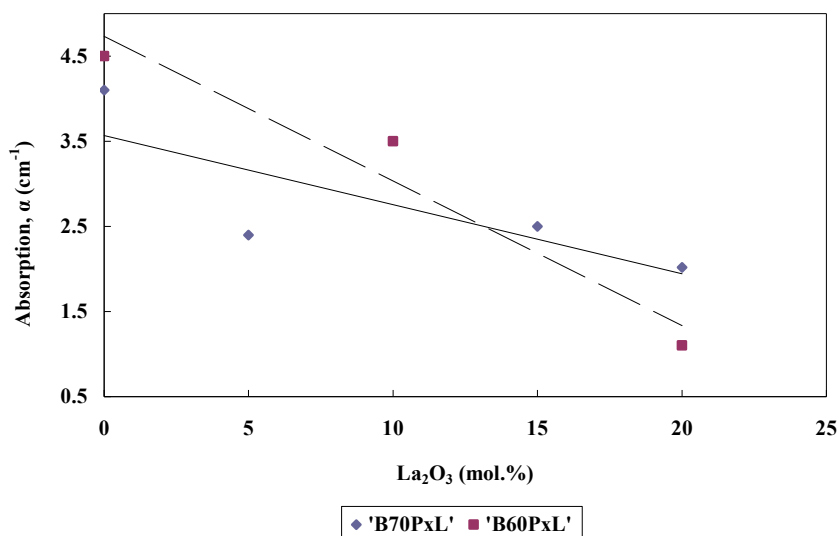
جدول ۳: مقایسه ضرایب شکست نوری شیشه‌های آزمایشی با شیشه‌های مرجع تجاری.

ردیف	کد نمونه	ضریب شکست (n_D)	میزان انعکاس R (%)	میزان تجزیه $(n_F - n_C)$	درجه تجزیه (v_D)
۱	B56P	۱,۷۱۴	۶,۹	۰,۰۱۹	۳۶,۹۲
۲	B68P	۱,۸۱۱۳	۸,۳	۰,۰۲۸	۲۹,۴۵
۳	B73P	۱,۸۶۹	۹,۲	۰,۰۳۴	۲۵,۵۶
۴	B80P	*۱,۹۳, ۱,۹۲۶	۱۰,۰	۰,۰۴۲	۲۲,۰۵
۵	B84P	۲,۰۰۰	۱۱,۱	۰,۰۵۲	۱۹,۱۱
۶	B90P	*۲,۰۶, ۲,۱۳۲	۱۳,۱	۰,۰۷۸	۱۴,۶۰
۷	B60P20L	۱,۷۸۰	۷,۹	۰,۰۲۷	۲۸,۸۹
۸	B70P10N	*۱,۹۷, ۱,۸۵۵	۹,۰	۰,۰۳۶	۲۳,۷۵
۹	Schott SF59 [۴]	۱,۹۵۲۵	۱۰,۴	۰,۰۴۷	۲۰,۳۶
۱۰	Prism[۱۲]Reference	۱,۷۴۶	۷,۴	۰,۰۲۴	۳۱,۶۲

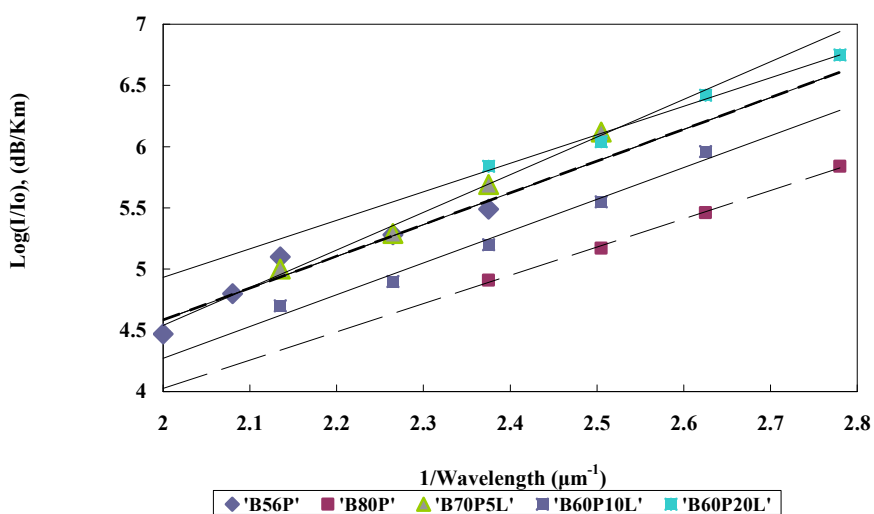
*- اندازه‌گیری به‌وسیله میکروسکوپ نوری (اندازه‌گیری ضریب شکست از روش ساخت منشور و حداقل زاویه انحراف به‌وسیله اسپکترومتر با دقت ۳ الی ۴ رقم اعشار و از روش اختلاف عمق قطعه شیشه‌های نازک، به‌وسیله میکروسکوپ نوری با دقت دو رقم اعشار انجام شد).

جدول ۴: جذب در محدوده طیف فرابنفش / مرئی.

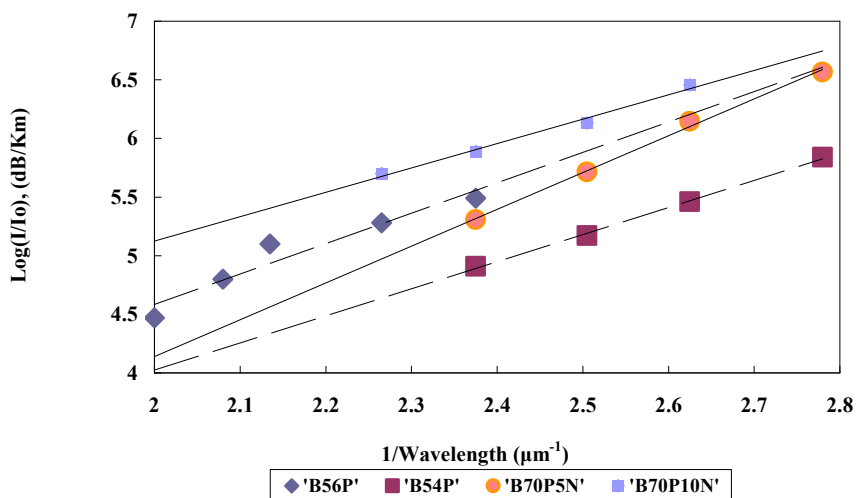
ردیف	کد نمونه	فرمولاسیون (wt%)			ضخامت (mm)	لبه جذب اول (cm^{-1})	*ضریب جذب α (cm^{-1})	لبه جذب کامل دوم (cm^{-1})
		B_2O_3	PbO	La_2O_3				
۱	B73P0L	۲۷,۰	۷۳,۰	۰	۳,۳	۳۳۵۵	۴,۴۹	۲۸۵۴
۲	B70P5L	۱۶,۷	۷۷,۷	۵,۶	۱,۴	۳۳۴۲	۲,۴۲	۲۸۳۳
۳	B70P15P	۹,۶	۷۴,۴	۱۶,۰	۳,۶	۳۳۶۰	۲,۵۴	۲۷۳۰
۴	B70P20L	۶,۳	۷۲,۹	۲۰,۸	۲,۴	۳۴۰۰	۲,۰۲	۲۷۲۰
۵	B68P0L	۳۲,۰	۶۸,۰	۰	۲,۹	۳۴۴۶	۸,۳۲	۲۸۷۱
۶	B60P10L	۲۰,۶	۶۸,۰	۱۱,۴	۰,۹	۳۴۱۰	۳,۵۲	۲۸۲۰
۷	B60P20L	۱۳,۱	۶۵,۲	۲۱,۷	۱,۲	۳۴۵۰	۱,۱۱	۲۶۶۰



شکل ۱۰: کاهش ضریب جذب در زیر قرمز با افزایش اکسید لانتانیم.



شکل ۱۱: منحنی تغییرات طول موج نسبت به ضریب شکست در نمونه‌های مختلف شیشه‌های BP و BPL



شکل ۱۲: منحنی تغییرات طول موج نسبت به ضریب شکست در نمونه‌های مختلف شیشه‌های BP و BPN

غیرمتصل) در ساختار مولکولی شیشه باشد. به لحاظ ضریب شکست بالاتر، خواص انعکاسی و به عبارتی براقیت لعاب، افزایش می‌یابد. از این رو لعاب نور را کمتر تجزیه یا پراکنده می‌کند و بازتاب رنگین‌مانی در آن کاهش یافته و در نتیجه لعاب براقیت آینه‌ایی از خود نشان می‌دهد. نمونه‌های لعاب پایه BPL و BPN در مقایسه با BP، بی‌رنگ و شفاف بودند. جایگزینی La_2O_3 و Nb_2O_5 با B_2O_3 دامنه طول موج (پنجره) عبور نور را گسترده‌تر و جذب آن را کمتر نمود، بنابراین خواص انعکاسی در لعاب افزایش می‌یابد.

۴- نتیجه‌گیری

دامنه شیشه‌ای شدن و پایداری در هردو سیستم BPL و BPN محدود به نواحی یونکتیک بودند. در مقایسه، سیستم شیشه‌های BPL پایداری بیشتری نسبت به BPN نشان دادند. ضرایب شکست و تجزیه نور در هر دو سیستم بالا بودند. در مقایسه با سیستم BP، بر خلاف انتظار، جایگزینی La_2O_3 و Nb_2O_5 باعث کاهش ضریب شکست و تجزیه نور شدند. خواص نوری بالاتری در شیشه‌های حاوی Nb_2O_5 نسبت به شیشه‌های که دارای La_2O_3 بودند، مشاهده شد. این مشاهدات می‌تواند بیانگر تأثیر افزایش اکسیژن و احتمال بیشتر اکسیژن غیرپلی

۵- مراجع

1. R. Tilley, Colour and optical properties of materials, Ch. 2&3, 2nd Ed. Wiley&Sons (2011).
2. E. M. Levin and R. S. Roth, Polymorphism of bismuth sesquioxide, I. Pure. Bi_2O_3 , *Nat. Bur. Stnds, Sec. A.* 68A 200 (1964), 189-95.
3. H. Ahmadi Moghaddam, Preparation of ultra dispersive glasses for designing novel coating. *Prog. Color Colorants and Coat.* (2009), 7-21.
4. Schott, Optical glass. *Glasses Catalogue* (1980).
5. I. Fenderlik, Optical property of glass Ch. 4&5, 1st ed., Elsevier (1983).
6. M. Das, K. Annapurna, P. Kundu, R. N. Dwivedi, S. Buddhudu optical spectra of Nd^{3+} : $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses. *Mater. Lett.* 60 (2006), 222-229.
7. I. Dyamant, E. Korin, J. Hormadaly, Thermal and some physical properties of glasses in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ ternary system. *J. non-cryst. Solids.* 354(2008), 3135-3141.
8. W. D. Frago, C. M. Donega, R. L. Longo, A structural model of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses based upon infrared and luminescence spectroscopy and quantum chemical calculation. *J. non-cryst. Solids.* 351(2005), 3121-3126.
9. P. Dararuana, S. Pongkrapan, N. Sirikulrat, M. Thawormongkolkij, P. Wathanakil, Raman spectroscopic investigation on high refractive index glasses prepared from local quartz sand. *Spectrochem. acta part A.* 73(2009), 440-442.
10. J. N. Hodgson, Optical absorption and dispersion in solids, Chapman and Hall, (1970).
11. Q. Guanming, A study on high refractive index and low dispersion glasses, XIV Intl. Cong. on Glass, New Delhi, Collected Papers, 21(1986), 133-138.
12. H. Ahmadi Moghaddam, Fabrication of oxide glasses of high optical for non-linearity, School of Materials, University of Sheffield, (1991).
13. H. Rawson, Properties and Applications of Glass, Glass Science and Technology 3, 2nd imp. Elsevier (1984).
14. H. Doweidar, Yasser, B. Saddeek, Effect of La_2O_3 on structure of lead borate glasses. *J. non-cryst. Solids.* 356 (2010), 1452-1457.
15. L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, Glass formation in the $\text{MoO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system. *J. non-crystalline solids.* 355(2009), 2023-2026.
16. I. Fenderlik, Silica Glass and Its Application, Ch. 2&3, 1st Ed. Elsevier (1991).
17. E. Le Bourhis, Glass, Ch. 5, 1st ed. Wiley-VCH (2008).
18. N. Syam Prasad, K. B. R. Varma, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, Evolution and characterization of fluorite like nano- $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ phase in the $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glass system. *J. solid state chemistry.* 173(2003), 209-213.
19. Ftoxid-Oxide Phase Diagrams, Fact Sage 6.2 - List of Stored Phase Diagrams (2634), (2010).
20. M. B. Strelina, Properties of glasses and glass forming melts, O. V. Mazurin, M. V. Strelina and T. P. Shavailkovskaya, 2, Leningradlts Nauka. Publishing House. (1975), 287
21. E. Kordes, Zs. Anorg. Allgem. Chem. 241(1), 1, (1939), a
22. E. Kordes, Zs. Phys. Chem., 43(3), 173, (1939), b
23. J. Lumeau, L. Glebova, V. Golubkov, D. Edgar, Z. Leonid, B. Glebov Origin of crystallization – induced refractive index changes in photo-thermo-refractive glass. *Optical materials.* 32(2009), 139-146.
24. OHARA GmbH, Optical glass, Technical Information, (2013)
25. SCHOTT, Glass made of ideas, Optical glass, Description of properties, (2011).
26. SCHOTT, Glass made of ideas, Optical glass, Data Sheets, (2013).
27. H. Doweidar, K. El-Egili, G. El-Damrawi, R. M. Ramadan, Sites distribution and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ glasses, Physics and chemistry of glasses. *Eur. J. Glass Sci. Tech.* 49(2008), 271-277.
28. A. Karamanov, R. Di Gioacchino, P. Piscicella, M. Pelino, A. Hreglich, Viscosity of iron rich glasses obtained from industrial wastes. *Glass Technology.* 43(2002), 34-38.
29. R. E. Geller and E. N. Bunting, The system $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, *Nat. Bur. Stnds.* 18(1937), 585-589.
30. G. Wulfsberg, Inorganic chemistry, Ch. 5, University Science Books, USA (2000), 231.
31. M. Bass, V. N. Mahajan, Handbook of optics, Part 1&2, 1, 3rd Ed. OSA, Mc Graw-Hill (2010).
32. N. Turova, Inorganic Chemistry In Tables, Springer (2011), 52-79.
33. G. W. Cleek and C. L. Babcock, Properties of Glasses in some ternary systems containing BaO and SiO_2 . *Nat. Bur. Stnds.* (1973), 9-11.
34. M. Haghshenas, Z. Ghiabaklou, Investigation of tinted glazing's effect in transmission of daylight and energy in the visible spectrum. *J. color Sci. Tech.* 2(2009), 213-220.