

A Study of Optical Properties of Tetraborate Glasses Containing CaO, MgO & BaO

Aynur B. Kamal^{1*}, Manaf A. Hassan²

^{1,2} Department of Physics, collage of education for girl, University of Kirkuk, Kirkuk, Iraq

E-mail: ^{1*} aynurbaha1994@gamial.com, ² Manafah@Yahoo.com

(Received May 27, 2020; Accepted August 09, 2020; Available online March 01, 2021)

DOI: [10.33899/edusj.2020.127127.1076](https://doi.org/10.33899/edusj.2020.127127.1076), © 2020, College of Education for Pure Science, University of Mosul.
This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract

Glasses with compositions (100-x) % Na₂B₄O₇-x % MO (X=10,20,30,40) where (M) is Ba, Mg and Ca, are prepared using conventional melt quenching method. X-rays diffractions are performed. The result of (XRD) confirm the amorphous nature of the samples. The measured density increases with increasing content of BaO, MgO & CaO in glass network. The position and shifting rate of absorption edge, optical band energy (E_{opt}) and band tails energy (E_o) were investigated. The E_{opt} and E_o values of all glasses studied in this work were found to be comparable with the values corresponding to some semiconductors. The structure of the glasses was investigated by means of IR spectroscopy. It found from the experimental results of IR spectra that the groups (BO₃)⁻ and (B₂O₇)⁻ are dominant the structure of these glasses. Also It is found that the shifting in band position is small with increasing of (Ba, Mg, Ca) oxide in the glass network.

Keywords: optical band energy (E_{opt}), band tails energy (E_o), Spectroscopy for infrared absorption (IR), X-rays diffraction (XRD).

دراسة الصفات البصرية لزجاجيات تترابوريت التي تحتوي مركبات CaO, MgO, BaO

آي نور بهاء الدين كمال¹ و مناف عبد حسن²

قسم الفيزياء, كلية التربية للعلوم الصرفة, جامعة كركوك, كركوك, العراق

الخلاصة

تم تحضير النماذج البحثية (100-x)%Na₂B₄O₇-x%MO (x=10,20,30,40) إذ إن M يمثل العناصر (Ca, Mg, Ba) وذلك بطريقة الاخمام. أكدت نتائج اختبار حيود اشعة السينية الطبيعة غير المتبلورة (المبعثرة) لكافة العينات. و أظهرت قياسات الكثافة زيادة الكثافة مع زيادة كمية الأكاسيد (CaO, MgO, BaO) في الشبكة الزجاجية. لقد تم دراسة موقع ومعدل انحراف حافة الإمتصاص، طاقة الفجوة البصرية (E_{opt}) و طاقة ذيول الحزمة (E_o). كانت قيم (E_{opt}), (E_o) لكل الزجاجيات قيد الدراسة مقارنة للقيم المماثلة لها في بعض أشباه الموصلات. إن تركيب الزجاجيات قد تم توضيحه بواسطة مطيافية IR.

كانت النتائج التجريبية لامتناس الأشعة تحت الحمراء في الزجاجيات الثنائية قيد البحث مشابهة بدرجة كبيرة إلى أطراف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركب المتبلور (Na₂B₄O₇) ويعزى هذا التشابه الى ان المجاميع (BO₃)⁻, (B₂O₇)²⁻ هي المسيطرة على

تركيب هذه الزجاجيات. لقد وجد أن أطيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركبات الزجاجية قيد البحث هي ذات إنحراف ضئيل بصورة عامة مع زيادة تركيز كمية أكاسيد العناصر (Ca,Mg,Ba) وبالمقابل فقد وجد أن الإمتصاص يزداد بصورة عامة مع زيادة تراكيز الأكاسيد في المجاميع الزجاجيات بشكل عام.

كلمات المفتاحية: طاقة الفجوة البصرية (E_{opt}) , طاقة ذبول الحزمة (E_0), التحليل الطيفي لامتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR), حيود أشعة السينية (XRD).

1. المقدمة

يحدث الامتصاص البصري في المواد الصلبة عن طريق عدة عمليات ميكانيكية مختلفة وكلها تتضمن التفاعل بين الأشعة الساقطة والعزوم ثنائية القطب للمادة وبالتالي انتقال الطاقة. من المحتمل ان يحدث الامتصاص كنتيجة للإنتقالات الداخلية بين الكترونات الغلاف (d) في المعادن الانتقالية. كذلك من الممكن أن ينشأ الإمتصاص البصري عن طريق إنتقال الالكترونات من الذرة المجاورة لأيونات المعدن الانتقالي والعكس بالعكس.

إن قياسات معامل الامتصاص البصري البعدي وبصور خاصة بالقرب من حافة الامتصاص الرئيسية تساعد على دراسة الانتقالات الألكترونية المحتثة بصرياً وكذلك تمدنا ببعض الأفكار حول تركيب الحزمة وطاقة الفجوة في المواد المتبلورة والغير متبلورة [1]. يُظهر معامل الامتصاص البصري بالقرب من حافة الإمتصاص في عدد من أشباه الموصلات غير المتبلورة والعوازل إعتيادية اسية على طاقة الفوتون ويخضع إلى علاقة شبه تجريبية [2] و هي:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp [\hbar\omega/E_0] \dots \dots \dots (1)$$

إذا أن $\alpha(\omega)$ يمثل معامل الإمتصاص، (ω) التردد الزاوي للأشعاع الساقط، (α_0) ثابت وأن (E_0) تمثل طاقة ذبول الحزمة للحالات المتموضعة (localized states). من الممكن حساب معامل الامتصاص البصري من خلال العلاقة الآتية [3]:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \dots \dots \dots (2)$$

إذا أن I_0, I_t تمثل شدة الأشعة الساقطة والنافذة على التوالي وأن (d) يمثل سمك العينة قيد الدراسة .

لقد تم حساب طاقة الفجوة البصرية (E_{opt}) في معظم أشباه الموصلات باستخدام العلاقة الآتية [4]

$$\alpha(\omega) = A \frac{(\hbar\omega - E_{opt})^r}{\hbar\omega} \dots \dots \dots (3)$$

إذ أن (A) ثابت و $(\hbar\omega)$ يمثل طاقة الفوتون في حين يمثل الأس (r) معامل يعتمد على نوع الإنبعاث او الانتقال الألكتروني المسؤول عن الامتصاص. يمتلك هذا المعامل (r) قيم مختلفة وهي (1/2, 2, 1/3, 3). و إن القيمة (1/2) تمثل الانبعاث المباشر المسموح به والقيمة (2) تمثل الانبعاث غير المباشر المسموح به و أن القيمة (1/3) تمثل الانبعاث المباشر المحضور في حين القيمة (3) فإنها تمثل الانبعاث غير المباشر المحضور [5].

من الممكن حساب معامل الانكسار (n) للمركب الزجاجي من خلال إستخدام المعادلة الآتية [6]:

$$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} = 1 - \sqrt{E_{opt}/20} \dots \dots \dots (4)$$

لقد تم دراسة زجاجيات البوريت (Borate glasses) في السنوات الاخيرة إذ أن هناك عدد من البحوث المنشورة يتعلق بكيفية تحضير الزجاج. وتحديد ومعرفة سمات هذه الزجاجيات من خلال تراكيبها [7,8].

في هذه الدراسة تم إنجاز عدد من التجارب المختبرية لدراسة طاقة الفجوة البصرية، طاقة عرض ذيل الحزمة للحالات المتموضعة، معامل الانكسار، الكثافة والحجم المولاري كدوال لزيادة نسبة الاكاسيد CaO, MgO, BaO في الشبكة الزجاجيات قيد البحث فضلاً عن دراسة أطيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء ومعرفة مواضع الحزم وتحليلها.

2. تقنية العمل Work technique

لقد تم تحضير المجاميع الزجاجية $[(100-x)\%Na_2B_4O_7-x\%BaO]$, $[(100-x)\%Na_2B_4O_7-x\%MgO]$ ، $[(100-x)\%Na_2B_4O_7-x\%CaO]$ حيث أن قيم $x=20,25,30,35,40$ اخذت في كل مرة للاكاسيد BaO, CaO, MgO من مواد كيميائية على درجة عالية من النقاوة وذلك باستخدام طريقة تبريد المادة المنصهرة بشكل فجائي وعند درجة حرارة الغرفة. لقد تم تحضير كل مجموعة بعد أن تم وزنها وخطها مع بعض في بوتقة من نوع (crucible alumina) وأن الخلط تم باستخدام ساق من نوع (alumina rod) أما عملية الانصهار فقد تمت باستخدام فرن كهربائي تصل درجة حرارته العظمى (1200°C). لقد تم وضع كل عينة من العينات في فرن مثبت عند درجة حرارة (200 °C) و لمدة ساعة واحدة و ذلك لتقليل المواد المتطايرة و بعد ذلك أدخلت العينة الى فرن الانصهار و لمدة ساعة واحدة. لقد لوحظ من خلال التجربة بأن انصهار عينات هذه المجاميع الثلاثة يتم في حدود (900-1000°C) استنادا الى نسب الأكاسيد (CaO, MgO, BaO) حيث كلما زاد نسبها في الشبكة الزجاجية كلما كانت درجة الانصهار أعلى من (900°C). وفي النهاية يتم سكب المادة المنصهرة على قالب مخصص لهذا الغرض للحصول على قرص سمكه يتراوح ما بين (2-4) mm.

3. النتائج القياسات و مناقشتها

3.1 قياسات الكثافة

لقد تم قياس كثافة جميع عينات المجاميع الثلاث قيد البحث من خلال تطبيق قاعدة ارخميدس (Archimedes Principle). إذ تم استخدام ميزان حساس بدقة (0.01gm) و سائل انغمار (immersion liquid) وهو التلوين (toluene) و كثافة في درجة حرارة الغرفة هي بحدود (0.86 gm/cm³). لقد تم استخدام العلاقة الرياضية التالية في حساب الكثافة [9]:

$$\rho_G = \rho_L \left[\frac{W_{air}}{W_{air} - W_L} \right] \dots \dots \dots (5)$$

إذ أن W_{liq} ، W_{air} تمثل وزن العينة في الهواء وفي سائل الانغمار على التوالي و أن (ρ_L) تمثل كثافة سائل الانغمار في حين تمثل (ρ_G) كثافة الزجاج.

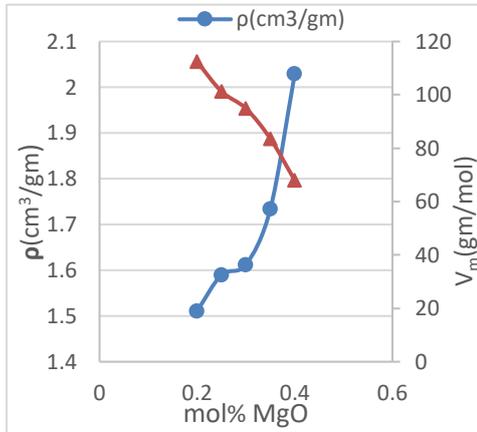
من الممكن حساب الحجم المولاري (V_m) في خلال استخدام الكثافة المقاسة التي تم الحصول عليها ووزن مول واحد من العينة وذلك باستخدام المعادلة الآتية:

$$V_m = \sum_i \frac{X_i M_i}{\rho_G} \dots \dots \dots (6)$$

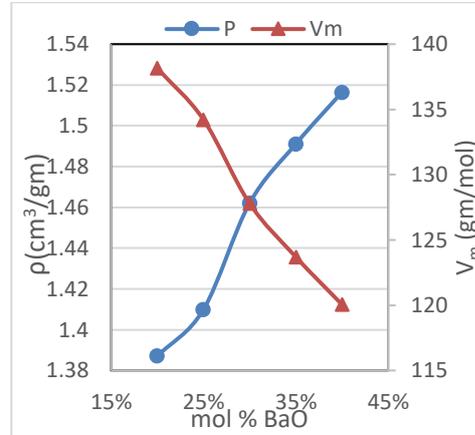
إذ أن (X_i , M_i) يشيران الى الكسر المولاري و الوزن الجزيئي للعينة المعنية (*ith*). يسلك كل من الكثافة (ρ_G) والحجم المولاري (V_m) سلوك علاقة عكسية بشكل عام. لقد لوحظ تجريبياً أن كثافة المركب الزجاجي ($Na_2B_4O_7-BaO$) تزداد مع زيادة كمية (BaO) في المركب كما هو مبين في الشكل (1) في حين يقل الحجم المولاري مع زيادة كمية الاوكسيد (BaO). يبين الجدول (1) أن كثافة المركب الزجاجي ($Na_2B_4O_7$) تزداد من (1.387gm/cm³) الى (1.54 gm/cm³) في حين يقل الحجم المولاري من (138.165 gm/mol) الى (120.059 gm/mol) مع زيادة كمية (BaO) في المركب. يبين الشكل (2) الكثافة والحجم المولاري للمركب الزجاجي ($Na_2B_4O_7-MgO$) إذ من الواضح ان الكثافة تزداد والحجم المولاري يقل مع زيادة كمية (MgO) في العينة. الجدول (1) يظهر ان الكثافة تزداد من (1.511gm/cm³) الى (2.029 gm/cm³) وان الحجم المولاري يتناقص من المقدار (112.395 gm/mol) الى (67.946gm/mol) مع زيادة نسبة (MgO) في العينة. يبين الشكل (3) تغير الكثافة والحجم المولاري للمركب الزجاجي ($Na_2B_4O_7-CaO$) مع زيادة كمية (CaO) إذ وجد ان الكثافة تزداد من القيمة (1.384 gm/cm³) الى القيمة (1.7454gm/cm³) في حين يقل الحجم المولاري من المقدار (124.845

الجدول (1). (gm/mol) الى المقدار (82.707 gm/mol) ان هذه التغير في الكثافة والحجم المولاري لهذا المركب الزجاجي قد تم جدولتها في

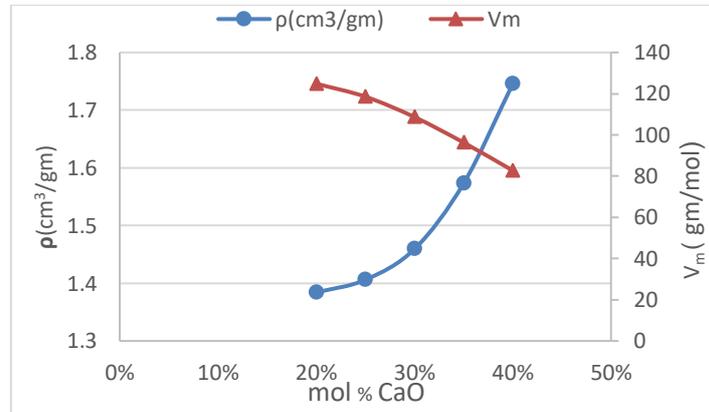
إن تغير الكثافة في كافة المجموعات الزجاجية الشبه موصلة الثلاث يترافق مع التغير في التركيب الناجم عن التغير في الفاصلة الذرية البينية.



شكل2: يبين الكثافة والحجم المولاري كدالة لكمية MgO للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-MgO)



شكل1: يبين الكثافة والحجم المولاري كدالة لكمية BaO للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇- BaO)



شكل3: يبين تباين الكثافة والحجم المولاري كدالة لكمية CaO للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇- CaO)

جدول1: يبين قيم الكثافة والحجم المولاري لكمية BaO, MgO, CaO للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-BaO), (Na₂B₄O₇-CaO), (Na₂B₄O₇-MgO)

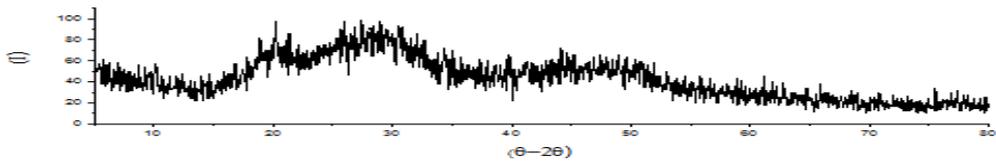
Mol %	Cont. for BaO		Cont. for MgO		Cont. for CaO	
	P (cm ³ /gm)	V _m (gm/mol)	P (cm ³ /gm)	(V _m gm/mol)	P (cm ³ /gm)	(V _m gm/mol)
20	1.387	138.165	1.511	112.395	1.384	124.845
25	1.4098	134.232	1.59	101.248	1.406	118.547
30	1.462	127.802	1.612	94.875	1.4593	108.663
35	1.491	123.7109	1.734	83.56	1.573	96.289
40	1.5164	120.059	2.029	67.946	1.7454	82.707

3.2 حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) (XRD)

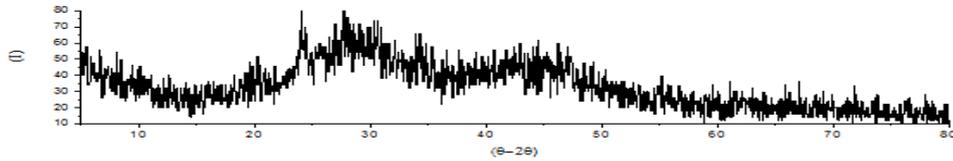
ان الطبيعة غير المتبلورة للزجاجيات التي تم تحضيرها ومن خلال استخدام قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) قد تم التأكيد منها.

ان حيود اشعة السينية (XRD) هو تقنية مفيدة بشكل تام نظرا الى امكانية التحسس بالحالة المتبلورة في مصفوفة الحالة الزجاجية؛ ان نمط حيود اشعة السينية للمواد غير المتبلورة يختلف بشكل متميز عما هو في المواد المتبلورة ويحتوي على دوائر عريضة بدلا من الحلقات الحادة. ان عينات الزجاج تم اختيارها قد اظهرت غياب الصفات البلورية.

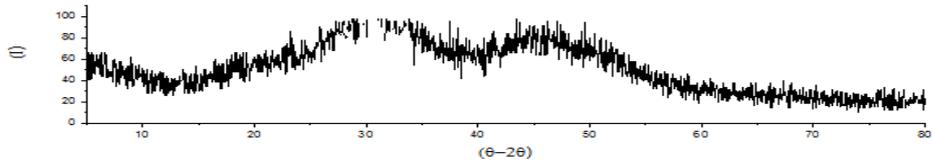
يبين الشكل (4) نمط حيود الأشعة (XRD) لعينة واحدة من كل مجموعة من المجاميع الثلاث اذ لم يظهر هذا الشكل اي شدة حادة مع الزاوية (2θ) لمدى واسع من الزوايا. ان غياب الذروة البلورية يؤشر الى ان العينات الزجاجية هي غير متبلورة في طبيعتها.



المركب الزجاجي $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-BaO})$



المركب الزجاجي $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-CaO})$



المركب الزجاجي $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgO})$

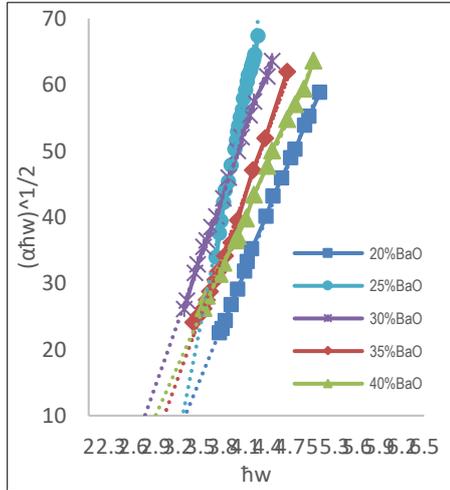
يبين الشكل (4) : العلاقة بين $\theta - 2\theta$ والشدة نمط حيود الأشعة السينية لعينات المركبات الزجاجية

3.3 قياسات البصرية Optical measurements

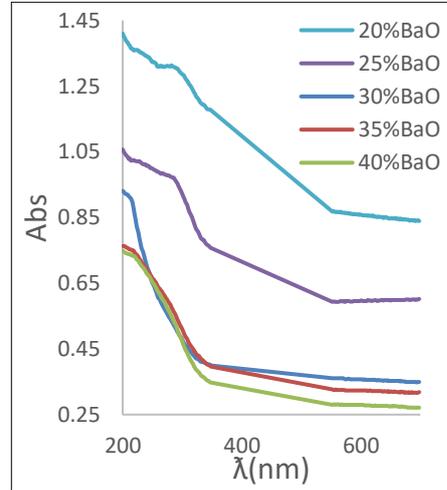
3.3.1 الامتصاص البصري للمركب الزجاجي الشبه موصل $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-BaO})$

لقد تم اخذ قياسات الامتصاص البصري كدالة لطاقة الفوتون عند درجة حرارة الغرفة. يبين الشكل (5) الامتصاص (Absorbance) كدالة للطول الموجي (wavelength) ضمن مدى الاطوال الموجية (190-900nm). يبين الشكل (6) الرسم البياني بين الكمية $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ وطاقة الفوتون الساقط $(\hbar\omega)$ للمركب الزجاجي. في حين يوضح الشكل (7) تغير لوغاريتم معامل الامتصاص $\ln\alpha(\omega)$ وطاقة الفوتون الساقط $(\hbar\omega)$. من الممكن حساب طاقة الفجوة البصرية (E_{opt}) من خلال الشكل (6) وذلك عن طريق مماس الجزء الخطي للمنحنى مع الاحداثي الافقي وذلك بجعل الكمية $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ مساوية للصفر $[(\alpha\hbar\omega)^{1/2}=0]$. يتم حساب طاقة ذيل الحزمة (E_0) من خلال الشكل (7) وباستخدام المعادلة (1). يبين الجدول (2) يتم كل من (E_{opt}) ، (E_0) و كذلك

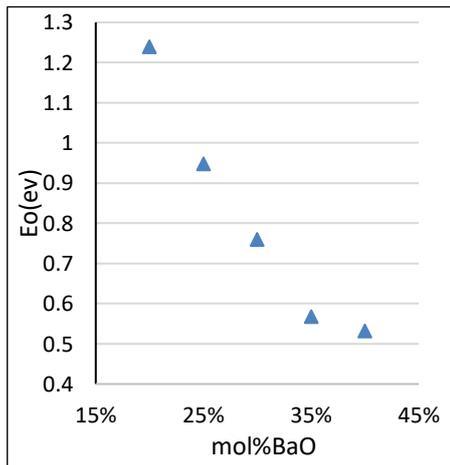
معامل الانكسار (n) الذي تم إيجاده من العلاقة ما بين (E_{opt}) ومعامل الانكسار الموضح في المعادلة (4). يبين الشكل (8) طاقة الفجوة البصرية (E_{opt}) كدالة لتركيز الاوكسيد (BaO) في المركب الزجاجي قيد البحث. الواضح من الشكل (8) ان طاقة الفجوة البصرية (E_{opt}) تقل مع زيادة كمية (BaO) في المركب. لقد وجد أن طاقة ذبول الحزمة (E_0) للمستويات المتموضعة (localized states) يتناقص مع زيادة كمية الاوكسيد (BaO) في المركب وكما هو مبين في الشكل (9). و يبين الشكل (10) معامل الانكسار المحسوب نظرياً من خلال استخدام المعادلة (4) وكمية الاوكسيد (BaO) في المركب الزجاجي الشبه موصل قيد الدراسة إذ إن معامل الانكسار يزداد و بصورة غير منتظمة مع زيادة كمية (BaO).



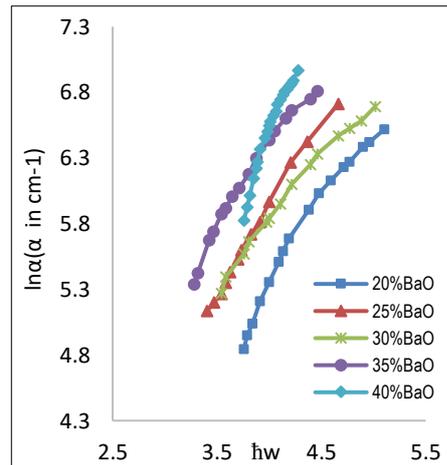
شكل6: يبين ($\alpha\hbar\omega$)^{1/2} كدالة لطاقة الفوتون الساقط للمركب الزجاجي ($Na_2B_4O_7-BaO$)



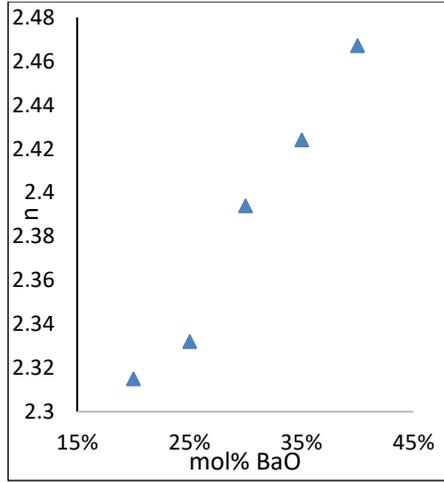
شكل5: يبين أطوال الإمتصاص البصري كدالة للطول الموجي للمركب الزجاجي ($Na_2B_4O_7-BaO$)



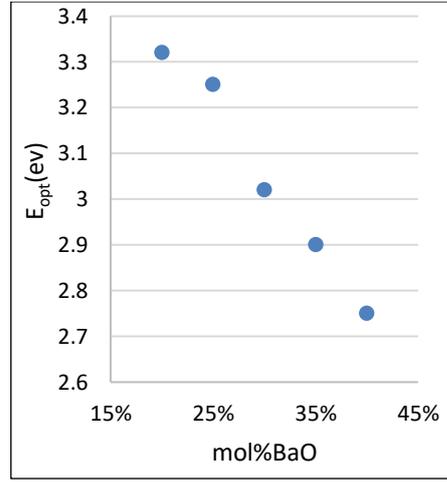
شكل8: يبين طاقة ذيل الحزمة كدالة لكمية (BaO) للمركب الزجاجي ($Na_2B_4O_7-BaO$)



شكل7: يبين كدالة لطاقة الفوتون الساقط ($\hbar\omega$) للمركب الزجاجي ($Na_2B_4O_7-BaO$)



شكل 10: يبين معامل الانكسار (n) كدالة لكمية (BaO) في المركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-BaO)

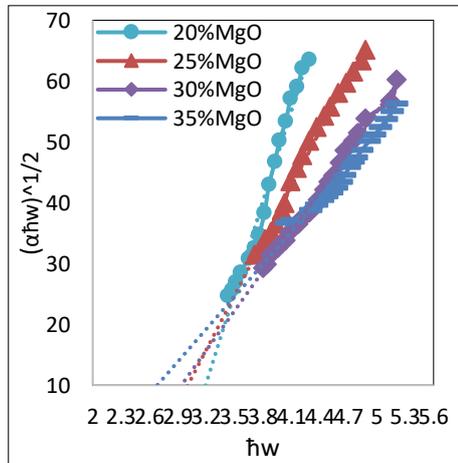


شكل 9: يبين طاقة الفجوة البصرية كدالة لكمية (BaO) في المركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-BaO)

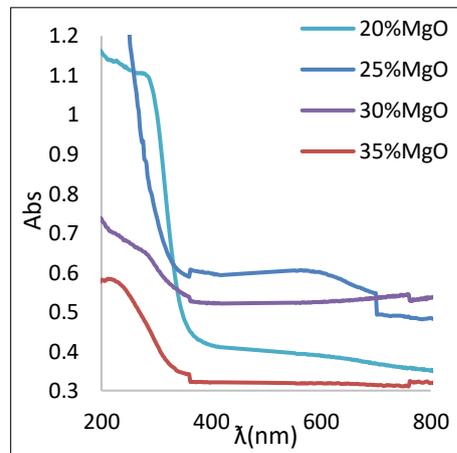
3.3.2 الامتصاص البصري للمركب الزجاجي الشبه موصل (Na₂B₄O₇-MgO)

يبين الشكل (11) أطراف الامتصاص البصري للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-MgO) كدالة للطول الموجي وضمن مدى الأطول الموجية (190-900nm). من الواضح ان حافة الامتصاص الرئيسية تتحرف بشكل طفيف باتجاه الأطوال الموجية القصيرة مع زيادة كمية (MgO) في المركب. يوضح الشكل (12) الرسم البياني بين الكمية $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ و طاقة الفوتون الساقط إذ من الممكن حساب طاقة الفجوة البصرية من الشكل نفسه و قد تم رسم قيم طاقات الفجوة البصرية (E_{opt}) كدالة لتراكيز الأوكسيد (MgO) في المركب الزجاجي قيد البحث كما هو مبين في الشكل (14). لقد تم توضيح تغير لوغاريتم معامل الامتصاص البصري $\ln(\alpha\omega)$ كدالة لطاقة الفوتون الساقط ($\hbar\omega$) من خلال الشكل (13) ومن الرسم تم حساب طاقة ذيل الحزمة باستخدام المعادلة (1) كما هو مبين في الشكل (15).

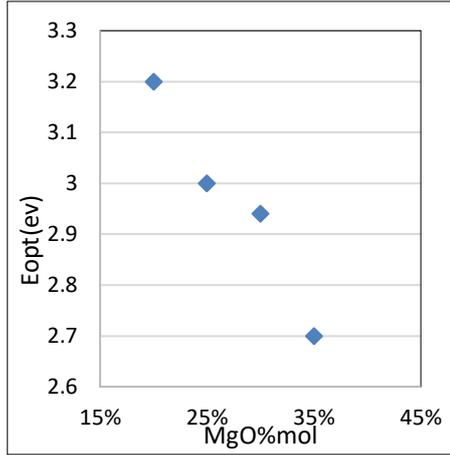
تم حساب معامل الانكسار (n) لهذا المركب الزجاجي باستخدام المعادلة (4) يبين الشكل (16) الرسم البياني معامل الانكسار مع زيادة كمية (MgO). يوضح الجدول (2) أقيام طاقة الفجوة البصرية (E_{opt}), طاقة ذيل الحزمة للحالات المتموضعة (E_0) والقيم المحسوبة نظرياً لمعامل الانكسار مع زيادة كمية الأوكسيد (MgO).



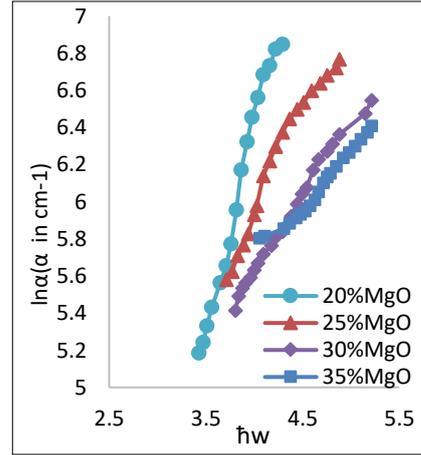
شكل 12: يبين $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ كدالة لطاقة الفوتون الساقط ($\hbar\omega$) للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-MgO)



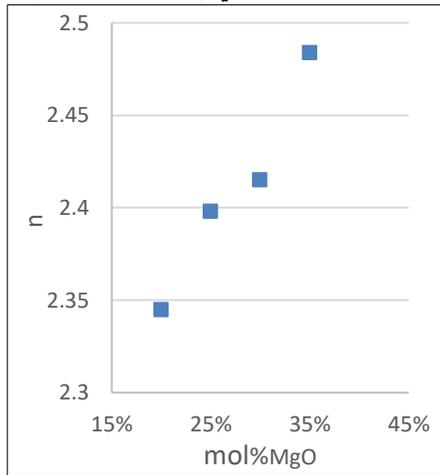
شكل 11: يبين أطراف الامتصاص البصري كدالة للطول الموجي للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-MgO)



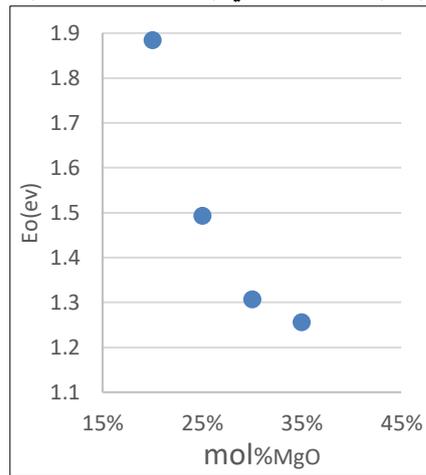
شكل 14: يبين طاقة الفجوة البصرية كدالة لكمية
MgO للمركب الزجاجي ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgO}$)



شكل 13: يبين كدالة لطاقة الفوتون الساقط
($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgO}$) للمركب الزجاجي ($\text{h}\omega$)



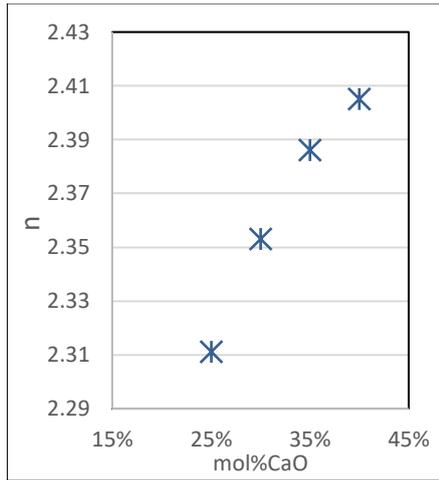
شكل 16: يبين معامل الانكسار كدالة لكمية (MgO)
للمركب الزجاجي ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgO}$)



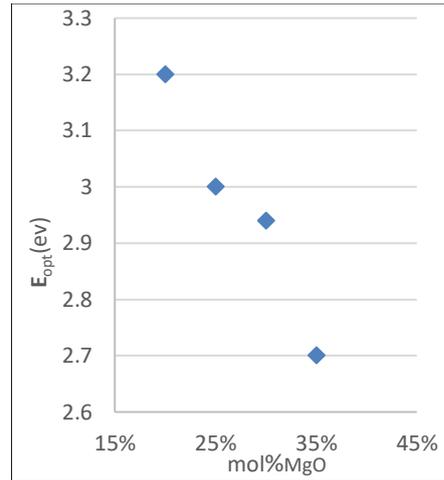
شكل 15: يبين طاقة ذيل الحزمة كدالة لكمية
(MgO) للمركب الزجاجي ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgO}$)

3.3.3 الامتصاص البصري للمركب الزجاجي $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-CaO}$

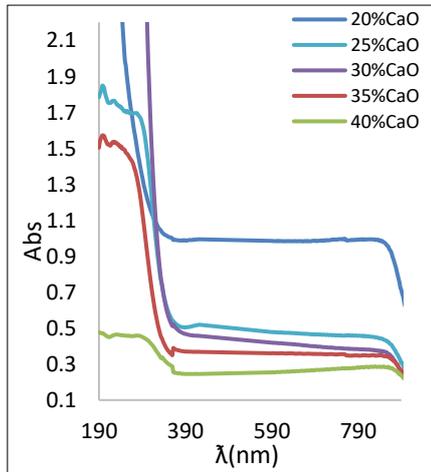
إن أطراف الامتصاص البصري لتراكيب مختلفة للمركب الزجاجي ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-CaO}$) مبينة في الشكل (17). من الواضح من الشكل أن حافة الامتصاص البصري تتحرك باتجاه الأطول الموجية القصيرة مع زيادة النسبة الأوكسيد (CaO). بين الشكل (18) الرسم البياني لكمية $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ كدالة لطاقة الفوتون الساقط ($\hbar\omega$) و بالمقابل فان الشكل (19) يبين تغير لوغاريتم معامل الامتصاص وطاقة الفوتون الساقط. لقد تم حساب طاقة الفجوة البصرية (E_{opt}) من الشكل (20) وتتراوح اقيامها بين 5.23 eV و 3.14 eV مع زيادة كمية (CaO). من الملاحظ من الجدول (2) فان طاقة الفجوة البصرية تتناقص مع زيادة تركيز (CaO) في المركب الزجاجي والتي تقترح أن درجة فقدان الترتيب يزداد في هذه الزجاجيات وهذا يتفق مع نظرية (Mott and Davis) [1]. يبين الشكل (21) تغير طاقة ذيل الحزمة للحالات المتموضعة (E_0) مع زيادة تركيز (CaO). إن القيم المحسوبة لمعامل الانكسار قد تم توضيحها مع زيادة تركيز (CaO) في المركب الزجاجي في خلال الشكل (22). من الممكن ان تعزى هذه التغيرات الى التقلبات العشوائية للمجال الداخلي المترافق مع فقدان الترتيب البنيوي في معظم المواد غير الصلبة غير المتبلورة .



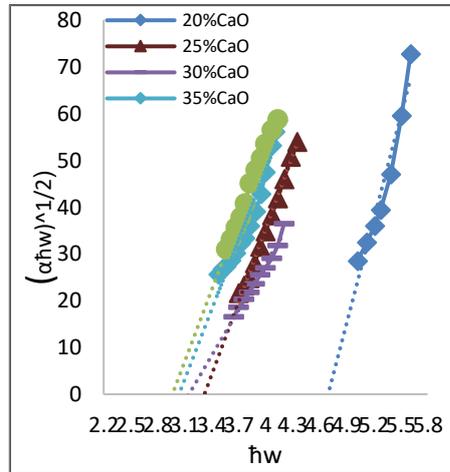
شكل 22: يبين معامل الانكسار كدالة لكمية CaO للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇ - CaO)



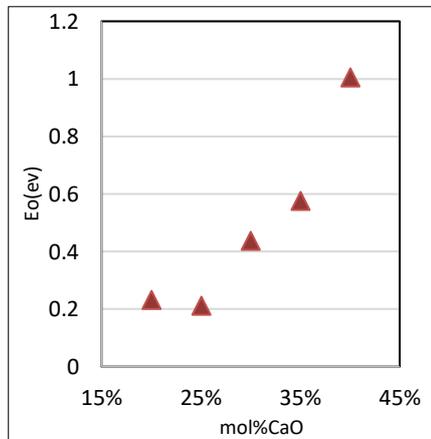
شكل 21: يبين طاقة ذيل الحزمة كدالة لكمية CaO للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇ - CaO)



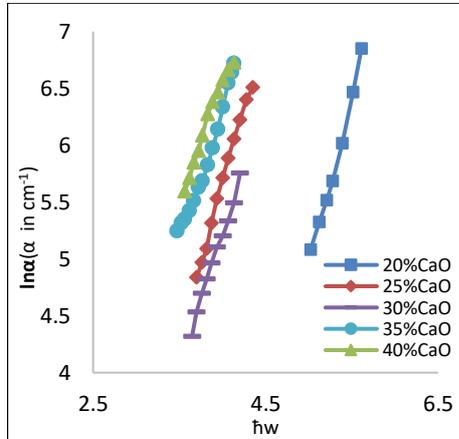
شكل 17: يبين أطراف الإمتصاص البصري كدالة للطول الموجي للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇ - CaO)



شكل 18: يبين كدالة لطاقة الفوتون الساقط (ħω) للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇ - MgO)



شكل 20: يبين طاقة الفجوة البصرية كدالة لكمية CaO للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇ - CaO)



شكل 19: يبين كدالة لطاقة الفوتون الساقط (ħω) للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇ - CaO)

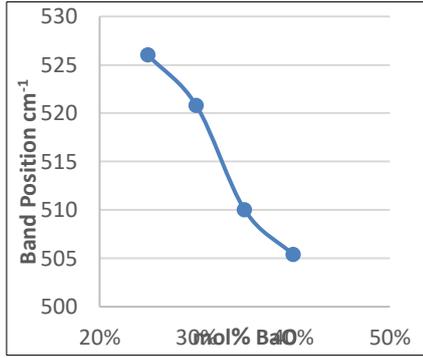
جدول 2: يبين قيم طاقة الفجوة البصرية وذيل الحزمة ومعامل الانكسار للمركب الزجاجي, $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{BaO})$, $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{CaO})$, $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{MgO})$

mol%	Cont. for BaO			Cont. for MgO			Cont. for CaO		
	E_{opt} (ev)	E_o (ev)	n	E_{opt} (ev)	E_o (ev)	n	E_{opt} (ev)	E_o (ev)	n
20	3.32	1.2396	2.315	3.2	1.8832	2.345	4.7	0.231	2.046
25	3.25	0.947	2.332	3	1.493	2.398	3.34	0.202	2.311
30	3.02	0.76	2.394	2.94	1.3058	2.415	3.18	0.58962	2.353
35	2.9	0.5677	2.424	2.7	1.255	2.484	3.04	0.575	2.386
40	2.75	0.5317	2.467	-	-	-	2.97	1.0048	2.405

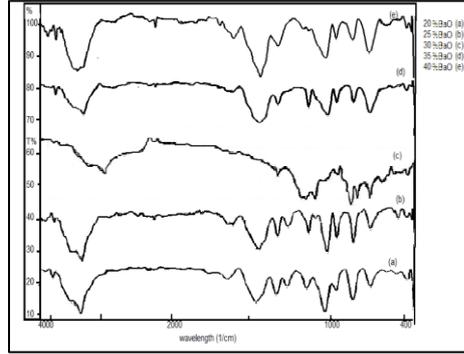
3.4 قياسات اشعة تحت الحمراء Infrared measurements

3.4.1 امتصاص الاشعة تحت الحمراء للمركب الزجاجي $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-BaO}$

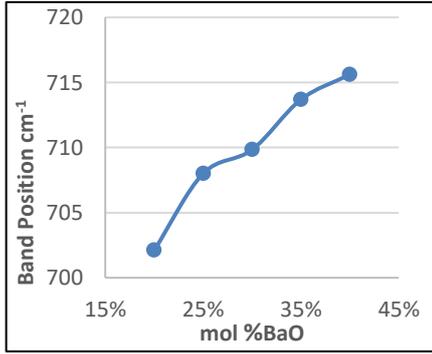
يبين الشكل (23) اطيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء للمركب $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-BaO})$. يبين الجدول (3) مواقع حزم الامتصاص التي تظهر في هذه التراكيز المختلفة للنماذج قيد البحث. من الواضح ان معظم حزم الامتصاص مسيطر عليها من قبل حزم امتصاص تترابوريت المتبلور. إن حزم الامتصاص عند $702\text{-}715\text{ cm}^{-1}$ تعزى الى الأصرة $(\text{B}_2\text{O}_7)^{2-}$ اما حزم الامتصاص عند $1008\text{-}1014\text{ cm}^{-1}$ فمن المحتمل ان تعزى الى تردد المجموعة $(\text{BO}_3)^-$ اما حزم الامتصاص عند $1352\text{-}1342\text{ cm}^{-1}$ فانها تعزى الى تردد المجموعة $(\text{B}_2\text{O}_7)^{2-}$. إن حزم الامتصاص التي تظهر عند $3360\text{-}3452\text{ cm}^{-1}$ فمن المحتمل ان تعزى الى امتصاص كمية من الماء من قبل المركب الزجاجي. إن حزمة الامتصاص عند $823\text{-}827\text{ cm}^{-1}$ فإنها تعزى الى الأصرة (Ba-O) أما حزمة الامتصاص عند $937\text{-}943\text{ cm}^{-1}$ فإنها تعزى الى (Ba-O-Ba) أو (Na-O-B) أما حزمة الامتصاص 1276 cm^{-1} فإنها تمثل الأصرة المزدوجة (Ba=O) أما حزمة الامتصاص $526\text{-}505\text{ cm}^{-1}$ فإنها من المحتمل أن تعزى الى الأصرة (Na-O-B) . يبين الشكل (24) تغير موقع امتصاص الحزمة $505\text{-}526\text{ cm}^{-1}$ مع زيادة كمية (BaO) . أما تغير موقع حزمة الامتصاص من $715\text{-}702\text{ cm}^{-1}$ مع زيادة كمية الأكسدة (BaO) فإنها موضحة في الشكل (25). كذلك يبين الشكل (26) تغير موقع حزمة الامتصاص عند $1142\text{-}1132\text{ cm}^{-1}$ مع زيادة كمية (BaO) مع العلم بأن هذه الحزمة تشير الى الأصرة المزدوجة (Ba=O) .



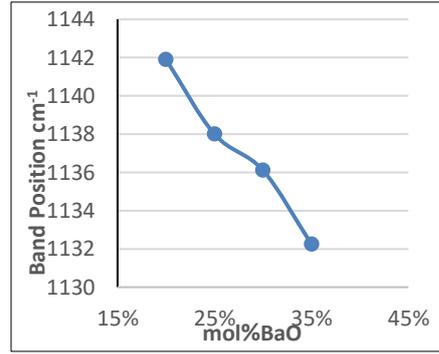
شكل 24: يبين تغير موقع إمتصاص الحزم مع زيادة كمية (BaO) في المركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-BaO)



شكل 23: يبين أطياف الإمتصاص للإشعة تحت الحمراء للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-BaO)



شكل 26: يبين تغير موقع إمتصاص الحزم مع زيادة كمية (BaO) في المركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-BaO)



شكل 25: يبين تغير موقع إمتصاص الحزم مع زيادة كمية (BaO) في المركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-BaO)

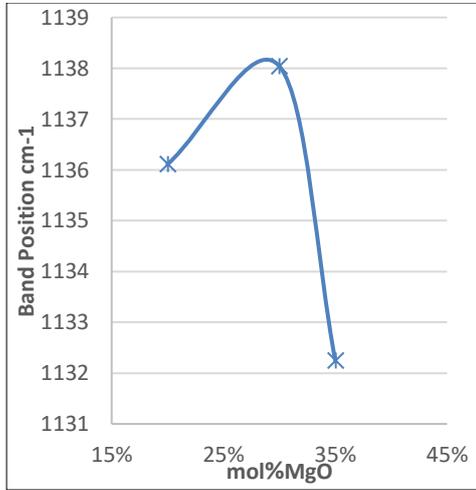
يبين الجدول 3: قيم مواقع حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء لكمية (BaO) في المركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-BaO)

mol% BaO cont.	Band position (cm ⁻¹)										
	400	500	700	800	900	1000	1200	1300	1400	1600	3000
20	453.29		702.11	823.63	937.44	1008.8	1273.06	1348.29	1483.31	1676.2	3362.04
25	459	526	708	825.55	943.22	1001	1265	1352	1435	1633	3359
30		520.8	709.83	825.56	943.22	1003.02	1276.92	1344.43	1471.74	1653.05	3360.11
35	400	510	713.69	825.56	943.22	1006.88		1342.5	147.74	1610.5	3360.11
40		505.4	715.61	827.49	943.22	1014.59		1342.5	1464.02	1651.12	3452.9

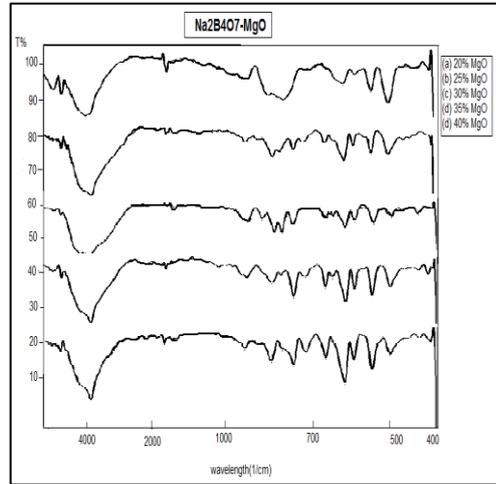
3.4.2 امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-MgO)

يبين الشكل (27) أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب (Na₂B₄O₇-MgO) في درجة حرارة الغرفة. يبين الجدول (4) مواقع حزم الامتصاص كدالة لتراكيز الاوكسيد (MgO). تظهر حزمة الامتصاص عند الموقع (713-700) cm⁻¹ في كافة تراكيز (MgO) وتعزى الى تردد المجموعة (B₂O₇)²⁻. إن حزمة الامتصاص التي تظهر عند (1016-1000) cm⁻¹ فمن

المحتمل أن تشير الى تردد المجموعة $(BO_3)^-$ أما حزمة الامتصاص التي تظهر عند cm^{-1} (1342-1300) فإنها تعزى الى تردد المجموعة $(B_2O_7)^{2-}$. لقد أظهرت حزمة الامتصاص عند cm^{-1} (3600-3360) إنها ناجمة عن امتصاص كمية من الماء من قبل المركب الزجاجي. إن حزمة الامتصاص cm^{-1} (1138-1100) فإنها تعزى الى الأصرة المزدوجة (Mg=O) ، أما حزمة الامتصاص التي تظهر عند cm^{-1} (1265-1200) فإنها تعزى الى الأصرة المزدوجة (Mg=O) يبين الشكل (28) تغير موقع الحزمة cm^{-1} (1138-1100) مع زيادة كمية (MgO).



شكل 28: يبين الشكل 28: تغير موقع الحزم الإمتصاص مع زيادة كمية (MgO) للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-MgO)



شكل 27: يبين أطياف الامتصاص الاشعة تحت الحمراء للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-MgO)

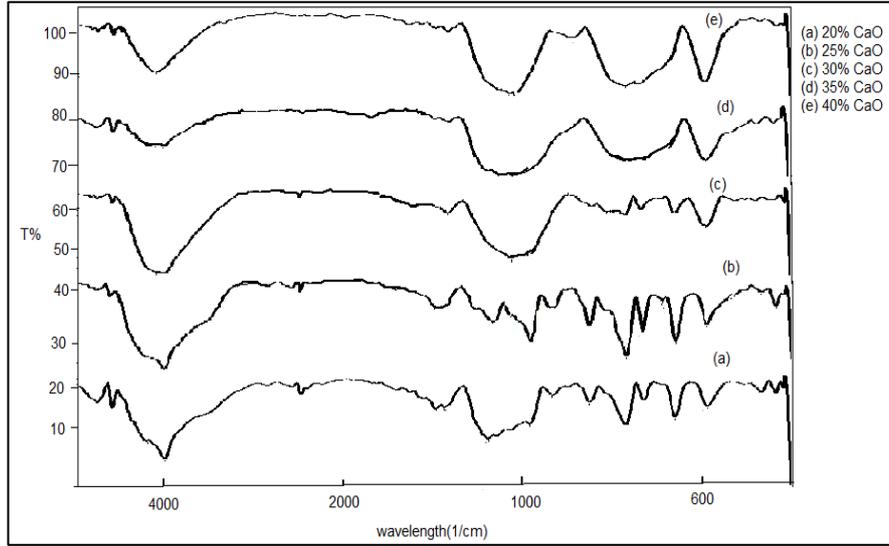
جدول 4: يبين قيم مواقع حزم الأشعة تحت الحمراء لكمية لمغنازيس للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇ - MgO)

mol% MgO Cont.	Band position (cm ⁻¹)							
	700	1000	1100	1200	1300	1400	1600	3600
20	705.97	1003.02	1136.11	1265.35	1346.36	1489.1	1660.77	3360.11
25	707.9	1087.89		1265.35	1344.43	1487.17	1653.05	3360.2
30	704.01	1003.04	1138.04		1350.22	1419.66	1653.05	3362.04
35	709.83	1003.02	1132.25		1342.5	1479.45		3362.04
40	713.69	1016.52				1410.01		3423.76

3.4.3 امتصاص الاشعة تحت الحمراء للمركب الزجاجي Na₂B₄O₇-CaO

يبين الشكل (29) اطياف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء بمدى الاعداد الموجبة cm^{-1} (4000-400) في درجة حرارة الغرفة. يبين الجدول (5) موقع حزم الامتصاص للمركب الزجاجي قيد البحث. ان حزمة الامتصاص عند الموقع cm^{-1} (713-700) فإنها تشير الى الأصرة $(B_2O_7)^{2-}$ في حين تشير حزمة الامتصاص cm^{-1} (900-995) الى الأواصر (Ca-O-Ca). من المحتمل أن تشير الحزمة عند cm^{-1} (1000-1074) الى تردد المجموعة $(BO_3)^-$ وبالمقابل فإن حزمة الامتصاص من cm^{-1} (1300-1356) فإنها تشير أيضاً الى الأصرة $(B_2O_7)^{2-}$. لقد ظهر من خلال الدراسة ان هذه الزجاجيات تمتص كمية من الماء ويظهر ذلك جلياً عند حزم الامتصاص cm^{-1} (3360-3394).

شكل 29: يبين أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-CaO)



جدول 5: يبين قيم مواقع الحزم للأشعة تحت الحمراء لكمية CaO للمركب الزجاجي (Na₂B₄O₇-CaO)

mol% CaO cont.	Band position (cm ⁻¹)							
	700	900	1000	1300	1200	1400	1600	3600
20	707.9		1006.9	1354.1		1504.53	1693.56	3360.11
25	707.9	943.22	1003		1278.9	1489.1	1687.77	3360.11
30	711.76		1074.4	1357.9		1423.51	1653.05	3394.83
35	709.83	995.3			1413.9	1462.09		3377.47
40	713.69	954.8	1003		1410	1427.37		3439.19

4. الاستنتاجات Conclusion

إن الزيادة في الكثافة في التركيب البلوري للنماذج قيد البحث لها علاقة وثيقة مع التغير في التركيبة لهذه الزجاجيات والناجم من نقصان الفاصلة الذرية البينية والذي بدوره ينتج زجاجاً شبه موصل محكم وكثيف. إن التغيرات الملحوظة في التركيب هي ناجمة من تحويل الوحدات التركيبية من (BO₃) إلى (BO₄) وهذا يعني زيادة أو نقصاناً في الأوكسجين غير الجسر (non-bridge oxygen) وهذه النتائج تتفق مع نتائج نحدد من الباحثين [1].

من الواضح أن نتائج تحليل حافة الامتصاص البصري لكافة الشبكات الزجاجية قيد البحث يتفق بشكل جيد مع نظرية (Mott&Davis) [1] وهذا ما يؤكد بالدليل القاطع حدوث الانبعث غير المباشر ما بين الحزم في هذه المجاميع الزجاجية.

لقد وجد أن حافة الامتصاص البصري تتحرف باتجاه الأطول الموجية الواطئة في كافة المجاميع الزجاجية الثنائية مع زيادة تراكيز كميات الأكاسيد (CaO, MgO, BaO) في كافة الزجاجيات قيد البحث. من المحتمل أن يكون ذلك ناجماً عن التغير في كمية أيون الأوكسجين غير الجسر مع زيادة أيونات العناصر (Ca, Mg, Ba). إن نقصان في طاقة الفجوة البصرية مع زيادة تركيز كمية الأكاسيد يؤدي إلى أن درجة فقدان الترتيب (disorder) سوف تزداد في هذه الزجاجيات وهذا الاقتراح يؤكد استنتاج (Hassan) [10] وبالمقابل يدعم نظرية (Mott&Davis) [1] لقد لوحظ من النتائج التجريبية أن الرسوم البيانية بين الكمية $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ وطاقة

الفوتون ($\hbar\omega$) تظهر خطوطاً مستقيمة مع بعض الانحرافات عند الطاقات الواطئة والعالية للفوتون إذ أنها تتفق وتفسيرات بعض الباحثين [11,8] على أنها من الممكن أن تكون ناجمة من العيوب في المواد [12].

من النتائج التجريبية إمتصاص الأشعة تحت الحمراء في الزجاجيات الثنائية قيد البحث فقد وجد أنها مشابهة بدرجة كبيرة إلى أطيايف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركب المتبلور ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) وهذه التشابه يدل على ان هذه المجموع لأكاسيد البورون $(\text{BO}_3)^-$, $(\text{B}_2\text{O}_7)^{2-}$ هي المسيطرة على تركيب هذه الزجاجيات. لقد وجد أن أطيايف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركبات الزجاجية قيد البحث هي ذات انحراف ضئيل بصورة عامة مع زيادة تركيز كمية أكاسيد العناصر (Ca, Mg, Ba) وبالمقابل فقد وجد أن الامتصاص يزداد بصورة عامة مع زيادة تراكيز الأكاسيد في المجموع الزجاجيات بشكل عام.

References

- 1- Mott, N. F. and Davis E. A. "Electronic Processes in Non- Crystalline Materials" .(Oxford univ. press) 2nd. Ed. (1979).
- 2- Urbach, F., Phys. Rev., 92, 1324 (1953).
- 3- J.Kaewkhao P. Chimalawong, Am.J.Applied Sci Optical properties of the $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, Cao , Nd_2O_3 Glasses ,7(4):584 -589,(2010) .
- 4- Eraiah , B. and S.G. Bhat , Optical properties of samarium doped Zinc-Phosphate glasses . J- pheys. Chem. Solieds , 68:581-585 (2007).
- 5- Al-Ani, S. K.J., Higazy, A.A., J.Mat.Sci., 26, 3670-3674 (1991).
- 6- Eraiah , B., Bull. Mat. Sci, 29, 375-378 (2006).
- 7- Virender kundu, Dhiman, R.L., Goyal, D.R., Maan, A.S., J.Optoelectroniccs & Advanced materials, 10 , 2765-2770 (2008).
- 8- Gawande, WJ, Yawale, SS, and Yawale, SP, Int.Res.J. of Science and Engineering, 3, 77-83 (2015)
- 9- Tina, T., and Dimitrov, V., J.Chem. Tech. and Metallurgy, 52, 369-378 (2017).
- 10- Hassan ,M. A."The second scientific conference of Wassit University", pp(756-784) ,(2009)
- 11- Yaacob, S.N.S., Sahar, M.R., Sazali, E.S., and Sulhadi, S., Solid State phenomena, 290, 35-40 (2019).
- 12- Redfield, D., & Afromowitz , A., Appl. Phys. Lett., 11, 138 (1967).