

## ساخت و مشخصه‌یابی پنجره‌های مادون قرمز از جنس شیشه‌ی کالکوژنیدی



مجید طاووسی\*، عباس حسین‌خانی، علی قاسمی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان

\*ma.tavoosi@gmail.com

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۲۷

پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۰۱

## چکیده:

هدف از انجام این پژوهش، بررسی مشخصه‌های مؤثر در ساخت پنجره‌های مادون قرمز از جنس شیشه‌ی کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  می‌باشد. در این رابطه ترکیب شیشه‌ی مورد نظر با نسبت اتمی مناسب تحت شرایط مختلف در داخل کپسوله‌های کوآرتز، ذوب و ریخته‌گری گردید. فرایند ذوب در محدوده‌ی دمایی ۷۵۰ الی ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف انجام و سرمایش مذاب در محیط‌های خنک‌کننده‌ی متفاوت صورت پذیرفت. بررسی‌های ساختاری، فازی و نوری نمونه‌های حاصل توسط پراش‌سنگ پرتوایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) انجام شد. نتایج حاصل حاکی از آن بود که دمای ذوب و نوع محیط خنک‌کننده تأثیر قابل توجهی بر خواص محصول نهایی داشته و بهترین شرایط نمونه از نظر سلامت قطعه‌ی شیشه‌ای و کیفیت عبور نور در آن، با سرمایش مذاب از دمای ذوب ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در حمام نمکی با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قابل حصول است. انجام فرایند خالص‌سازی تحت خلأ، تأثیری بر باندهای جذب اکسیدی نداشته و از میان گاززدا‌های مختلف، منیزیم از بالاترین نقش در حذف باندهای جذب اکسیدی موجود در طیف عبور نمونه‌های حاصل، برخوردار است.

## کلید واژه:

شیشه‌های کالکوژنیدی، پنجره‌های مادون قرمز، باندهای جذب.

## ۱- مقدمه

دماهای بسیار بالا از جسم گسیل می‌شود و در دماهای پایین، این امواج در محدوده مادون قرمز قرار می‌گیرند. امواج مادون قرمز با دارا بودن محدوده طول موج ۰/۱ الی ۱۰۰۰ میکرومتر، از جمله امواج الکترومغناطیس هستند. طول موج این امواج بزرگتر و انرژی آن‌ها کمتر از امواج نور مرئی است. امواج مادون قرمز ساطع شده از اجسام می‌تواند مبنای بسیاری از بررسی‌های تکنیکی در دماهای نسبتاً پایین،

تحرکات اتمی در مواد و در دماهای بالاتر از صفر مطلق موجب می‌گردد تا مواد از خود امواجی ساطع نمایند. طول موج و انرژی این امواج به دما وابسته است و با توجه به دمای نمونه می‌تواند در محدوده مادون قرمز، مرئی و یا ماوراء بنفش قرار گیرند. امواج مرئی و ماوراء بنفش در



هم‌چون تعیین دمای اجسام با استفاده از دماسنج‌های مادون قرمز و مشاهده اجسام در شب با استفاده از دوربین‌های خاص مادون قرمز باشد [۱].

تجهیزات ردیاب مادون قرمز بسیار حساس بوده و لازم است به خوبی محافظت شوند تا در شرایط سخت کاری دچار آسیب نگردند. در این راستا همواره در کنار توجه به تجهیزات پیشرفته ردیاب مادون قرمز، توجه خاصی نیز به تجهیزات حفاظتی آن‌ها می‌شود. به طور معمول برای حفاظت این تجهیزات در شرایط سخت کاری، در مقابل آن‌ها از پنجره‌هایی تحت عنوان پنجره‌های مادون قرمز بهره گرفته می‌شود. این پنجره‌ها علاوه بر این‌که بایستی امواج مادون قرمز را در محدوده طول موج مورد نظر به خوبی از خود عبور دهند، لازم است از استحکام و خواص مکانیکی مناسبی نیز برخوردار باشند. در این مورد، مواد مختلفی شامل مواد چند بلور، تک بلور و آمورف (شیشه‌ها) طراحی و ساخته شده است. به طور کلی شیشه‌های مورد استفاده در ساخت پنجره‌های مادون قرمز در سه گروه شیشه‌های کالکونیدی، شیشه‌های هالیدی و شیشه‌های برپایه اکسید فلزات سنگین قابل تقسیم‌بندی هستند [۲].

شیشه‌های کالکونیدی، شیشه‌هایی هستند که در ساخت آن‌ها از عناصر گروه شش جدول تناوبی به غیر از اکسیژن شامل گوگرد، سلنیوم و تلوریوم استفاده شده باشد. این عناصر به طور معمول با عناصر دیگری هم‌چون ژرمانیم، آرسنیک، آنتیموان و سیلیسیم آلیاژی شده تا ترکیب شیشه‌ای مناسب با خواص مورد نظر برای استفاده به عنوان پنجره‌ی مادون قرمز حاصل آید [۳].

تاکنون فعالیت‌های گسترده‌ای در دنیا در مورد ساخت و

مشخصه‌یابی شیشه‌های کالکونیدی مختلف، مورد استفاده به عنوان پنجره‌های مادون قرمز انجام و گروه‌های مختلفی از این شیشه‌ها به صورت تجاری به بازار عرضه شده است. به عنوان یک نمونه‌ی تجاری از شیشه‌های کالکونیدی، از شیشه‌ی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ، که با نام تجاری AMTIR1 شناخته می‌شود، می‌توان نام برد. این ترکیب دارای عبورپذیری حدود ۷۰ درصد و محدوده‌عبور وسیع تا ۱۵ میکرومتر می‌باشد [۴ و ۵]. اگرچه این ترکیب سال‌هاست که در دنیا ساخته شده و در حال ارائه به صورت یک نمونه‌ی تجاری است، به دلیل استراتژیک بودن محصول، اطلاعات دقیقی در مورد نحوه‌ی ساخت و بهینه‌سازی آن در مراجع ارائه نشده و اطلاعات ناچیز موجود نیز بسیار ضد و نقیض و پراکنده است. با توجه به نیاز کشور در صنایع مختلف به تجهیزات حرارتی، دماسنج‌ها و دوربین‌های دید در شب، در پژوهش پیش رو تلاش گردیده تا به بررسی دقیق مشخصه‌های ساخت این ترکیب پرداخته شده و شرایط تهیه‌ی نمونه گزارش شود.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل ژرمانیم، آرسنیک و سلنیوم بودند که همگی با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد و از شرکت مرک آلمان خریداری گردید. علاوه بر مواد مورد بحث پودرهای خالص منیزیم، آلومینیوم، نیوبیم، کروم و تیتانیوم با خلوص ۹۹/۹ درصد تهیه شد تا به عنوان افزودنی در ترکیب وارد شود. فرایند ذوب در داخل محفظه‌ی کوارتز مهر و موم شده (شکل ۱) و با استفاده از کوره‌ی لوله‌ای دارای قابلیت حرکت رفت و برگشتی (شکل



تعیین عبورپذیری نمونه‌ها در محدوده‌ی مادون قرمز از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز عبوری موجود در شرکت صنایع اپتیک ایران (صایران) استفاده گردید.



شکل ۱- نمایی از کپسول کوارتز مورد استفاده در ساخت شیشه‌های کالکوزنیدی



شکل ۲- نمایی از کوره‌ی لوله‌ای با حرکت رفت و برگشتی مورد استفاده در انجام ذوب و یکنواخت‌سازی شیشه‌های کالکوزنیدی

۲) انجام شد. قبل از وارد نمودن مواد اولیه به داخل محفظه‌ی کوارتز، لازم است محفظه به طور کامل تمیزکاری و خشک شود. برای انجام این کار محفظه توسط اسید فلوریدریک، آب یون‌زدایی شده و الکل به طور کامل شسته و پس از آن برای حذف آب جذب شده‌ی سطحی به مدت زمان ۲ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک گردید. پس از این مرحله مواد اولیه در بسته‌های ۱۰ گرمی توزین و در داخل محفظه‌ی کوارتز وارد گردید و در خلاء  $10^{-3}$  بار کپسوله شد. فرایند ذوب در داخل کوره‌ی لوله‌ای با حرکت رفت و برگشتی در محدوده‌ی دمایی ۷۵۰ الی ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲ الی ۱۰ ساعت انجام و پس از آن در محیط‌های مختلف کوره، آب (۲۵ درجه‌سانتی‌گراد)، روغن با دمای ۱۰۰ درجه‌سانتی‌گراد و حمام نمک (با نسبت وزنی مساوی از نیترات سدیم و پتاسیم) با دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد سریع سرد گردید. پس از انجام فرایند سرمایش، نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت در دمای ۳۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کمتر از دمای انتقال به شیشه) تنش‌زدایی شده و در داخل کوره تا دمای محیط خنک شد. در پایان نیز نمونه‌ها از داخل محفظه‌ی کوارتز خارج و به صورت قرص‌هایی با ضخامت ۲ میلی‌متر برای انجام آزمون‌های ساختاری، فازی و عبورپذیری برش‌کاری شد.

بررسی‌های فازی نمونه‌های حاصل توسط پراش سنج پرتوایکس مدل PW3710، ساخت شرکت فیلیپس، بررسی‌های ساختاری و مورفولوژیکی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN-XMU، ساخت شرکت وگا آلمان با ولتاژ ۱۵ کیلوولت انجام شد. به منظور

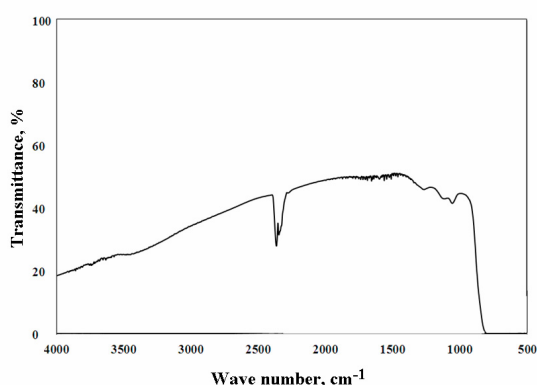


### ۳- نتایج و بحث

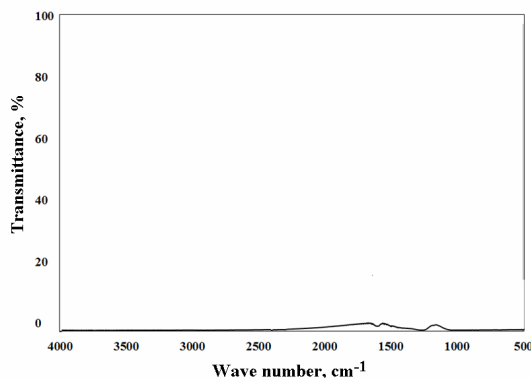
#### ۳-۱- دمای ذوب

مذاب ترکیبات کالکوژنیدی بسیار ویسکوز و انحلال عناصر سازنده در آن با محدودیت مواجه است [۳-۵]. در این راستا توصیه شده که دمای فرایند ذوب تا حد ممکن بالا انتخاب شود تا عناصر در یکدیگر به خوبی انحلال یابند. با وجودی که دمای انتقال به شیشه ترکیب مورد بررسی ۳۶۸ درجه‌ی سانتی‌گراد و دمای نرم شدن آن ۴۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گزارش شده است [۶،۷]، به منظور تعیین دقیق دمای مناسب برای انجام ذوب و یکنواخت‌سازی، فرایند ذوب در

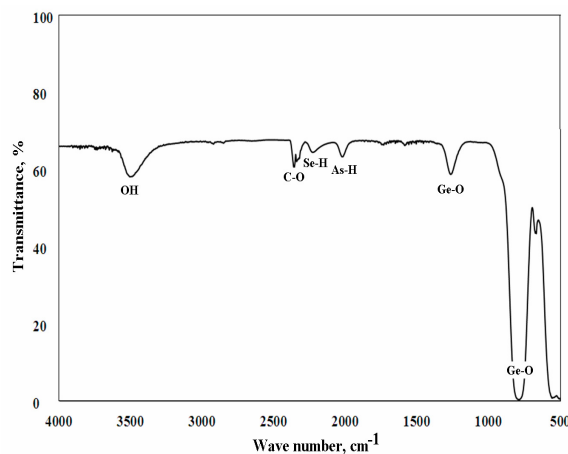
این پژوهش در سه دمای ۷۵۰، ۸۵۰ و ۹۵۰ درجه‌سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. پس از آن نیز فرایند سرمایش نمونه‌ها در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و تنش‌زدایی در دمای ۳۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت صورت پذیرفت (دلیل انتخاب این شرایط در ادامه توضیح داده خواهد شد). نمونه‌های حاصل به صوت قرص‌هایی با ضخامت ۲ میلی‌متر برش داده شد و مورد ارزیابی واقع شد. نمودارهای عبورپذیری بدست آمده در شکل ۳ ارائه شده است.



ب



الف



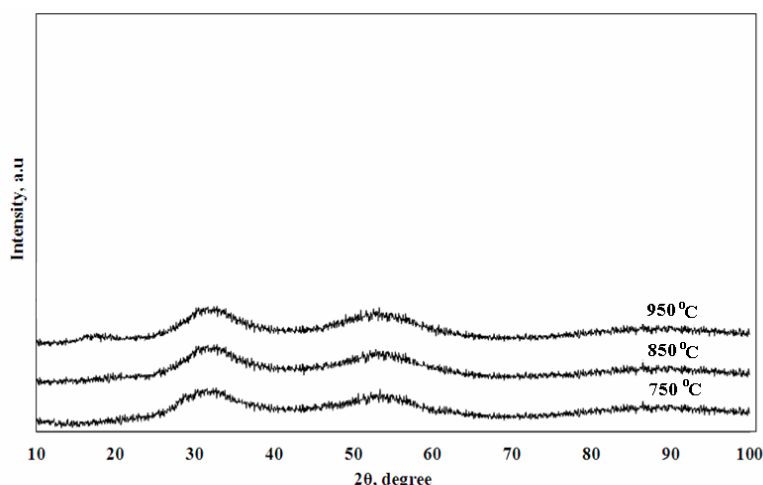
ج

شکل ۳- - نمودارهای عبورپذیری ترکیب کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  پس از انجام ذوب در دمای الف) ۷۵۰، ب) ۸۵۰ و ج) ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت و سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌سانتی‌گراد.

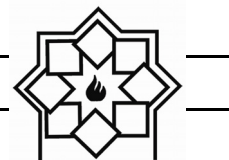


نداشته است. مطابق آن چه در شکل ۵ مشاهده می شود، علت اصلی عبورپذیری محدود نمونه های ذوب شده در دماهای پایین، حضور حباب های باقیمانده در نمونه ها است. به طور کلی، فشار بخار عناصر تشکیل دهنده ی شیشه های کالکوژنیدی همچون آرسنیک و سلنیوم بسیار پایین است [۶-۱]. در حین ذوب به صورت مکرر حباب های گازی از جنس بخار ترکیبات سازنده همچون آرسنیک و سلنیوم در جداره جوانه زده و خود را به سطح می رسانند. در دماهای پایین، به دلیل گرانروی بالای مذاب، سرعت شناور شدن حباب های گازی بسیار پایین بوده و عملاً حباب ها در ساختار باقی می مانند. این عامل موجب پراکنش پرتوها شده و عبورپذیری پایین نمونه ها را به همراه دارد. در هر حال با توجه به نکات مورد بحث و کارهای پژوهشی انجام شده توسط فانگ ژیا و همکاران [۸] و همچنین گوری و همکاران [۹]، دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد به عنوان دمای فوق گداز مناسب برای ادامه ی کار انتخاب شد.

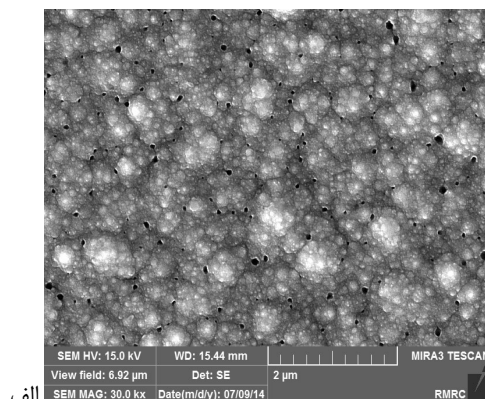
همانطور که مشاهده می شود، دمای ذوب تأثیر قابل توجهی بر عبورپذیری نمونه ها داشته است به گونه ای که با افزایش دما، از ۷۵۰ به ۹۵۰ درجه ی سانتی گراد، عبورپذیری به شدت افزایش یافته و در نهایت به حدود ۷۰ درصد رسیده است. در راستای تحلیل دلیل عبورپذیری پایین نمونه های تهیه شده در دماهای ذوب مختلف، بررسی های ساختاری و فازی صورت گرفت. در این رابطه، الگوهای پراش پرتوایکس به همراه تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه های حاصل به ترتیب در شکل های ۴ و ۵ ارائه شده است. همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می شود، تفاوت معناداری میان الگوهای پراش مربوط به نمونه های مورد بحث وجود نداشته و الگوهای پراش هر سه نمونه، شامل تپه های پهنی می باشد (حضور سه تپه ی پهن در این الگوهای پراش به دلیل طبیعت پلیمری شبکه های ساختاری ترکیبات کالکوژنیدی و حضور سه منطقه ی با نظم اتمی محدود در شبکه ی این ترکیبات است [۸]). این موضوع نشان می دهد که دمای ذوب تأثیری بر ساختار فازی نمونه



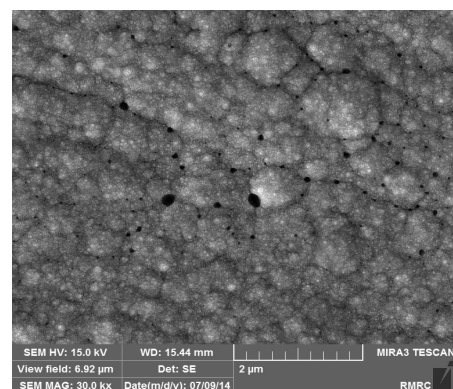
شکل ۴- الگوهای پراش پرتوایکس ترکیب کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  پس از انجام ذوب در دماهای ذوب مختلف به مدت ۱۰ ساعت و سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد.



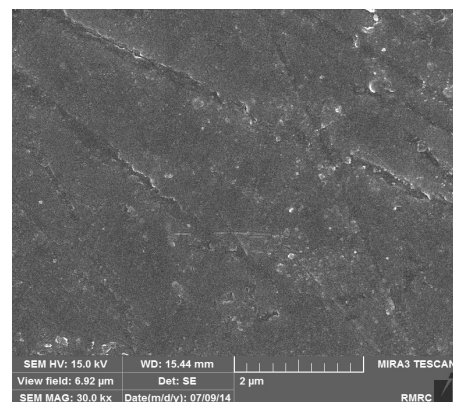
شیشه‌های کالکوژنیدی در یکدیگر بسیار مشکل بوده و نیاز است تا علاوه بر انتخاب دمای ذوب بالا، زمان فرایند نیز به اندازه کافی طولانی انتخاب شود. به منظور درک صحیح این موضوع، فرایند ذوب ترکیب شیشه‌ای مورد نظر در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت زمان‌های ۲، ۵ و ۱۰ ساعت دنبال گردید. در این مورد نیز نمونه‌های حاصل در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد سرمایش شده و پس از آن در دمای ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت تنش‌زدایی شد. نمودارهای عبورپذیری به همراه تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های مورد بحث در شکل ۶ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، زمان فرایند ذوب نیز به شدت بر عبورپذیری نمونه‌های حاصل مؤثر بوده است که این موضوع با توجه به تصاویر میکروسکوپی روبشی، به انحلال ناکامل عناصر تشکیل دهنده در یکدیگر نسبت داده می‌شود. در واقع انحلال ناکامل عناصر تشکیل دهنده و توزیع رسوباتی از فازهای ثانویه در ترکیب شیشه‌ای، پراکنش پرتوها را موجب شده و کاهش عبورپذیری را به همراه دارد. در واقع دلیل اصلی عدم مشاهده‌ی پیک‌های فازهای ثانویه در الگوهای پراش پرتو ایکس، به ساختار آن‌ها نسبت داده می‌شود. به نظر می‌رسد این فازها دارای ساختار آمورف بوده و از طریق جدایش دو فاز آمورف جدید از یک فاز آمورف یکنواخت ایجاد می‌شود که توسط الگوهای پراش پرتو ایکس قابل ردیابی نیستند. با توجه به مطالب مورد بحث دمای مناسب برای انجام فرایند یکنواخت‌سازی، ۱۰ ساعت انتخاب شد. این موضوع در حالی است که اکثر محققین (همچون گارسیا و همکاران [۱۰] و همچنین عیفی و همکاران [۱۱])، زمان‌های بسیار طولانی‌تری (۲۰ الی ۵۰ ساعت) را برای انجام این کار گزارش نموده‌اند.



الف



ب



ج

شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ترکیب کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  پس از انجام ذوب در دمای (الف) ۷۵۰، (ب) ۸۵۰ و (ج) ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت و سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد (در بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر)

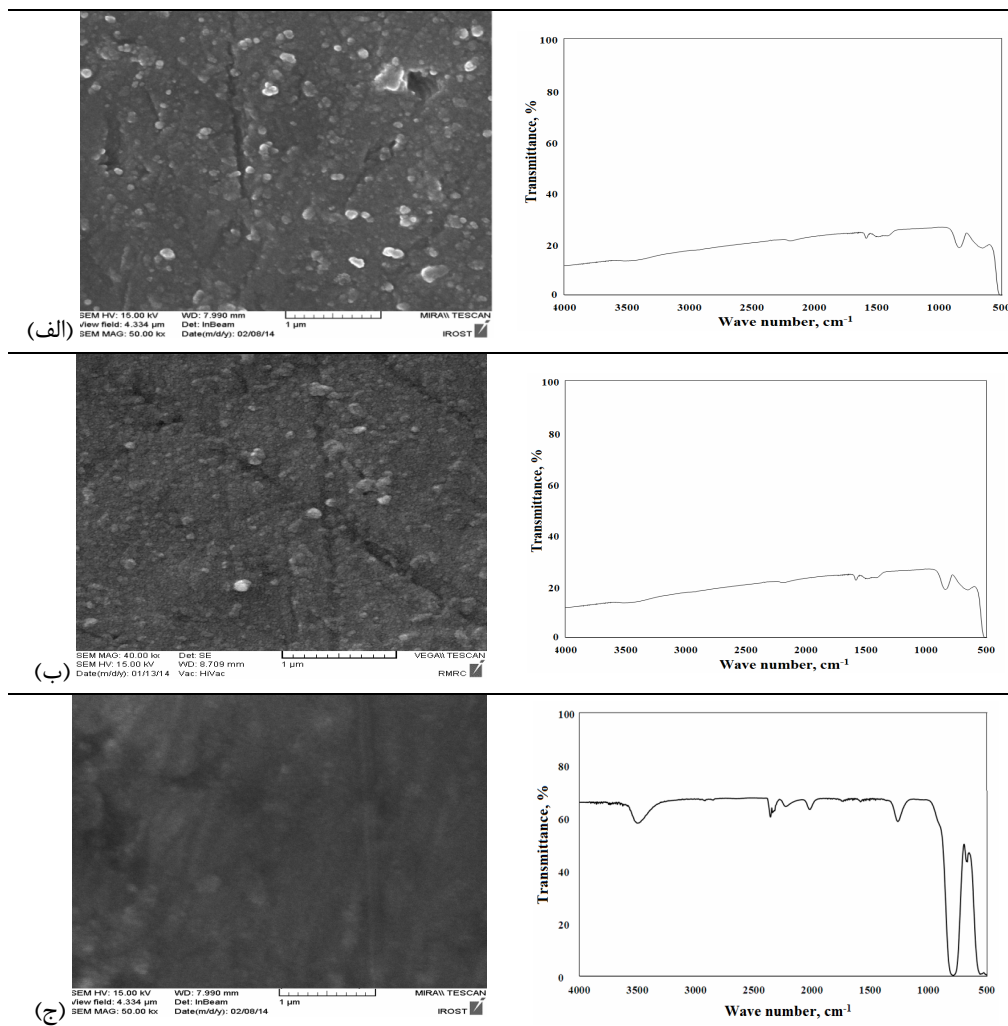
### ۳-۲- زمان یکنواخت‌سازی

مطابق آنچه بیان شد، انحلال عناصر تشکیل‌دهنده‌ی



### میکروساختار

### نمودار عبور

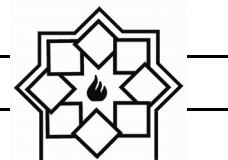


شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و نمودارهای عبورپذیری ترکیب کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  پس از انجام ذوب در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت زمان‌های (الف ۲، ب ۵، ج ۱۰ ساعت و سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌سانتی‌گراد.

### ۳-۳- محیط خنک کننده

در مقالات مختلف ارائه شده در زمینه‌ی تولید شیشه‌های کالکوژنیدی، محیط‌های مختلفی همچون آب، مخلوط آب و یخ، آب جوش، نیتروژن مایع، دمش هوا در کوره و روغن به عنوان محیط سرمایش در نظر گرفته شده است [۵-۷]. با

توجه به تنوع محیط‌های مختلف خنک کننده، در راستای انجام این پژوهش تلاش شد تا فرایند سرمایش مذاب در چهار محیط خنک‌کننده‌ی کوره، آب، روغن (با دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) و حمام نمک (با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) دنبال شود. تمامی نمونه‌ها پس از انجام

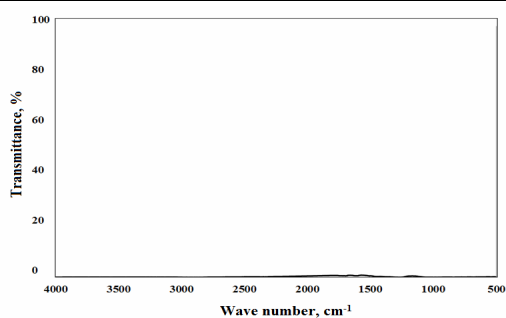
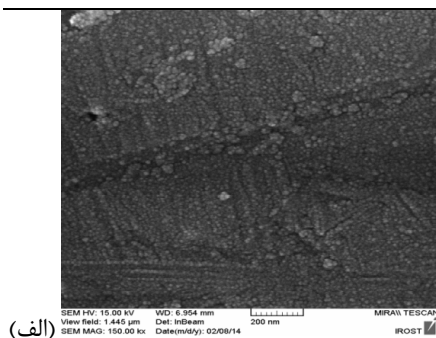


گرفت. نتایج آنالیزهای انجام شده در مورد نمونه‌های سرد شده در دماهای مختلف در شکل ۷ ارائه شده است.

سرمايش در دمای ۳۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت تنش‌زدایی شده و تحت آزمون‌های مختلف قرار

#### میکروساختار

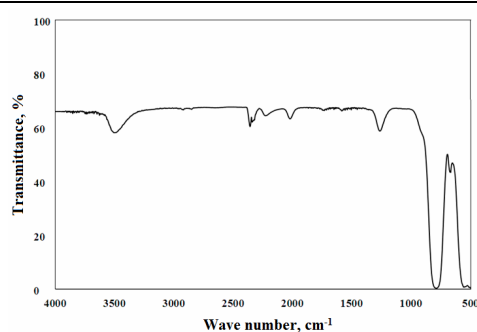
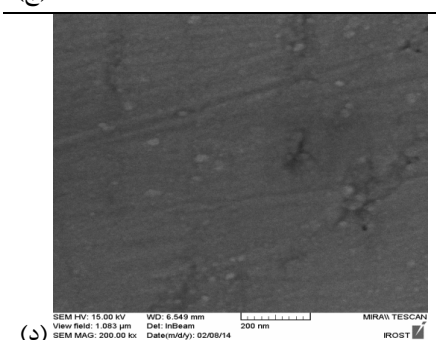
#### نمودار عبور



عدم امکان تهیه نمونه مناسب جهت عبور



عدم امکان تهیه نمونه مناسب جهت عبور



شکل ۷- آنالیزهای ساختاری و عبورپذیری ترکیب کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  پس از انجام ذوب در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت و سرمايش در الف) کوره، ب) آب (۲۵°C)، ج) روغن (۱۰۰°C)، د) حمام نمک (۲۲۰°C).



مطابق آن چه در این شکل مشاهده می شود، نوع محیط خنک کننده علاوه بر این که بر امکان دستیابی به قطعات سالم و بدون عیب مؤثر است، بر عبورپذیری نمونه ها نیز تأثیرگذار می باشد. مطابق نتایج ارائه شده، نمونه های سرد شده در آب و روغن تحمل تنش های حرارتی ناشی از فرایند انجماد را نداشته و امکان تهیه ی نمونه ی مناسب از آن ها وجود ندارد. با وجودی که برخی مراجع عنوان نموده اند که با انجام فرایند انجماد در داخل کوره نیز امکان شکل گیری فاز شیشه ای کامل وجود دارد، مطالعات صورت گرفته در این پژوهش نشان از عبورپذیری محدود نمونه ی خنک شده در کوره به دلیل بلوری شدن مذاب در حین انجماد دارد. با توجه به مطالب مطرح، تنها گزینه ی مناسب به عنوان محیط خنک کننده برای حصول قطعاتی سالم با عبورپذیری مناسب برای ترکیب مورد بحث، حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه ی سانتی گراد می باشد که این موضوع مغایر با کارهای پژوهشی انجام شده توسط شیریف و همکاران [۱۲] (که در محیط آب عملیات سریع سردی را انجام دادند) و یا عبدالرحیم و همکاران [۱۳] (که محیط خنک کنندگی را مخلوط آب و یخ قرار دادند) می باشد.

### ۳-۴- بهینه سازی خواص

همان گونه که ملاحظه شد، بهترین شرایط تهیه ی نمونه برای حصول نمونه های سالم و بدون عیب و دارای عبورپذیری بالا، مربوط به نمونه ی ذوب شده در دمای ۹۵۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت، سرمایش شده در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه ی سانتی گراد و تنش زدایی شده به مدت ۵ ساعت در دمای ۳۴۰ درجه ی سانتی گراد می باشد. مطابق آن چه در شکل ۳-ج نشان داده شده است،

با وجودی که عبورپذیری نمونه ی تهیه شده بسیار بالا و در حدود ۷۰ درصد است، وجود باندهای جذب مربوط به اکسید ژرمانیم و گروه هیدروکسیل (OH) در نمودارهای عبور، دامنه ی عبورپذیری نمونه ی حاصل را محدود نموده است. شایان ذکر است که این آلودگی ها از طریق مواد اولیه و محفظه ی کواتز آلوده وارد ترکیب شده اند. در این رابطه در بخش بعدی کار تلاش شد تا خواص اپتیکی نمونه ی حاصل بهینه شود. منظور از بهینه سازی مشخصات اپتیکی در این پژوهش حذف باندهای جذب مربوط به ناخالصی های اکسیدی و هیدروکسیدی از نمودار عبور می باشد. تاکنون مطالعات گسترده ای در دنیا در زمینه ی حذف باندهای جذب مربوط به ناخالصی های یاد شده صورت گرفته و روش های مختلفی برای انجام این کار ارائه شده است. این روش ها در دو گروه به صورت زیر قابل تقسیم بندی هستند:

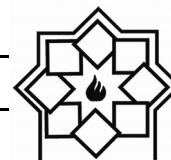
۱- عملیات حرارتی مواد اولیه تحت خلاء؛

۲- استفاده از گاززداهای مناسب [۲-۵].

در این پژوهش تلاش شد تا این دو فرایند در مورد محصول تولیدی دنبال شده و شرایط بهینه مورد نظر تعیین گردد.

### ۳-۴-۱- عملیات حرارتی مواد اولیه تحت خلاء

به طور کلی اکسیدهای آرسنیک و سلنیوم دارای فشار بخار پایین تری در مقایسه با عناصر خالص خود هستند. این امر سبب شده تا توجه ویژه ای به حذف پیک های اکسیدی این عناصر با استفاده از عملیات حرارتی در خلاء شود. مراجع مختلف از این فرایند در فعالیت های خود بهره گرفته و اعمال فرایند خالص سازی در خلاء  $10^{-3}$  تور و محدوده ی



دمایی ۲۵۰ الی ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد توصیه می‌شود [۷-۱۴]. در راستای تأثیر فرایند مورد نظر در حذف باندهای جذب اکسیدی و هیدروکسیدی، تلاش شد تا نمونه‌هایی شامل مواد اولیه تهیه و تأثیر فرایند خالص‌سازی در خلاء در مورد آن‌ها دنبال شود. در این رابطه نمونه‌ها در دو دمای ۲۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تحت خلاء  $10^{-3}$  تور به مدت ۲ و ۵ ساعت عملیات حرارتی گردید و پس از آن سیکل بهینه‌ی ریخته‌گری (شامل ذوب در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت، سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و تنش‌زدایی در دمای ۳۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت) در مورد آن‌ها انجام شد. بررسی‌های صورت گرفته نشان داد که انجام عملیات حرارتی در خلاء در دماها و زمان‌های مختلف هیچ تأثیری بر باندهای جذب ناشی از ناخالصی‌های اکسیدی و هیدروکسیدی ندارد. بنابراین می‌توان ادعا نمود که انجام فرایند خالص‌سازی تحت شرایط یاد شده نه تنها نمی‌تواند در حذف پیک‌های اکسیدی مؤثر باشد، کاهش کیفیت قطعات حاصل را نیز به همراه دارد. در واقع این موضوع بر خلاف کارهای پژوهشی انجام شده توسط کوین و همکاران [۱۵] و گویلوپیک و همکاران [۱۶] در زمینه‌ی تهیه‌ی شیشه‌ها و ترکیبات کالکوزنیدی می‌باشد.

### ۳-۴-۲- تأثیر حضور گاززدا‌های مناسب

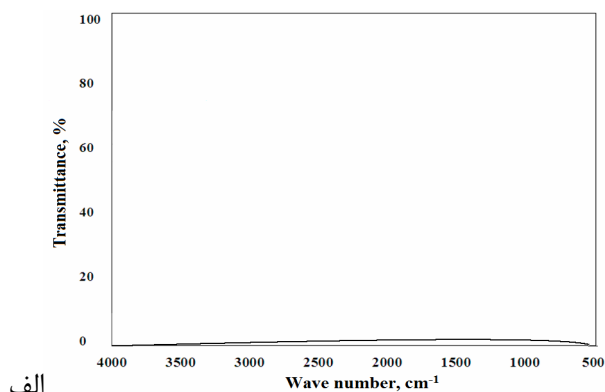
به دنبال عدم موفقیت در حذف پیک‌های اکسیدی توسط فرایندهای اکسیدزدایی، تلاش شد تا از گاززدا‌های مناسب برای این کار استفاده شود. در تعداد کمی از مراجع ذکر شده است که حضور عناصر اکسیدپذیری همچون آلومینیوم در ترکیب می‌تواند با جذب اکسیژن موجود در مذاب نقش

مؤثری در حذف پیک‌های اکسیدی از باند عبور ایفا نماید [۱-۳]. در این رابطه تلاش شد تا مقادیر ناچیزی از عناصر (در حدود ۱۰۰ ppm) اکسیدپذیری همچون آلومینیوم، منیزیم، نیوبیم، تیتانیم و کروم قبل از انجام فرایند ذوب و ریخته‌گری به ترکیب شیشه‌های تولیدی افزوده شود. در این رابطه نمونه‌های شیشه‌ای تحت شرایط بهینه آماده‌سازی شد. نمودار عبور مربوط به این نمونه‌ها در شکل ۸ آورده شده است. با توجه به این شکل چند نکته قابل توجه است:

- حضور عناصری همچون تیتانیم، نیوبیم و کروم در ترکیب نه تنها تأثیر مثبتی بر حذف باندهای جذب اکسیدی نداشته، کاهش دیگر مشخصات اپتیکی نمونه‌ها را به همراه داشته است.
- حضور درصد ناچیزی از آلومینیوم و منیزیم در آلیاژ به خوبی توانسته حذف پیک‌های اکسیدی و هیدروکسیدی را به همراه داشته باشد. حضور این عناصر به مقدار قابل توجهی پیک اکسید ژرمانیم را نیز کوتاه نموده و دامنه‌ی عبور را تا حدود ۱۵ میکرومتر گسترش داده است. در واقع پیک‌های جذب در ناحیه‌ی مادون قرمز در اثر ارتعاشات پیوندی حاصل می‌شود و تفاوت در میزان استحکام پیوندی می‌تواند بر باندهای جذب مؤثر باشد. باند جذب گروه‌های هیدروکسیدی، اکسید آرسنیک و اکسید ژرمانیم در محدوده‌ی طول موجی ۲ الی ۱۵ میکرومتر متمرکز شده است که در اثر حضور اکسیژن تک اتصالی سرچشمه می‌گیرد. با توجه به این که اکسید آلومینیوم یک ترکیب شیشه‌ساز است، حضور آن در شبکه، اکسیژن مذکور را به پل زن تبدیل نموده و بنابراین باند جذب حذف می‌شود. بدیهی است که جذب اکسیژن از مذاب توسط آلومینیوم



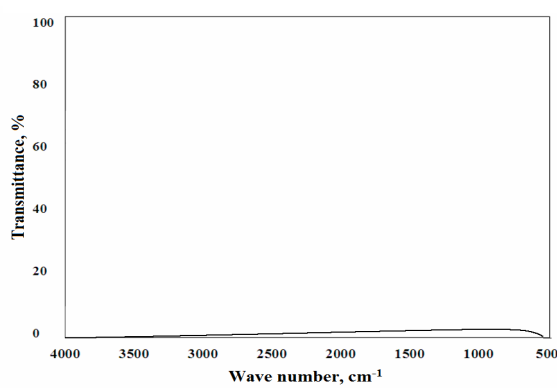
هیدروکسیدی بسیار مؤثرتر از آلومینیوم بوده است. همانطور که در شکل ۶-ه مشاهده می‌شود، نمودار عبور مربوط به نمونه‌ی حاوی منیزیم تنها شامل دو پیک جذب مربوط به باندهای سلنیوم-هیدروژن و آرسنیک-هیدروژن است و مابقی پیک‌های جذب از نمودار حذف شده‌اند.



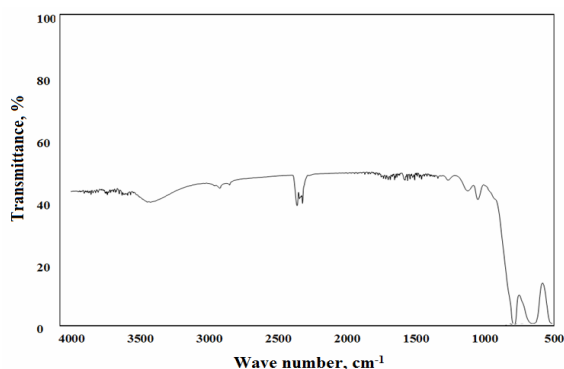
الف

منجر به حذف پیک‌های جذب اکسیدهای ژرمانیم و آرسنیک می‌شود [۱۴]. با وجودی که اکسید منیزیم یک اکسید شیشه‌ساز نیست، به نظر می‌رسد بتوان عملکرد مشابهی را برای آن متصور شد.

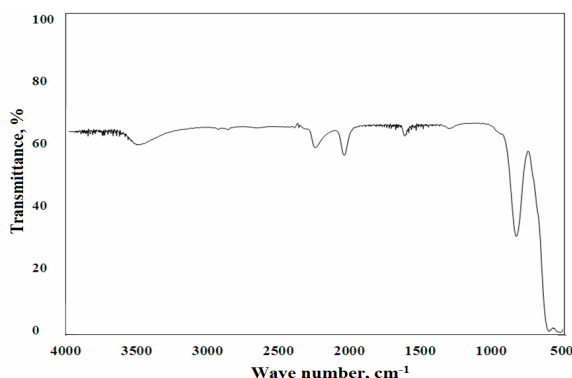
- نقش منیزیم در حذف باندهای جذب اکسیدی و



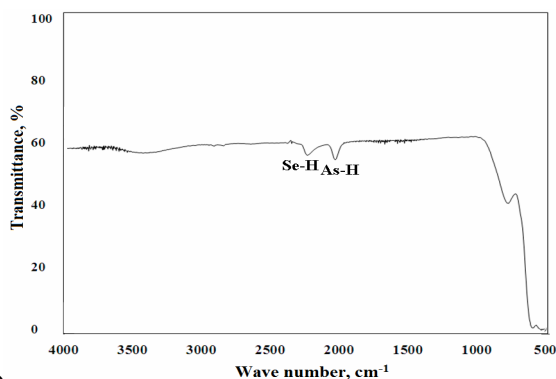
ب



ج

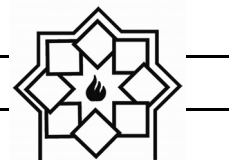


د



ه

شکل ۸- نمودارهای عبورپذیری ترکیب کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  در حضور گازهای (الف) تیتانیم، (ب) نیوبیم، (ج) کروم، (د) آلومینیوم و (ه) منیزیم.



خالص‌سازی در خلاء تأثیری بر باندهای جذب اکسیدی و هیدروکسیدی نمونه‌ها نداشته و در برخی موارد کاهش کیفیت نمونه‌های حاصل را به همراه داشت. از میان گازدهای مختلف منیزیم از بالاترین تأثیر در حذف باندهای اکسیدی برخوردار می‌باشد به گونه‌ای که حضور ۱۰۰ ppm از این عنصر منجر به حذف کامل پیک‌های جذب اکسیدی و هیدروکسیدی از ساختار می‌گردد.

### مراجع

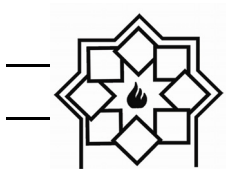
- [1] W. G. Driscoll, Handbook of Optics, McGraw-Hill, New York, pp.365, (1978).
- [2] D. Lezal, Chalcogenide glasses-Survey and progress, Journal of opt. Adv. Mater. Vol 5, pp. 23-28, (2003).
- [3] D. Lezal, J. Pedlikova, J. Zavadila, Chalcogenide glasses for optical and photonics applications, Chalcogenide Letters, vol 1, pp 11-15, (2004).
- [4] A. Mihai, A. Popescu, Non-Crystalline Chalcogenides, Kluwer Academic Publishers, New York, pp.47-53, (2002).
- [5] A. R. Hilton, Chalcogenide Glasses for Infrared Optics, McGraw-Hill, New York, Vol.169, (2010).
- [6] A. Lakshmanan, Sintering of Ceramics-New Emerging Techniques, InTech, Croatia, Vol.289, (2012).
- [7] P. J. Webber, J. A. Savage, Some physical properties of Ge-As-Se infrared optical glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.20, pp. 271-283, (1976).
- [8] F. Xia, S. Baccaro, W. Wang, L. Pilloni, X. Zhang, H. Zeng, G. Chen, Nanophase separation and effects on properties of Ge-As-Se chalcogenide glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.354, pp 1137-1141, (2008).
- [9] G. Guery, J. D. Musgraves, C. Labrugere, E. Fargin, T. Cardinal, K. Richardson,

- حذف پیک مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) از نمونه به معنی جذب اکسیژن این گروه از ترکیب و واکنش دادن آن با منیزیم و آلومینیوم می‌باشد. این نکته به معنی آزاد شدن هیدروژن این گروه در ترکیب و واکنش آن با آرسنیک و سلنیوم و افزایش درصد باندهای سلنیوم-هیدروژن و آرسنیک-هیدروژن می‌باشد. بدیهی است که در این شرایط جذب ناشی از ترکیبات هیدریدی افزوده می‌شود.

- حذف پیک‌های اکسیدی به معنی جذب اکسیژن توسط ترکیبات افزودنی و توزیع آن‌ها در ساختار می‌باشد. بدیهی است که در این شرایط پراکنش پرتوها توسط اکسیدهای جدید موجود در ساختار، از درصد عبورپذیری می‌کاهد. در واقع در این حالت عبورپذیری به حدود ۶۰ درصد می‌رسد.

### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، بهینه‌سازی شرایط ساخت ترکیب کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  به منظور استفاده در پنجره‌های مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که مشخصات ساختاری و فازی مربوط به ترکیب مورد بررسی به شرایط تولید همچون دمای ذوب، زمان فرایند ذوب و محیط خنک کننده وابسته است. شرایط بهینه تهیه شیشه‌های کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  شامل انجام فرایند ذوب در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت، انجام فرایند سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و تنش‌زدایی در دمای ۳۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت می‌باشد. انجام فرایند



- Evolution of glass properties during a substitution of S by Se in  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  glass network, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 358, pp 1740-1745, (2012).
- [10] D. Garcia, G. Barreda, J. Vazquez, P. L. Lopez-Aleman, P. Villares, R. Jimenez-Garay, A comparative study on the glass-forming ability of some alloys in the Sb-As-Se system by differential scanning calorimetry, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol 66, pp 1783-1787, (2005).
- [11] N. Afify, A. Gaber, H. M. Talaat, I. Abdalla, Study of the structure of  $\text{As}_{0.3}\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.4}\text{Ge}_{0.1}$  chalcogenide glass using the radial distribution function, *Journal of materials science*, Vol 31, pp 132-136, (1996).
- [12] V. S. Shiryayev, J. L. Adam, X. H. Zhang, M.F. Churbanov, Study of characteristic temperatures and nonisothermal crystallization kinetics in As-Se-Te glass system, *Solid State Sciences*, Vol 7, pp 209-215, (2005).
- [13] M. A. Abdel-Rahim, M. M. Hafiz, A. M. Shamekh, A study of crystallization kinetics of some Ge-Se-In glasses, *Physica B*, Vol 369, pp 143-154, (2005).
- [14] A. B. Seddon, Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 184, pp 44-50, (1995).
- [15] J. B. Quinn, V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, I. K. Lloyd, P. C. Pureza, R. E. Miklos, I. D. Aggarwal, Strength and fractographic analysis of chalcogenide As-S-Se and Ge-As-Se-Te glass fibers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 325, pp 150-157, (2003).
- [16] E. Guillevic, X. Zhang, T. Pain, L. Calvez, J. Adam, J. Lucas, M. Guilloux-Viry, S. Ollivier, G. Gadret, Optimization of chalcogenide glass in the As-Se-S system for automotive applications, *Optical Materials*, Vol 31, pp 1688-1692, (2009).

