بررسی خواص اپتیکی شیشه سیستم Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 در حضور آلاینده Cr_2O_3

ناصر حسینی*[1]، محمد رضوانی[2]، محمدصادق شاکری[1]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مکانیک، دانشگاه تبریز، گروه مهندسی مواد، تبریز، ایران

۲- استادیار، دانشکده مکانیک، دانشگاه تبریز، گروه مهندسی مواد، تبریز، ایران

* naser_hoseini@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۰/۰۶/۰۷، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۱/۲۰)

چکیده

در این پژوهش پس از تولید شیشه پایه Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 حاوی آلاینده Cr_2O_3 به روش ذوب و ریخته گری، تاثیر مقادیر مختلف آلاینده بر خواص اپتیکی و اسپکتروسکوپی شیشه، مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی خواص اسپکتروسکوپی، اپتیکی و ساختاری شیشه‌های تولید شده از طیف سنجی جذبی مرئی- فرابنفش و طیف سنجی FT-IR استفاده گردیده است. بر این اساس، پارامترهای اپتیکی نظیر ضریب جذب، ضریب خاموشی، انرژی فرمی، باند ممنوعه نوری و انرژی Urbach با استفاده از آنالیز اسپکتروسکوپی جذبی مرئی- ماوراء بنفش محاسبه شد. با توجه به نتایج محاسبات، افزودن ۱/۵٪ Cr_2O_3 به شیشه پایه، موجب کاهش مقادیر حجم مولی، باند ممنوعه نوری، انرژی فرمی، انرژی Urbach و افزایش مقدار دانسیته می‌شود. تغییرات مذکور را می‌توان بر اساس خاصیت دگرگون‌سازی یون Cr^{3+} تحلیل و بررسی کرد.

واژه‌های کلیدی:

شیشه لیتیوم آلومینوسیلیکات، خواص اپتیکی، ضریب جذب، باند ممنوعه نوری

۱-مقدمه

به دلیل دو ویژگی مثبت ضریب انبساط حرارتی پایین و شفافیت بالا مخصوصا در نواحی فروسرخ شیشه‌های لیتیم آلومینوسیلیکات (LAST)، در سال‌های اخیر ازاین شیشه‌ها در کاربردهای مختلف استفاده شده‌است. از دیگر ویژگی‌های این شیشه‌ها می‌توان به مقاومت شیمیایی بالا در محیط‌های اسیدی و بازی، قابلیت افزایش استحکام و چقرمگی بالا با استفاده از تقویت‌کننده فیبرهای SiC اشاره کرد [۱-۵].

حضور آلاینده‌های فلزات واسطه و عناصر نادر خاکی در زمینه شیشه‌ای باعث می‌شود تا ترازهای الکترونی به گونه‌ای تغییر یافته و ویژگی‌های اسپکتروسکوپی را تحت تاثیر قرار دهند. تغییر در خواص اپتیکی و الکترونی ماده پایه در حضور اتم‌های ناخالصی را می‌توان به‌ترتیب به تغییرات انرژی لیگاند اربیتال‌های d و f فلزات واسطه و عناصر نادر خاکی نسبت داد [۶-۸]. از بین فلزات انتقالی یون‌های Cr^{3+} و Cr^{6+} تشکیل شده در اثر

حالت‌های اکسیداسیون مختلف عنصر کروم می‌توانند با آلاییده شدن در یک زمینه شیشه‌ای مناسب خواص اپتیکی خطی و غیرخطی را به نحو منحصربه‌فردی تحت تاثیر قرار دهند. بر این اساس، وقتی که یون کروم بصورت Cr^{3+} است، نقش دگرگون سازی را در سیستم ایفا می‌کند، اما وقتی که این یون به‌صورت Cr^{6+} شود، نقش شبکه سازی با واحدهای ساختاری CrO_4^{2-} را خواهد داشت [۹ - ۱۰].

در اپتیک، ضریب جذب یک ماده نشان دهنده میزان توانایی فوتون‌ها در تغییر میزان انرژی الکترون‌های آن ماده می‌باشد. ضریب جذب بالا بدین معنی است که باریکه نور هنگام عبور از محیط مادی به آسانی جذب می‌شود و ضریب جذب پایین نشان می‌دهد که محیط برای باریکه نور عبوری، نسبتا شفاف است. تراز فرمی، ترازی است که احتمال حضور الکترون در آن و در صفر درجه مطلق ۵۰٪ می‌باشد. بر اساس اینکه جذب موج نوری فرابنفش قوی‌تر از موج نوری مرئی است [۱۱]. عموما در مواد عایق و نیمه رسانا، باند ممنوعه نوری عموما به اختلاف انرژی بین بخش بالایی باند ظرفیت و بخش پایینی باند هدایت گفته می‌شود. این بدین معنی است که الکترون‌ها برای رها شدن از لایه ظرفیت الکترونی نیاز به انرژی برابر با اختلاف انرژی ذکر شده دارند. بنابراین باند ممنوعه، فاکتوری عمومی برای محاسبه رسانایی الکتریکی مواد می‌باشد.

برای محاسبه خواص نوری غیر خطی داشتن اطلاعاتی در مورد ضریب جذب ضروری است [۱۲ - ۱۳]. بر اساس تئوری Tauc در برخی مواد آمورف نمودار تغییرات ضریب جذب برحسب انرژی فوتون به سه بخش قابل تقسیم است. ناحیه اول اغلب مربوط به انتقالات فوتونی است و به علت انرژی کم‌تر نسبت به باند ممنوعه، انتقالات فوتونی در آن دیده نمی‌شود. ناحیه دوم (ناحیه Tauc) جذب بالای ناشی از باند ممنوعه نوری و انتقالات بین باندی است. در نهایت ناحیه سوم نمودار تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون‌ها، نشان دهنده مقدار انرژی Urbach و میزان نظم شبکه آمورف می‌باشد. به‌طور کلی هرچه‌قدر نظم شبکه افزایش می‌یابد شیب این ناحیه نیز به همان نسبت افزایش می‌یابد. بر اساس تئوری Tauc افزایش قسمت قبل از لبه جذب روند نمایی دارد [۱۱].

در سالیان اخیر تحقیقات فراوانی برروی شیشه‌های لیتیوم آلومینوسیلیکات به‌عنوان زمینه مناسب برای یون‌های فلزات انتقالی و نادر خاکی انجام شده است. در همه‌ی موارد، یون‌های آلاییده شده خواص نوری ویژه‌ای مانند نیمه رسانایی، خاصیت فلوئورسنس در طول موج مختلف و ... را در زمینه شیشه ایجاد کرده‌اند. اتصالات یون‌های فلزی در شبکه SiO_2، آرایش‌های ساختاری موضعی و حالت‌های اکسیدشدن مختلف، باعث ایجاد جذب و پراکنش در ناحیه مرئی می‌شود. در تحقیقات پیشین صورت گرفته، برای سیستم‌های مختلف شیشه پارامترهای اپتیکی مختلفی مانند ثوابت نوری (ضریب شکست و ضریب خاموشی)، پراکندگی، انرژی پراکندگی و ... بدست آمده است.

در تحقیق حاضر تلاش شده است تا تاثیر مقادیر مختلف Cr_2O_3 بر خواص نوری و ساختار شیشه LAST بررسی شود. علاوه بر آلاینده Cr_2O_3، ۲ درصد TiO_2 جهت جوانه زایی همگن در مرحله تولید شیشه‌سرامیک که خارج از مباحث این مقاله می‌باشد، به ترکیب پایه اضافه شده است. این مقدار TiO_2 تاثیر خیلی اندکی بر روی خواص نوری داشته و در تحلیل مباحث اپتیکی شیشه، منظور نمی‌شود.

۲- مواد و روش تحقیق

با استفاده از مواد اولیه با خلوص ۹۹.۹٪، ترکیب شیشه (wt%) $14.5Li_2O$-$19.8Al_2O_3$-$63.7SiO_2$-$2TiO_2$ حاوی ۱/۵-۰٪ آلاینده Cr_2O_3 آماده شد. ۵۰gr از مخلوط مواد اولیه شامل Li_2CO_3، TiO_2، Al_2O_3، Si_2O و Cr_2O_3 پس از مخلوط سازی مکانیکی و همگن‌سازی اولیه در بوته آلومینایی و با استفاده از کوره الکتریکی با دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۱۲۰ دقیقه، ذوب شد. شیشه ذوب شده در قالب فولادی $7/5cm^3$*۱*۱/۵ پیش گرم شده در دمای ۴۵۰°C، ریخته گری شد. پس ازکاهش اولیه دما، قالب در کوره قرار داده و شیشه تا دمای اتاق در کوره خاموش، سرد شد. شیشه‌های پولیش شده برای اندازه‌گیری‌های اپتیکی

آماده شدند. شایان ذکر است که دانسیته نمونه‌های شیشه‌ای با استفاده از روش استاندارد ارشمیدوس در دمای اتاق محاسبه شد. از نقطه‌نظر اپتیکی، اسپکتروسکوپی جذبی با استفاده از اسپکتروفوتومتر T70 UV-VIS PG instruments در دمای اتاق اندازه‌گیری شده و در نهایت اسپکتروسکوپی FT-IR شیشه‌ها که با استفاده از روش KBr آماده سازی شده بودند با دستگاه Bruker- TENSOR27 اخذ شد.

۳-نتایج و بحث

۳-۱- دانسیته و حجم مولی

دانسیته نمونه‌های شیشه با استفاده از قانون ارشمیدوس محاسبه شد.

$$D = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \quad (۱)$$

W_1 و W_2 به ترتیب جرم نمونه‌های شیشه در هوا و آب می‌باشند. حجم مولی نمونه‌ها نیز با استفاده از رابطه (۲) قابل محاسبه است.

$$V_m = \sum_i \frac{M_i}{D} \quad (۲)$$

در این رابطه، M_i جرم مولی شیشه است که با استفاده از رابطه (۳) محاسبه می‌شود.

$$M_i = C_i A_i \quad (۳)$$

C_i و M_i به ترتیب غلظت مولی و جرم ملکولی هستند. جدول (۱) دانسیته و حجم مولی شیشه‌های LAST حاوی مقادیر مختلف آلاینده Cr_2O_3 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد Cr_2O_3، دانسیته شیشه افزایش و حجم مولی آن کاهش می‌یابد. این بدین معنی است که شیشه‌ها متراکم‌تر می‌شوند. متراکم شدن شیشه‌ها را می‌توان به ماهیت شیشه‌ساز بودن یون Cr^{3+} نسبت داد. به نظر می‌رسد که یون Cr^{3+} با ایجاد ساختارهای Cr_2SiO_5 در زمینه SiO_4^{4-} نقش تراکم‌بخشی به شیشه را به‌خوبی ایفا می‌کند.

جدول(۱): خواص فیزیکی شیشه‌های LAST حاوی آلاینده Cr_2O_3

نمونه‌ها	ضخامت (cm)	دانسیته (g/cm3)	حجم مولی (cm^3/mol)
Cr_2O_3٪ ۰	۱/۲	۲/۶۱	۱۷/۸۲
Cr_2O_3٪۰/۵	۱/۲	۲/۶۷	۱۷/۳۴
Cr_2O_3 ٪ ۱	۱/۲	۲/۷۶	۱۷/۰۸
Cr_2O_3 ٪۱/۵	۱/۲	۲/۸۴	۱۶/۹۳

۳-۲- ضرایب جذب اپتیکی

ضریب جذب با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (۴)$$

در این رابطه، I شدت نور خروجی، I_o شدت نور ورودی و t میزان ضخامت جسم بالک می‌باشد. انتشار موج الکترومغناطیسی در مواد به دو ثابت اپتیکی ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) وابسته است. n نشان دهنده اثر فاز و k نشان دهنده اثر دامنه انتشار موج نوری، بر ماده است. با استناد به رابطه (۴) به‌راحتی می‌توان ضریب خاموشی را با استفاده از رابطه (۵) محاسبه نمود.

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۵)$$

که در این رابطه، λ طول موج پرتو تابشی در خلا می‌باشد. الکترون‌ها در مواد می‌توانند بین ترازهای انرژی به شکل‌های مختلف انتقال یابند [۸]. بالاترین انرژی انتقال، به حرکت از قسمت پایینی باند ظرفیت، به قسمت بالایی باند هدایت در لبه جذب مربوط است که با استفاده از رابطه (۶) قابل محاسبه است.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{ae}} \quad (۶)$$

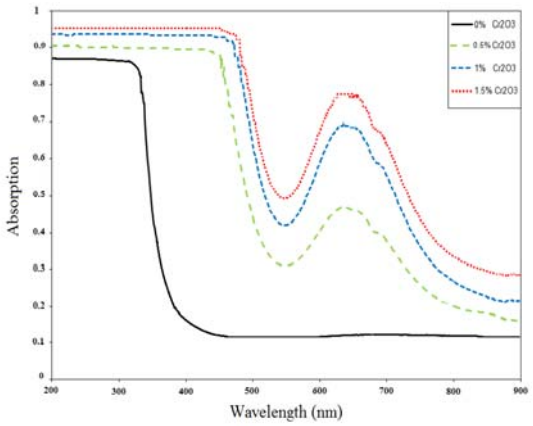
در این رابطه، E_g انرژی باند ممنوعه، C سرعت انتشار نور در خلا، h ثابت پلانک و λ_{ae} طول موج لبه جذب می‌باشد. شکل(۱) اسپکتروسکوپی جذبی مرئی- فرابنفش را برای شیشه‌های LAST آلاییده شده با مقادیر مختلف Cr_2O_3 نشان می‌دهد.

۳-۳- انرژی تراز فرمی

ارتباط بین ضریب خاموشی و انرژی فرمی برای شیشه‌های مختلف بر اساس تابع توزیع فرمی-دیراک به‌دست می‌آید.

$$k(\lambda) = \frac{1}{1+\exp[(E_F - E)/K_B T]} \quad (۷)$$

که در این رابطه، E_F انرژی تراز فرمی، $E=hc/\lambda$ انرژی فوتون تابشی و k_BT اتلاف انرژی گرمایی ناشی از بالا رفتن دما می‌باشد. بنابراین E_F را می‌توان با استفاده از برازش حداقل مربعات رابطه (۷) در طول‌موج‌های مختلف محاسبه نمود.



شکل(۱): اسپکتروسکوپی جذبی مرئی-فرابنفش شیشه‌های LAST

جدول(۲) شامل مقادیر E_F محاسبه شده برای شیشه‌های حاوی مقادیر مختلف آلاینده Cr_2O_3 می‌باشد. بزرگ بودن مقادیر E_F نسبت به K_BT نشان می‌دهد که شیشه‌ها ذاتا عایق می‌باشند.

۳-٤- باند ممنوعه نوری

مقدار باند ممنوعه نوری را با استفاده از رابطه زیر می‌توان محاسبه نمود.

$$\alpha(\upsilon) = \beta^2 \frac{(h\upsilon - E_g^{opt})^2}{h\upsilon} \quad (۸)$$

که در این رابطه، E_g^{opt} باند ممنوعه نوری شیشه است. هم‌چنین، hv میزان انرژی فوتون برخوردی است که با تغییر فرکانس موج‌های برخوردی تغییر می‌کند [۸]، β: مقداری ثابت و نشان‌دهنده ثابت پسماند باند می‌باشد.

جدول(۲): خواص مربوط به باند ممنوعه اپتیکی برای شیشه‌های LAST حاوی مقادیر مختلف آلاینده Cr_2O_3

انرژی(ev)	E_g^{opt}	E_f	E_u
Cr_2O_3 ٪۰	۳/۶۴	۳/۵	۰/۹۸
Cr_2O_3٪۰/۵	۲/۵۶	۲/۲۹	۰/۳۵
Cr_2O_3 ٪۱	۲/۴۴	۲/۲	۰/۳۲
Cr_2O_3٪۱/۵	۲/۳۹	۲/۱۶	۰/۲۹

این پارامتر، فاکتوری مستقل از دما و وابسته به ضریب شکست نمونه است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$\beta = \sqrt{\frac{(4\pi/C)\sigma_o}{n_o \Delta E}} \quad (۹)$$

که در این رابطه، σ_o رسانایی الکتریکی در صفر مطلق و ΔE پسماند حالت‌های موضعی در باند ممنوعه می‌باشند [۱۳ - ۱۴].

جدول (۲) شامل مقادیر باند ممنوعه نوری شیشه‌های LAST محتوی مقادیر مختلف آلاینده Cr_2O_3 می‌باشد. مقدار باند ممنوعه نوری با افزایش مقدار آلاینده Cr_2O_3 کاهش می‌یابد که دلیل آن را می‌توان به پهن‌شدگی تراز هدایت نسبت داد [۱۵ - ۱۶]. شیشه پایه دارای بیشترین مقدار انرژی باند ممنوعه نوری است. کاهش E_g^{opt} برای شیشه حاوی آلاینده به دلیل کاهش انرژی میانگین پیوند می‌باشد. انرژی میانگین پیوند نیز به میزان کوالانسی بودن و یونی بودن پیون بستگی دارد و با کاهش میزان پیوندهای کوالانسی، کاهش می‌یابد [۱۷- ۲۴].

۳-۵- انرژی Urbach

مقدار انرژی Urbach با استفاده از رابطه زیر قابل محاسبه می‌باشد.

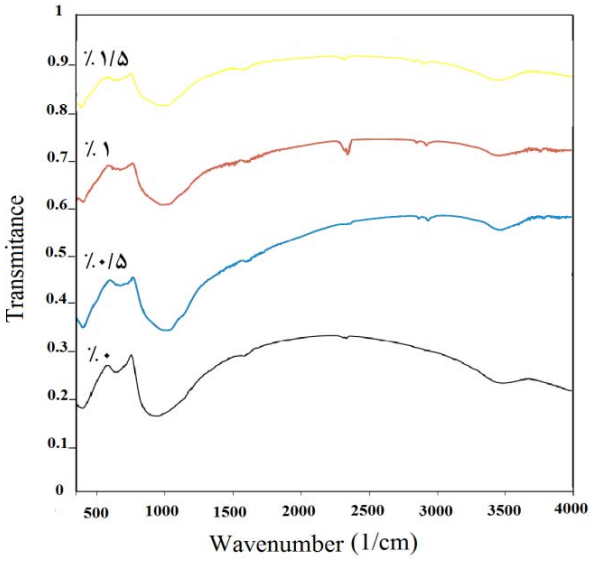
$$\alpha(\upsilon) = \beta \exp(\frac{h\nu}{E_U}) \quad (۱۰)$$

طبق تحقیقات Tauc [۱۵] فاکتورهایی مانند اعوجاج و ارتعاش‌های حرارتی، میدان‌های الکتریکی عیوب شبکه‌ای و ... می‌توانند باعث ایجاد انرژی پسماند در باند ممنوعه شوند که بر این اساس شیب منطقه Urbach تحت تاثیر قرار می‌گیرد.

جدول (۲) شامل مقادیر انرژی Urbach شیشه‌های LAST دارای مقادیر مختلف آلاینده Cr_2O_3 می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد Cr_2O_3 انرژی Urbach کاهش می‌یابد. از آنجایی که مقادیر انرژی Urbach و میزان نظم ساختاری شیشه نسبت معکوس با یکدیگر دارند، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش میزان آلاینده Cr_2O_3 میزان نظم ساختاری را افزایش می‌دهد. نقش شبکه‌سازی Cr_2O_3 و کاهش اکسیژن‌های غیر پل‌ساز را می‌توان دلیلی بر افزایش نظم ساختاری دانست.

۳-۶- اسپکتروسکوپی جذبی FT-IR

طیف FT-IR اطلاعاتی در مورد ارتعاش متقارن و نامتقارن خمشی، کششی و چرخشی باندهای اتمی می‌دهد. واکنش موج IR با نمونه باعث می‌شود که پیوند بین ملکول‌ها دچار کشش، چرخش و یا ارتعاش شوند. شکل (۲) آنالیز اسپکتروسکوپی FT-IR برای شیشه LAST در حضور مقادیر مختلف آلاینده Cr_2O_3 را نشان می‌دهد. در این طیف‌ها سه باند مهم وجود دارد که نشان دهنده‌ی شبکه سه بعدی باندهای سیلیکونی است. وجود پیک پهن در $۱۰۰۰cm^{-1}$ نشان دهنده ارتعاش کششی نامتقارن Si - O – Si در شبکه نمونه‌ها می‌باشد [۲۵- ۲۷]. در شیشه‌های LAST، یون‌های Al^{3+} به جای Si^{4+} در شبکه تتراهدرال قرار می‌گیرند و درسیستم نقش شبکه سازی دارند. بنابراین ارتعاش نامتقارن Si – O – Al را نیز می‌توان جزئی از همین باند به‌حساب آورد. جذب در cm^{-1} ۷۱۹ نشان دهنده‌ی ارتعاش کششی متقارن Si - O – Si است و هم‌چنین پیک مربوط به cm^{-1} ۴۷۵ نشان دهنده ارتعاش کششی O – Si – O است. البته این پیک می‌تواند نشان دهنده ارتعاش کششی متقارن تتراهدرال‌های LiO_4 نیز باشد [۲۷].



شکل (۲): اسپکتروسکوپی FT-IR شیشه‌های LAST حاوی Cr_2O_3

٤- نتیجه‌گیری

یون Cr_2O_3 بعنوان آلاینده تغییرات ساختاری و خواص نوری منحصربه‌فردی در شیشه سیستم LAST ایجاد می‌کند که باعث می‌شود این شیشه‌ها در تجهیزات نوری حساس و دقیق به‌کار برده شوند. با استناد به نتایج حاصل از طیف سنجی‌ها و پارامترهای اپتیکی محاسبه شده می‌توان موارد زیر را نتیجه گرفت.

۱- دانسیته شیشه با افزایش میزان Cr_2O_3 کاهش می‌یابد و شیشه متراکم‌تر می‌شود.

۲- یون Cr_2O_3 به دلیل ایجاد مراکز جاذب نور در شیشه، ضریب جذب و ضریب خاموشی آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

۳- آلاییده شدن Cr_2O_3 در شبکه شیشه باعث ایجاد تراز انرژی در باند ممنوعه نوری می‌شود و خواص نیمه رسانایی به شیشه می‌بخشد.

۴- با توجه به نتایج محاسبات انرژی Urbach، افزایش میزان آلاینده Cr_2O_3 باعث افزایش نظم ساختاری در شیشه می‌شود.

۵- مراجع

[1] Yaohui Li, Kaiming Liang, Jianwei Cao, Bo Xu. "Spectroscopy and Structural State of V^{4+} Ions in Lithium Aluminosilicate Glasses and Glasse-Ceramic", J. Non-Cryst Solid Vol. 356, pp. 502-508, 2010.

[2] P. Wolfgang, glasses Science Technol, p. 28, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 2000.

[3] W. Holand,G. Beall, glass-ceramic Technology, first ed, p. 235, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 2004.

[4] H. Bach, D. Krause, Low Thermal Expansion Glass-Ceramics, Secend ed, p.173, Springer-Verlog, Berlin, 2005.

[5] K. Cheng, "Carbon Effect on Crystallization Kinetics of LAS Glsses", journal of non-crystal solids, Vol. 238, pp. 152-157, 1998.

[6] J.P. Xantakis, " Electronic Structure and Band - Gap Study of Si1−xCx,", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 164, pp. 1019-1022, 1993.

[7] S.Rani, S. Sanghi, A. Agarwal, V.P. Seth, "Study of Optical Band Gap and FTIR Spectroscopy of Li2O·Bi2O3·P2O5 glasses", Spectrochim. Acta A, Vol. 74, pp. 673-677, 2009.

[8] F. El-Diasty, A. Abdel Wahab, "Optical Band Gap Studies on Lithium Aluminum Silicate Glasses Doped With Cr3+ Ions", J.Appl. Phys. Vol. 100, pp. 11-17, 2006.

[9] O. Guldal and C. Apak, "A Study on Cr3+/Cr6+ Equilibria in Industrial Emerald Green Glasses", J. Non-Cryst.Solid, Vol. 251, pp. 38-39, 1986.

[10] G. Fuxi, D.He, and L. "Huiming, Paramagnetic Resonance Study on Transition Metal Ions in Phosphate, Fluorophosphate and Fluoride Glasses, part I: Cr3+ and Mo3+", J. Non-Cryst.Solid, Vol. 52, pp. 135-139, 1985.

[11] J. Tauc, Amorphous and Liquid Semicondutors, first ed., p. 96, Plenum, London, 1974.

[12] M. Abdel-Baki, F. A. Abdel Wahab, and F. El-Diasty, "Optical Characterization of xTiO2–(60 − x)SiO2–40 Na2O Glasses: I. Linear and Nonlinear dispersion properties", Mater. Chem. Phys., Vol. 96, pp, 201, 2006.

[13] D.Goswami, "High Sensitive Measurements of Absorption Coefficient and Optical Nonlinearities", Opt. Commun, Vol. 158, pp. 261, 2006.

[14] N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic Proess in Non-Crystaline Materials, 2ed, p.264, Clarendon,Oxford, 1979.

[15] E.G. Parada, P. Gonzalez, J. Pou, J. Serra, D. Fernandez, B. Leon, M. Perez-amor, "Aging of Photochemical Vapor Deposited Silicon Oxide Thin Films", J. Vac. Svi. Technol A, Vol. 14, pp. 436-440, 1996.

[16] M.A. Hassan, C.A. Hogarth, "A Study of The Structural, Electrical and Optical Properties of Copper Tellurium Oxide Glasses", J. Mater. Sci. Vol. 23, pp. 2500-2504, 1988.

[17] V.V. Dimitrov, S.H. Kim, T. yoko, S. Sakka, "Third Harmonic Generation in PbO-SiO2 and PbO-B2O3 Glasses", J. Ceram. Soc. Jpn. Vol. 101, pp. 59-63, 1993.

[18] R. H. French, R. Abou-Rahme, D. J. Jones, L. E. McNeil, "Absorption Edge and Band Gap of SiO2 Fused Silica Glass", Vol. 28, pp. 63-67, 1992.

[19] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, H. Kim, T.Yoko, "Structure and Nonlinear Optical Properties of Sb 2O3-B2O3 Binary Glasses", J. Ceram. Soc. Jpn. Vol. 104, pp.1008-1014, 1996.

[20] K. Terashima, T. Uchino, T. Hashimoto, T.Yoko, "Structure and Nonlinear Optical Properties of BaO-TiO2-B2O3 Glasses", J. Ceram. Soc. Jpn. Vol. 105, pp. 309-313, 1997.

[21] K. Terashima, T. Shimoto, T. Yoko, "Nonlinear Optical Properties of B2O3-Based Glasses: PbO-Bi2O3-B2O3 Heavy Metal Oxide Glasses", Phys. Chem. Glasse, Vol. 38, pp. 211-217, 1997.

[22] T.S. Moss, G.J. Burrell, E. Ellis, Semiconductor Opto-Electronics, first ed., p. 124, Butterworths, London, 1973.

[23] G.D. Cody, T.Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein, "Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon", Phys. Rev. Lett.vol. 47, pp. 1480-1483, 1981.

[24] B. Abay, H.S. Guder, Y.K. Yogurtchu, "Urbach–Martienssen's Tails in Layered Semiconductor GaSe", Solid State Commun, Vol. 112, pp. 489-494, 1999.

[25] L. Skuja, K. Kajihara, Y. Ikuta, M.Hirano, H.Hosono, "Influence of Y2O3 on Structural and Optical Properties of SiO2–BaO–ZnO–xB2O3–(10−x) Y2O3 Glasses and Glass Ceramics", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 357, pp. 858-863, 2011.

[26] J. Zarzycki, Glasses and tThe Vitreous State, first ed, p. 228, Cambridge University Press, Cambridge, NY, 1991.

[27] H. H. Moenke, in The Infrared Spectra of Minerals, 2 ed, p. 365, Mineralogical Society, London, 1974.

[28] S. Parke, the Infrared Spectra of Minerals, p. 483, New York, 2001.