

نقش عوامل مؤثر بر تغییر خواص نوری بدنه‌های سرامیک ایتیریم آلومینیوم گارنت

نوع مقاله: علمی پژوهشی

ملیکا رشادی نژاد^۱، سید عبدالله نوربخش رضایی^{۱*}، مصطفی میلانی^{۲**}

^۱ گروه مهندسی نانوفناوری، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه اصفهان
^۲ پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

* noorbakhsh_a_sh@yahoo.com, ** m_milany2000@yahoo.com

چکیده:

سرامیک ایتیریم آلومینیوم گارنت ($Y_3Al_5O_{12}$) یک سرامیک شفاف با رنج وسیعی از کاربردها همچون پنجره‌های با مقاومت مکانیکی بالا، منبع لیزرهای قدرت بالا و آشکارسازهای تابشی است. مهم‌ترین چالش در زمینه ساخت این سرامیک‌ها مشکل کم بودن عبور نور به ویژه در ناحیه مرئی در محدوده ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر است که به شدت توسط عوامل مختلف تحت تاثیر قرار گرفته و کاهش پیدا می‌کند. تاکنون تلاش‌های زیادی برای کاهش نواقص ساختاری و ریز ساختاری قطعات ساخته شده با استفاده از این ماده انجام شده است تا خواص نوری در این ناحیه به مقادیر تئوری نزدیک‌تر گردد. در پژوهش حاضر سرامیک شفاف معروف به YAG با خواص نوری بالا با استفاده از نانو پودرهای Y_2O_3 و Al_2O_3 توسط روش سنتز حالت جامد ساخته و در دمای $1720^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت تفجوشی شد و از ترکیب TEOS (تترااتیل اورتوسیلیکات) به عنوان کمک تفجوش استفاده شد، سپس نمونه‌ها در دو مرحله در دمای $1200^\circ C$ در ۴ ساعت و $1300^\circ C$ در ۵ ساعت آنیل شدند. در بررسی ریزساختاری و نوری بدنه‌های سرامیک یگ از آزمون‌های مشخصه‌یابی SEM، EDX، UV-Vis، استفاده شد. نتایج نشان داد که نقص‌های اتمی و ساختاری و همچنین وجود برخی ناخالصی‌ها مانند Ce^{3+} سبب ایجاد جذب و کاهش عبور نور در محدوده طول موج‌های مرئی شده‌اند. در مطالعات صورت گرفته مشخص شد مهم‌ترین عامل در کاهش خواص نوری، وجود نقص‌هایی در ساختار می‌باشد که سبب پراکنش نور شده‌اند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ آذر ۱۳۹۷
پذیرش: ۲۰ آبان ۱۳۹۸

کلید واژه:

خواص نوری، سرامیک شفاف، یگ، نانوذرات، آلاینده‌ها

۱- مقدمه

مواد شفاف نوری متعارف عبارتند از شیشه‌ها، پلیمرها و هیدریدهای قلیایی که کاربرد گسترده‌ای در صنعت و زندگی روزانه دارند. البته این مواد دارای معایبی نیز هستند، استحکام

مکانیکی ضعیفی دارند و گاهی اوقات پایداری شیمیایی و فیزیکی ندارند. از همه مهم‌تر این مواد در محدوده فروسرخ جذب بالایی دارند که همین امر منجر می‌شود تا برای کاربردهای نوری در این ناحیه مناسب نباشند. امروزه می‌توان



از مواد شفاف جدیدی استفاده کرد که ویژگی‌های اصلاح شده داشته باشند [۱-۳]. از جمله مواد جدید مورد استفاده سرامیک‌های نوری پلی کریستال هستند. این سرامیک‌ها مزیت‌های مختلفی نسبت به تک بلورها دارند، مانند مقرون به صرفه بودن، قابلیت تولید در مقیاس بزرگ، امکان کنترل شکل و ویژگی‌های بهتر مکانیکی. اما در مقابل، نسبت به تک بلورها، مکان‌های متنوع برای پراش نور، شامل حفرات باقی‌مانده در دانه‌ها، مرز دانه‌ها و فازهای ثانویه دارند و امکان وجود پدیده شکست در آن‌ها جود دارد [۴]. ایتریم آلومینیوم گارنت (YAG) جزو مواد شفاف گروه گارنت و یکی از سه فاز حالت جامد ایتريا - آلومینا است، به‌صورتی که دو فاز دیگر ایتریم آلومینیوم مونوکلینیک (YAM) و ایتریم آلومینیوم پروسکسپلیت (YAP) هستند. YAG ساختار مکعبی داشته و سیستم بلوری متقارن دارد [۳].

در شکل‌دهی سرامیک‌ها (نوری و غیرنوری) و در روش‌های مبتنی بر پودر، اصول خاصی از جمله توزیع اندازه ذرات، میزان آگلومراسیون پودرها، میزان روانروی و ... در انتخاب ماده اولیه وجود دارد. بعد از انتخاب صحیح پودر اولیه انتخاب روش مناسب برای شکل‌دهی بسیار اهمیت دارد. شکل‌دهی باید به گونه‌ای باشد که بتوان به قطعه‌ای با توزیع یکنواخت تخلخل و همچنین به حداکثر دانسیته خام دست یافت. هر چه توزیع تخلخل‌ها یکنواخت‌تر باشد ریزساختار نهایی یکنواخت‌تر می‌شود که خود عاملی برای بالا بردن شفافیت است. کلید به‌دست آوردن ساختار زیر میکرونی در انتخاب فرآیند است، تا از هرگونه کلوخه شدن جلوگیری کند، در واقع پارامتری که باید در تمام فرآیند بهینه شود، جلوگیری از کلوخه شدن پودر و ایجاد تخلخل (بین کلوخه‌ها) است [۵]. از آنجایی که

پودرهای نانو با اندازه کمتر ۱۰۰ nm تمایل به کلوخه شدن دارند، هموژن‌تر شدن قطعه سرامیکی در اندازه ذرات بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ nm بهتر اتفاق می‌افتد [۶،۷].

نور هنگام عبور از یک ماده برهم‌کنشی به‌صورت ترکیبی از بازتاب، عبور، پراکندگی و یا جذب دارد. این برهم‌کنش‌ها به طول موج نور تابشی و ماهیت ماده وابسته است [۸]. عوامل تاثیرگذار بر میزان عبور ماده نیز جذب، بازتابش نور، شکست نور، تابش، پراکندگی و تداخل رنگی را است. همچنین از جمله مهم‌ترین مکانیزم‌های ایجاد رنگ در بدنه‌های سرامیکی، نقص مراکز رنگ و ناخالصی‌های موجود در قطعه نهایی است [۹،۱۰]. مطالعات در مورد تفجوشی سرامیک‌های شفاف، عمدتاً بر حذف حفره‌ها و اجتناب از ایجاد فاز ثانویه تمرکز می‌کند، زیرا به شدت بر انتقال نور تاثیر گذارند. با این وجود، نقص‌های نوری دیگر مانند مراکز رنگ، هنگامی که نقص‌های پراکندگی نور از بین می‌روند، قابل اهمیت می‌شوند [۱۱-۱۳]. در سرامیک‌ها نقص‌های نقطه‌ای مختلف (تک یا خوشه‌ای) مانند مراکز رنگ می‌توانند به‌عنوان جای خالی اکسیژن فعال (VO) حاوی یک، دو یا سه الکترون به دام افتاده، به‌ترتیب به نام‌های F^- ، F ، F^+ باشند. جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده در سرامیک‌ها به‌علت شرایط تفجوشی تحت خلا، می‌توانند موجب ایجاد رنگ‌های مختلف شوند [۱]. وجود ناخالصی در مواد اولیه موجب تحت تاثیر قرار گرفتن پدیده‌ی جذب و در نتیجه تغییر رنگ قطعه نهایی می‌شود. جذب پارازیتی توسط ناخالصی‌های موجود در سرامیک‌های پلی‌بلور شفاف می‌تواند به‌طور قابل توجهی عملکرد آن‌ها را مختل کند. ناخالصی‌ها باعث ایجاد ترازهای میانی و تغییر در میزان گاف انرژی مابین تراز ظرفیت و تراز رسانش خواهد



شد. هر چه باند گپ بزرگتر باشد تاثیر ناخالصی روی نمونه کمتر خواهد بود. بیشترین جاذب‌های جذب کننده پارازیتی که قادر به انتقال در ناحیه مرئی هستند، در سرامیک‌ها با آنالیزهای مختلفی از جمله آنالیز UV-Vis و فوتولومینسانس قابل شناسی هستند [۱، ۱۴]. افزودن تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS)، باعث بهبود تفجوشی سرامیک‌های یگ می‌شود و برای به‌دست آوردن سرامیک‌های یگ با شفافیت بالا غیرقابل صرف‌نظر است [۱۵]. اگر افزودن TEOS کمتر از ۰/۰۵ یا بیشتر از ۳ درصد وزنی باشد سرامیک‌های تفجوشی شده مات خواهند شد. در سرامیک YAG با ۰/۰۵ درصد وزنی TEOS، رشد دانه غیر نرمال اتفاق می‌افتد و حفره‌ها در داخل دانه‌ها به دام می‌افتند. اگر این اتفاق بیافتد، فرآیند تفجوشی تقریباً متوقف می‌شود. اگر افزودن TEOS بیش از ۳wt% باشد مقادیر زیادی فاز مذاب ایجاد می‌شود که برخی تخلخل‌های باقی‌مانده در مرز دانه‌ها برجای می‌مانند که برای شفافیت سرامیک‌های یگ مضر است. در نمونه‌هایی با ۰/۵ درصد وزنی TEOS، حفره‌ها به‌طور کامل حذف می‌شوند و سرامیک‌هایی شفاف با ریزساختار یکنواخت به دست می‌آید [۱۵-۱۷]. Ce^{+3} و Y^{+2} در ساختار سرامیک یگ موجب جذب پارازیتی و تحت تاثیر قرار دادن رنگ قطعه می‌شوند.

شد. هر چه باند گپ بزرگتر باشد تاثیر ناخالصی روی نمونه کمتر خواهد بود. بیشترین جاذب‌های جذب کننده پارازیتی که قادر به انتقال در ناحیه مرئی هستند، در سرامیک‌ها با آنالیزهای مختلفی از جمله آنالیز UV-Vis و فوتولومینسانس قابل شناسی هستند [۱، ۱۴]. افزودن تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS)، باعث بهبود تفجوشی سرامیک‌های یگ می‌شود و برای به‌دست آوردن سرامیک‌های یگ با شفافیت بالا غیرقابل صرف‌نظر است [۱۵]. اگر افزودن TEOS کمتر از ۰/۰۵ یا بیشتر از ۳ درصد وزنی باشد سرامیک‌های تفجوشی شده مات خواهند شد. در سرامیک YAG با ۰/۰۵ درصد وزنی TEOS، رشد دانه غیر نرمال اتفاق می‌افتد و حفره‌ها در داخل دانه‌ها به دام می‌افتند. اگر این اتفاق بیافتد، فرآیند تفجوشی تقریباً متوقف می‌شود. اگر افزودن TEOS بیش از ۳wt% باشد مقادیر زیادی فاز مذاب ایجاد می‌شود که برخی تخلخل‌های باقی‌مانده در مرز دانه‌ها برجای می‌مانند که برای شفافیت سرامیک‌های یگ مضر است. در نمونه‌هایی با ۰/۵ درصد وزنی TEOS، حفره‌ها به‌طور کامل حذف می‌شوند و سرامیک‌هایی شفاف با ریزساختار یکنواخت به دست می‌آید [۱۵-۱۷]. Ce^{+3} و Y^{+2} در ساختار سرامیک یگ موجب جذب پارازیتی و تحت تاثیر قرار دادن رنگ قطعه می‌شوند.

Ce^{+3} به‌عنوان ناخالصی در پودر اولیه در طیف عبوری قطعه در طول موج ۴۶۵nm موجب جذب شده و ایجاد رنگ زرد در قطعه یگ شفاف می‌کند. همچنین Y^{+2} نیز در ۴۹۰nm موجب ایجاد پیک جذبی شده و به‌عنوان نقص ذاتی شبکه یگ شناخته می‌شود. Y^{+2} به‌دلیل شرایط تفجوشی تحت خلا و خارج شدن آنیون‌ها از ساختار ایجاد شده و در ساختار یگ ایجاد رنگ مایل به قرمز می‌کند. همچنین Ti^{+3} و Ce^{+6}

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش از پودر آلومینای نانویی (Al_2O_3) تهیه شده از شرکت Us- nano و از ایتريای (Y_2O_3) تهیه شده از شرکت Mrek milipore استفاده شد. کمک تفجوش تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS) از شرکت Merk milipore و همچنین دولاپیکس CE64 به‌کاربرده شده به‌عنوان پراکنده‌ساز، از شرکت Zschimme&Schward تهیه شد. ساخت دوغاب با پودرهای نانویی آلومینا و ایتريای کلوخه‌زدایی دوغاب به‌وسیله آسیاب سیاره‌ای شرکت امین آسیا فناوری پارس صورت گرفت. برای ساخت دوغاب ۷۵ درصد وزنی بارجامد، ابتدا پودرهای اولیه آلومینا و ایتريای به‌ترتیب با میزان ۴۳ و ۵۷ درصد وزنی توزین شده و با توجه به بار جامد ۷۵ درصد وزنی، میزان آب اندازگیری شد. از دولاپیکس CE64 ۱/۵ درصد وزنی و تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS) ۰/۵ درصد وزنی استفاده شد. ابتدا میزان آب اندازگیری شده درون ظرف آلومینایی آسیاب سیاره‌ای ریخته



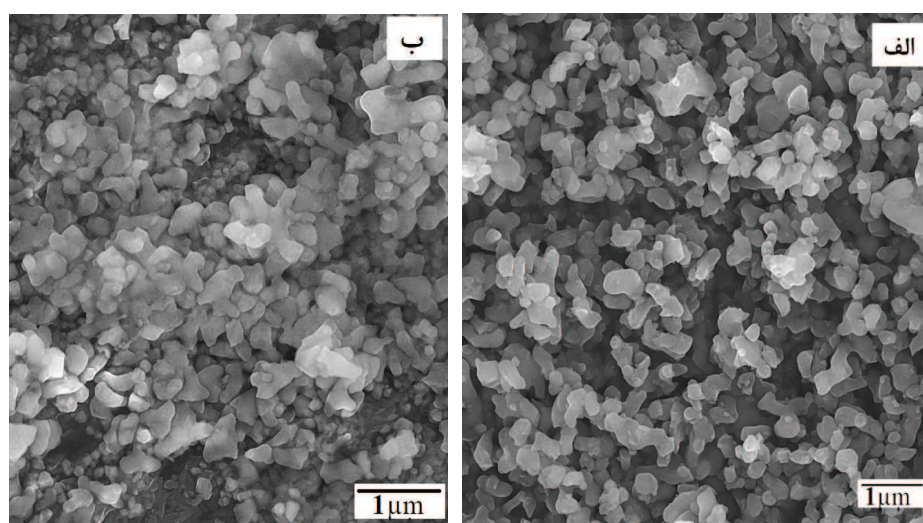
گرفت. از آزمون‌های SEM با دستگاه مدل JEOL6710 و EDX برای بررسی ریزساختار بدنه‌های نهایی استفاده شد. همچنین برای بررسی ناخالصی‌های موجود در پودرهای اولیه آزمون ICP با دستگاه ICP-OES مدل OES-۷۳۰ نیز به‌منظور بررسی‌های تکمیلی استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی و مشخصه‌یابی آلومینا و ایتریای مورد استفاده

به‌منظور بررسی مورفولوژی پودرهای آلومینا و ایتریای اولیه، تصاویر FESEM این ترکیبات ثبت و بررسی شد. شکل ۱-الف نشان‌دهنده‌ی ذرات پودر آلومینا است. ذرات آلومینای استفاده شده به‌طور میانگین دارای اندازه کمتر از ۲۰۰nm بوده و تقریباً همگن هستند. همچنین مورفولوژی پودر آلومینا به صورت گوشه‌دار می‌باشد. شکل ۱-ب نیز نشان‌دهنده‌ی ذرات پودر ایتریا است. تصویر ۱-ب نشان می‌دهد که ذرات پودر ایتریا دارای ابعادی در حدود ۱۵۰nm بوده و به صورت گوشه دار می‌باشند.

شد و دولایکس نیز به آن اضافه گردید. نسبت وزنی گلوله به پودر در این فرآیند ۵ به ۱ می‌باشد. از گلوله‌های آلومینایی به قطر ۱cm استفاده شد. سپس ظرف آسیاب سیاره‌ای درون دستگاه با سرعت ۱۹۶ تا ۲۰۴ دور بر دقیقه قرار گرفت. بعد از ۲۰ دقیقه میزان کمک تفجوش اندازگیری شده اضافه شد. در ادامه ظرف آسیاب سیاره‌ای به مدت ۱۵ ساعت و ۲۰ دقیقه درون دستگاه قرار گرفت. سوسپانسیون به‌دست آمده بر روی یک لوح آلومینایی متخلخل ریخته‌گری شد. قرص‌های تشکیل شده بعد از ۳ روز از قالب خارج گردید و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C در آون خشک شد. تفجوشی بدنه‌ها به‌منظور تشکیل فاز YAG به مدت ۱۲ ساعت در خلاء 10^{-5} torr در دمای 1720°C انجام شد. بدنه‌های نهایی تفجوشی شده در دو مرحله در دمای 1200°C به مدت زمان ۴ ساعت و 1300°C به مدت زمان ۵ ساعت با نرخ 10°C درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت جو هوا آئیل شدند. به‌منظور بررسی خواص نوری، آزمون‌های مشخصه‌یابی مانند PL مدل Shimadzu FT-IR، shimadzu RF 5301 PC مدل Shimadzu و همچنین UV-Vis مدل Jasco, V-670 انجام



شکل ۱- ریزساختار پودر اولیه، (الف) آلومینا، (ب) ایتریا.



میزان ناخالصی‌های موجود در پودر اولیه توسط آنالیز ICP اندازه‌گیری شد. آنالیز ICP نشان می‌دهد میزان آهن در پودر آلومینا و ایتریا به ترتیب ۲۱۹ و ۱۲۱ ppm است و میزان کلسیم در پودرهای آلومینا و ایتریای اولیه بالای ۱۰۰ ppm است. همچنین میزان ناخالصی Ce در ایتریا ۱۲۴ ppm است. این ناخالصی‌ها ممکن است در خواص نوری قطعه نهایی تاثیرگذار باشند.

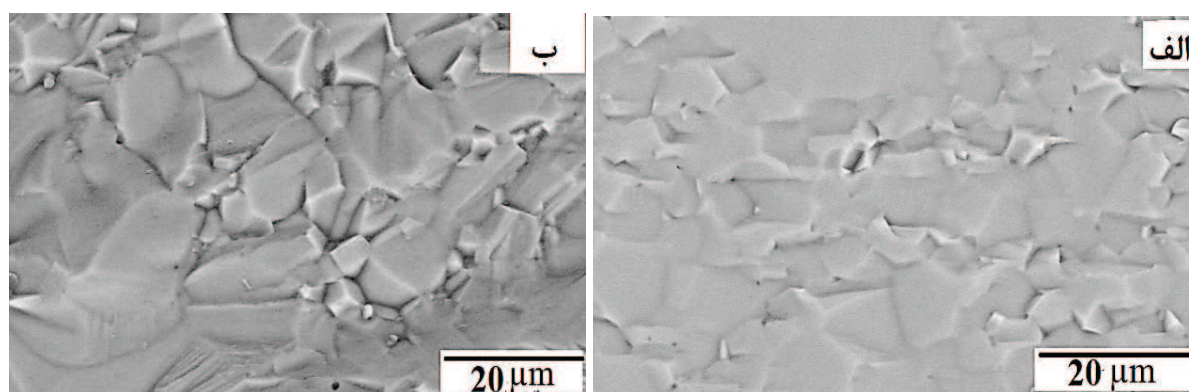
جدول ۱- ناخالصی‌های پودر اولیه

نوع پودر	Ca (ppm)	Sc (ppm)	Co (ppm)	Ce (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)
آلومینا	۳۹۲	<۰/۵	<۱	۷	۷	۲۱۹
ایتریا	۱۲۱	<۱	<۱	۱۲۴	۳	۱۲۱

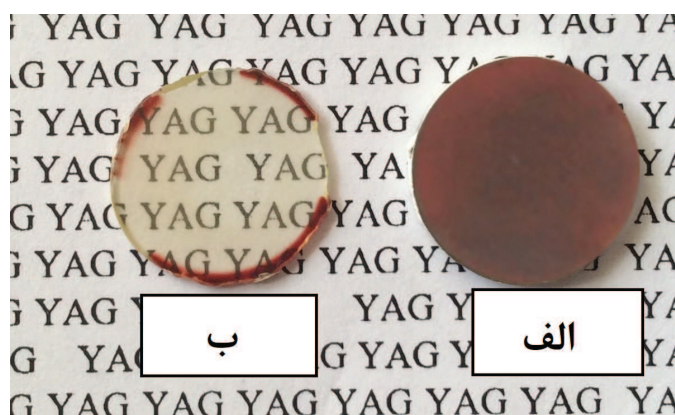
۳-۲- بررسی اثر فرآیند آنیل بر ریز ساختار و خواص قطعه یگ

در ابتدا قطعه خام تهیه شده، به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۷۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تفجوشی شد. سپس به منظور بررسی تاثیر فرآیند آنیل قطعه یگ تفجوشی شده در دو

مرحله در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۴ ساعت و ۱۳۰۰°C به مدت ۵ ساعت تحت دمای کوره قرار گرفت. شکل ۳ نشان‌دهنده‌ی تصاویر قطعه یگ قبل و بعد از فرآیند آنیل است. همچنین به منظور بررسی ریزساختار قطعه یگ قبل و بعد از فرآیند آنیل، تصاویر SEM از ریزساختار بدنه‌های تهیه شده، گرفته شد. تصویر SEM شکل ۲-الف نشان‌دهنده‌ی ریزساختار قطعه تفجوشی شده است. تصویر SEM شکل ۲-ب نشان‌دهنده‌ی ریزساختار همان قطعه بعد از فرآیند آنیل است. با توجه به تصویر شکل ۲-الف قطعه یگ قبل از فرآیند آنیل فاقد فاز ثانویه بوده و دارای حفرات بسیار ریزی در ریزساختار است. همچنین با توجه به شکل ۲-ب قطعه بعد از آنیل نیز فاقد فاز ثانویه است ولی به دلیل قرار گرفتن تحت دمای کوره، حفرات بزرگتر شده‌اند. با توجه به شکل ۳-الف قطعه یگ تفجوشی شده دارای رنگی متمایل به قرمز است. ولی در تصویر ۳-ب، قطعه بعد از قرار گرفتن تحت فرآیند آنیل به رنگی متمایل به زرد شفاف تغییر یافت.



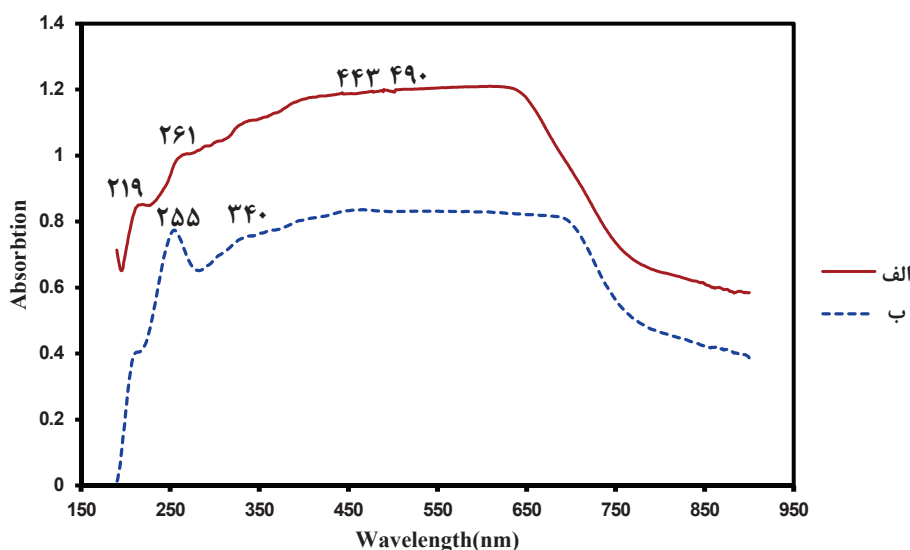
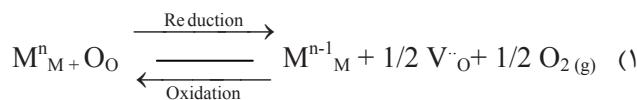
شکل ۲- تصاویر SEM از سطح شکست قطعه یگ شفاف، الف) قبل از آنیل ب) بعد از فرآیند آنی



شکل ۳- تصاویر قطعه یگ شفاف الف) قبل از آنیل ب) بعد از آنیل

در 490 nm دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به شکل‌گیری ناخالصی ذاتی Y^{+2} در سرامیک یگ باشد. در تفجوشی تحت خلا به دلیل خارج شدن آنیون‌ها (اکسیژن‌ها) یکسری جاهای خالی اکسیژن به وجود می‌آید که بار شبکه یگ را مثبت می‌کند. بنابراین Y^{3+} در ساختار یگ تحت تفجوشی خلاء به Y^{2+} تبدیل شده و رنگ سرامیک را به قرمز تغییر خواهد داد [۱۸]. با توجه به جدول ۱ پودر ایتریا و آلومینا به ترتیب حاوی ۱۲۱ و 219 ppm ناخالصی آهن هستند. وجود ناخالصی آهن بر جذب و خواص نوری قطعه تأثیرگذار است. طبق معادله ۱، در طول تفجوشی تحت اتمسفر خلاء، جای خالی اکسیژن V_{2O} ایجاد شده و یون‌های ناخالصی، مانند Fe^{+3} برای جبران بار جای خالی اکسیژن ایجاد شده احیا می‌یابند. بعد از فرآیند آنیل و پرشدن جاهای خالی آنیونی، Fe^{+2} به Fe^{+3} تغییر پیدا می‌کند. بنابراین پیک جذبی 255 nm در نمودار قطعه بعد از آنیل مربوط به ناخالصی Fe^{+3} است [۲۱]. هم‌چنین پیک جذبی 340 nm در نمودار قطعه بعد از آنیل می‌تواند مربوط به نقص F^- (جای خالی آنیونی) با احتمال قرارگیری سه الکترون) باشد [۲۲]. پس نقص‌های به وجود آمده در حین فرآیند تفجوشی بعد از آنیل به‌طور کامل از بین نروهند رفت.

در ادامه برای بررسی عواملی که در سرامیک شفاف یگ باعث جذب می‌شوند، آنالیز UV-Vis انجام شد. شکل ۴-الف مربوط به طیف جذبی قطعه قبل از آنیل و طیف جذبی ۴-ب مربوط به همان قطعه بعد از آنیل است. با قرار گرفتن قطعه خام ریخته‌گری شده در کوره تحت خلا حین فرآیند تفجوشی، جاهای خالی اکسیژن ایجاد می‌شوند [۱۸]. شکل ۴ نشان‌دهنده پیک‌های جذبی مربوط به نقص‌های ایجاد شده در شبکه یگ است. با توجه به نمودار شکل ۴ مشاهده می‌شود که YAG قبل از فرآیند آنیل، به طور کلی دارای جذب بیشتری نسبت به بعد از آنیل است. همان‌طور که در نمودار الف نشان داده شده است، قطعه قبل از آنیل از طول موج 400 تا حدود 600 دارای بیشترین جذب است. پیک جذبی 261 nm در نمودار قطعه قبل از آنیل مربوط به نقص F^+ (جای خالی آنیونی با احتمال قرارگیری یک الکترون) است [۱۹]. هم‌چنین تتراتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به کار برده شده به عنوان کمک تفجوش، موجب شکل‌گیری نقص FA (جاهای خالی اکسیژن که الکترون‌ها درون آن‌ها قرار گرفته و تثبیت آن‌ها توسط ناخالصی کاتیونی) می‌شود، که در طول موج 443 در قطعه قبل از آنیل باعث جذب شده است [۲۰]. در طیف جذبی نمودار قطعه قبل از آنیل یک پیک جذبی کوچک

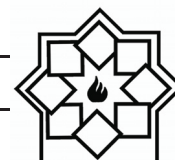


شکل ۴- طیف جذبی قطعات سرامیک یگ، الف) قبل از آنیل ب) بعد از فرآیند آنیل

تفجوشی باشند که بعد از آنیل از بین رفته‌اند. همان‌طور که مشخص است بعضی از نقص‌های مراکز رنگ در قطعه قبل از آنیل وجود دارند و هم‌چنان بعد از آنیل از بین نخواهند رفت.

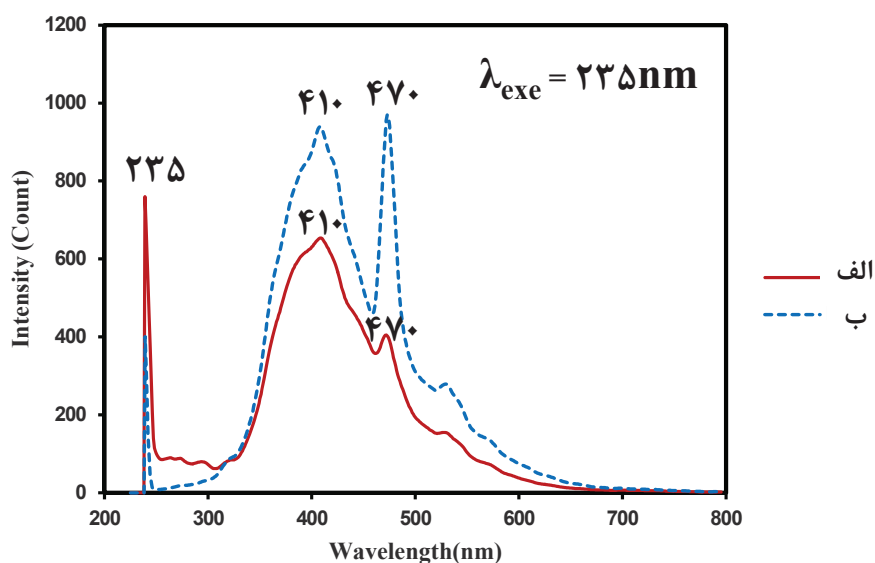
به‌منظور بررسی تاثیر فرآیند آنیل بر ساختار بلوری قطعه یگ شفاف ساخته شده از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شد. با توجه به شکل ۶ نمودار الف مربوط به قطعه یگ قبل از فرآیند آنیل و نمودار ب مربوط به همان قطعه بعد از آنیل است. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس، نمودار قطعه بعد از آنیل مطابق با الگوی استاندارد یگ شفاف است. ولی نمودار قطعه قبل از آنیل نسبت به نمودار بعد از آنیل، به میزان ۰/۱۵ جابجایی پیک دارد. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته در قسمت‌های قبل، حین فرآیند تفجوشی تحت خلاء، جاهای خالی آنیونی به‌وجود می‌آید که بعد از

به‌منظور بررسی بیشتر نقص‌های ایجاد شده در ریز ساختار قطعه نهایی، آنالیز فوتولومینسانس گرفته شد. در این قسمت طول موج ۲۳۵nm به‌عنوان طول موج تحریک برای برانگیختگی الکترون‌ها از حالت پایه به حالت برانگیخته انتخاب شد. با توجه به شکل ۵ پیک‌های ۲۳۵ و ۴۷۰nm را می‌توان به‌ترتیب به هارمونیک مرتبه اول و دوم نسبت داد. پیک نشری ۴۱۰nm در نمودار الف و ب مربوط به نقص F^+ (جای خالی آنیونی با یک الکترون جایگزیده) است [۲۳، ۱۹، ۲۴]. هم‌چنین پیک نشری در طول موج ۳۰۰nm مربوط به نقص‌های ناشناخته درون ساختار سرامیک یگ است [۲۵]. در محدوده طول موج‌های ۲۰۰ تا ۳۰۰nm پیک‌هایی در قطعه قبل از آنیل حضور دارند که این پیک‌ها بعد از آنیل حذف شده‌اند. این پیک‌ها می‌توانند مربوط به نقص‌های ایجاد شده حین فرآیند

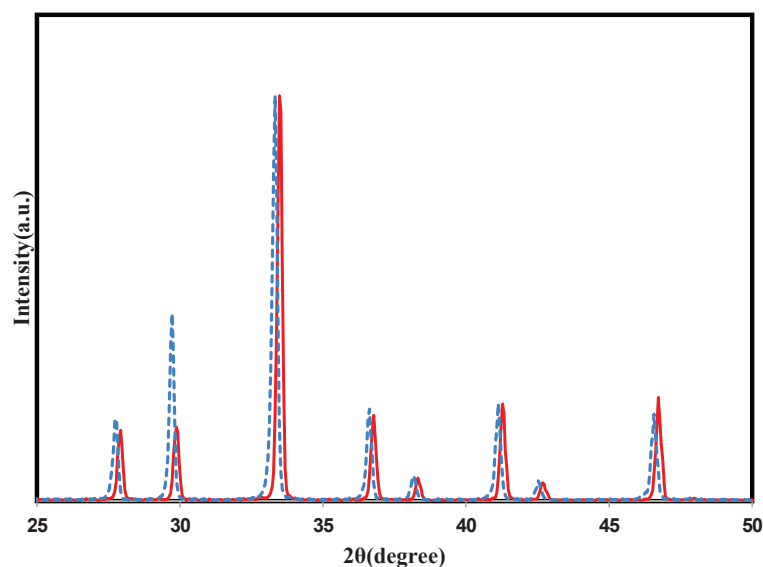


به دلیل استحکام کم پیوند Y-O به وجود می‌آید [۲۶]. با خروج اکسیژن از ساختار ثابت شبکه تغییر کرده و شبکه دچار کرنش شدید می‌گردد. کرنش‌های شبکه نیز در پراکنش اشعه ایکس سبب جابجایی پیک خواهد شد [۲۷، ۲۸]

فرآیند آنیل به میزانی این جاهای خالی پر می‌شوند [۲]. دلیل این میزان جابجایی پیک در الگوی پراش پرتو ایکس در قطعه قبل از آنیل، مربوط به نقص‌های به وجود آمده حین فرآیند تفجوشی در این قطعه است. این نقص‌ها شامل جای خالی اکسیژن است که در شرایط تفجوشی خلاء و



شکل ۵- طیف نشری فوتولومینسانس قطعه یگ با طول موج تحریک ۲۳۵nm، الف) قبل از آنیل، ب) بعد از آنیل

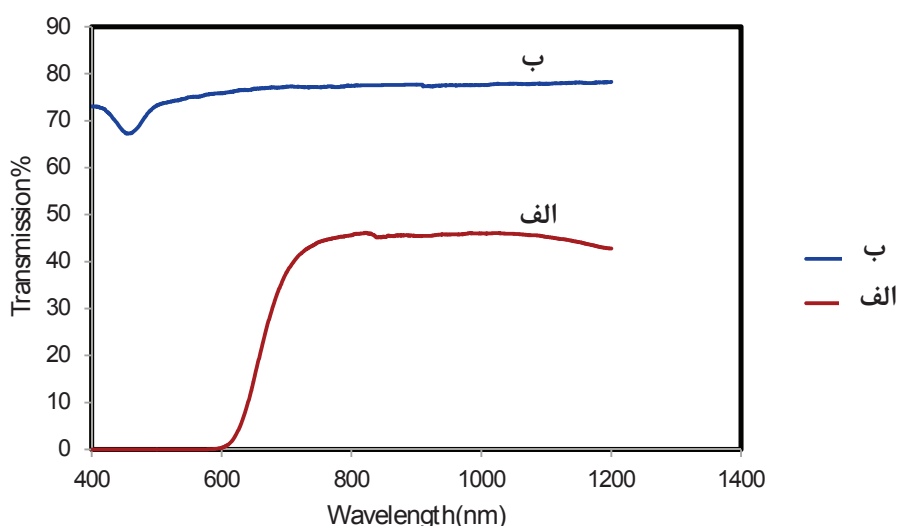


شکل ۶- نمودار پراش پرتو ایکس قطعه یگ، الف) قبل از آنیل، ب) بعد از آنیل



همچنین به منظور بررسی تاثیر فرآیند آنیل بر میزان عبور قطعه یگ شفاف، نمودار عبور بر حسب طول موج، برای این قطعه قبل و بعد از آنیل در شکل ۷ رسم شد. با توجه به نمودار ۷- الف عبور قطعه قبل از آنیل در طول موجهای ۴۰۰ تا ۶۰۰ nm صفر بوده و از ۶۰۰ nm تا ناحیه مادون قرمز نزدیک عبور قطعه تا ۴۳٪ افزایش می یابد. میزان عبور قطعه بعد از آنیل در شکل ۷- ب در ناحیه مرئی حدود ۷۰٪ بوده و در ناحیه مادون قرمز نزدیک حدود ۸۰٪ است. طبق بررسی های صورت گرفته عوامل مختلفی مانند ناخالصی های موجود در پودر اولیه در قطعه شفاف باعث افت

عبور می شوند. میزان عبور قطعه یگ شفاف در ۴۵۲ nm به حدود ۶۷٪ دچار افت شده است. مطابق جدول ۱ پودر ایتريا حاوی ۱۲۴ ppm ناخالصی سرب (Ce^{+3}) است. این افت عبور در ۴۵۲ nm در نمودار قطعه بعد از آنیل را می توان به وجود این ناخالصی نسبت داد [۱۸]. با توجه به تصویر ۳- ب قطعه آنیل شده به دلیل وجود ناخالصی سرب، به رنگ شفاف مایل به زرد است. پس با توجه به بررسی های صورت گرفته، عبور قطعه قبل از آنیل به دلیل نقص های ایجاد شده در حین فرآیند تفجوشی، در تمام نواحی کمتر از قطعه آنیل شده است.



شکل ۷- عبور قطعه یگ شفاف در ناحیه مرئی و مادون قرمز نزدیک، الف) قبل از آنیل، ب) بعد از آنیل.

۴- نتیجه گیری

سرامیک ایتريم آلومینیوم گارنت ($Y_3Al_5O_{12}$) با روش تفجوشی تحت خلا با مقدار مشخصی TEOS به عنوان کمک تفجوش تهیه شد. با توجه به تصاویر SEM قطعه یگ قبل از فرآیند آنیل فاقد فاز ثانویه بوده و دارای حفرات بسیار ریزی در ریزساختار است قطعه بعد از آنیل هم چنان

فاقد فاز ثانویه است ولی حفرات، به دلیل قرار گرفتن تحت دمای کوره بزرگتر شده اند. قطعه یگ قبل از آنیل دارای رنگی متمایل به قرمز و رنگ قطعه بعد از آنیل به رنگی متمایل به زرد تغییر یافت. در طیف UV-Vis کل نمودار قطعه قبل از آنیل دارای جذب بیشتر و بالاتر از نمودار بعد از آنیل قرار گرفت. طیف جذبی قطعه قبل از آنیل، از طول



ساختار نیز سبب برهم زدن ساختار شبکه و ایجاد جذب در برخی از طول موج‌ها می‌شود.

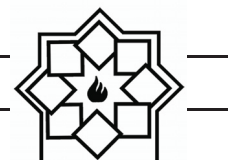
مراجع

- [1] Krell, J. Klimke, T. Hutzler, "Transparent compact ceramics: inherent physical issues", Optical Materials, Vol. 31, p.p1144-1150, 2009.
- [2] D. W. Richerson, "Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design", CRC press, 2005.
- [3] B. C. Smith, "Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy", CRC press, 2011.
- [4] S. Wang, J. Zhang, D. Luo, F. Gu, D. Tang, Z. Dong, G.E. Tan, W. Que, T. Zhang, S. Li, "Transparent ceramics: processing, materials and applications", Progress in Solid State Chemistry, Vol. 41, pp.20-54, 2013.
- [5] H. Ferkel, R. Hellmig, "Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour", Nanostructured Materials, Vol. 11, pp.617-622, 1999.
- [6] A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler, "Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications", Journal of the European Ceramic Society, Vol.

موج ۴۰۰ تا حدود ۶۰۰ دارای بیشترین جذب است. پیک جذبی 261nm در قطعه قبل از آنیل مربوط به نقص F^+ (جای خالی آنیونی با احتمال قرارگیری یک الکترون) است. همچنین تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS) به کار برده شده به عنوان کمک تفجوش موجب شکل‌گیری نقص F_A (جاهای خالی اکسیژن که الکترون‌ها درون آن‌ها قرار گرفته و تثبیت آن‌ها توسط ناخالصی کاتیونی) می‌شود، که در طول موج 443nm در نمونه قبل از آنیل باعث جذب شده است. در طیف جذبی قبل از آنیل، یک پیک جذبی کوچکی در 490nm دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به شکل‌گیری ناخالصی ذاتی Y^{+2} در سرامیک یگ و دلیل ایجاد رنگ قرمز باشد. همچنین پیک جذبی 255nm در قطعه بعد از آنیل مربوط به ناخالصی Fe^{+3} است. در نمودار عبور بر حسب طول موج، افت عبور در 452nm مربوط به ناخالصی سریوم (Ce^{+3}) است. در آنالیز فوتولومینسانس پیک نشری 410nm در قطعه بعد از آنیل مربوط به نقص F^+ (جای خالی آنیونی با یک الکترون جایگزیده) است. همچنین پیک نشری در طول موج 300nm مربوط به نقص‌های ناشناخته درون ساختار سرامیک یگ است. در محدوده ۲۰۰ تا 300nm پیک‌هایی در قطعه قبل از آنیل حضور دارند که این پیک‌ها بعد از آنیل حذف شده‌اند. این پیک‌ها می‌توانند مربوط به جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده در ساختار باشند. همچنین آنالیز پراش پرتو ایکس نیز نشان داد که قطعه یگ قبل از آنیل نسبت به همان قطعه بعد از آنیل دارای جابه جایی پیک است. در نتیجه مهم‌ترین عامل در کاهش خواص نوری، وجود نقص‌های در ساختار می‌باشد که سبب پراکنش نور شده‌اند. جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده در



- [14] R. Apetz, M. P. Van Bruggen, "Transparent alumina: a light - scattering model", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 86, pp. 480-486, 2003.
- [15] L. Wen, X. Sun, Z. Xiu, S. Chen, C.-T. Tsai, "Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of transparent YAG ceramics", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, pp. 2681-2688, 2004.
- [16] Y. Li, S. Zhou, H. Lin, X. Hou, W. Li, H. Teng, T. Jia, "Fabrication of Nd: YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 502, pp. 225-230, 2010.
- [17] Y. HUANG, D. JIANG, J. ZHANG, L. Qingling, Z. HUANG, "Sintering of transparent Nd: YAG ceramics in oxygen atmosphere", Journal of Rare Earths, Vol. 31, pp. 153-157, 2013.
- [18] A. Goldstein, A. I. Shames, A. J. Stevenson, Z. Cohen, M. Vulfson, "Parasitic Light Absorption Processes in Transparent Polycrystalline $MgAl_2O_4$ and YAG", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 96, pp. 3523-3529, 2013.
- [19] M. Springis, A. Pujats, J. Valbis, "Polarization of luminescence of colour centres in YAG crystals", Journal of
- 29, pp. 275-281, 2009.
- [7] A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M. Nebelung, "Processing of high - density submicrometer Al_2O_3 for new applications", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 86, pp. 546-553, 2003.
- [8] D. Hahn, "Light Scattering theory. Department of Mechanical and Aerospace Engineering", University of Florida, 2004.
- [9] A. Ikesue, Y. L. Aung, "Ceramic laser materials", Nature photonics, Vol. 2, pp. 721-727, 2008.
- [۱۰] چ. کیتل، "مقدمه‌های بر فیزیک حالت جامد"، انتشارات دانش نگار، ۱۳۹۰.
- [11] J. Peelen, R. Metselaar, "Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina", Journal of Applied Physics, Vol. 45, pp. 216-220, 1974.
- [12] M. K. Ashurov, A. Rakov, R. Erzin, "Luminescence of defect centers in yttrium-aluminum garnet crystals", Solid state communications, Vol. 120, pp. 491-494, 2001.
- [13] K. S. Bagdasarov, L. Pasternak, B. Sevast'yanov, "Radiation color centers in $Y_3Al_5O_{12}: Cr^{3+}$ tals", Soviet Journal of Quantum Electronics, Vol. 7, pp. 965, 1977.



- Materials Science and Engineering, 2010
IOP Publishing, pp. 012060, 2010.
- [26] M. M. Kuklja, "Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 12, pp. 2953, 2000.
- [27] B. D. Cullity, S. R. Stock, "Elements of X-ray Diffraction", Pearson Education, 2014.
- [28] A. K. Singh, "Advanced x-ray techniques in research and industry", IOS Press, 2005.
- Physics: Condensed Matter, Vol. 3, pp. 5457, 1991.
- [20] R. Gaume, Y. He, A. Markosyan, R. Byer, "Effect of Si-induced defects on 1 μm absorption losses in laser-grade YAG ceramics", Journal of Applied Physics, Vol. 111, pp. 093104, 2012.
- [21] A. J. Stevenson, B. C. Bittel, C. G. Leh, X. Li, E. C. Dickey, P. M. Lenahan, G. L. Messing, "Color center formation in vacuum sintered $\text{Nd}_3\text{xY}_3-3\text{xAl}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics", Applied Physics Letters, Vol. 98, pp. 051906, 2011.
- [22] C. R. Varney, F. A. Selim, "Color centers in YAG, AIMS Materials Science", Vol. 2, pp. 560-572, 2015.
- [23] M. Springis, A. Pujats, J. Valbis, "Polarization of luminescence of colour centres in YAG crystals", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 3, pp. 5457, 1991.
- [24] Y. V. Zorenko, A. Voloshinovskii, I. Konstankevych, "Luminescence of F^+ and F centers in YAlO_3 ", Optics and spectroscopy, Vol. 96, pp. 532-537, 2004.
- [25] Y. Zorenko, T. Zorenko, T. Voznyak, A. Mandowski, Q. Xia, M. Batentschuk, J. Friedrich, "Luminescence of F^+ and F centers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ oxide compounds", in: IOP Conference Series: