

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مقایسه و بررسی تأثیر اکسید سربوم و سولفات سربوم بر رفتار نوری شیشه و شیشه سرامیک یاگ

آیدا فایغینی^{۱*}

۱- دانشیار، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران.
a.faeghinia@merc.ac.ir*

مقاله پژوهشی

چکیده

در این مقاله جهت تهیه شیشه و شیشه سرامیک یاگ سیلیکاتی به روش ذوب از دو نمک سولفات سربوم و اکسید سربوم استفاده شد. طبق نتایج آنالیز نورتایی در هر دو شیشه، طیف نشر در بازه ۴۶۰ و ۴۲۰ نانومتر مربوط به یون سربوم با تهییج ۲۴۰ نانومتر وجود داشتند. نشان داده شد که با عملیات حرارتی، کریستال گارنت (در نمونه سولفات دار) کمتر از نمونه حاوی اکسید سربوم تشکیل شد. نشر ایجاد شده در هر دو شیشه سرامیک توسط فازهای سیلیکاتی با تهییج توسط ۲۴۰ نانومتر در بازه طول موج ۴۶۰ نانومتر به دست آمد. همچنین، طول موج های ۵۳۴ و ۶۶۰ نانومتر با تهییج توسط طول موج ۳۴۰ نانومتری به دست آمدند. عملیات حرارتی با سه روش جداگانه بر روی نمونه ها در کوره تیوبی انجام شد که شامل اتمسفر اکسیدی در یک مرحله، سینترینگ پودر با SPS و به صورت دو مرحله ای در اتمسفر هیدروژنی انجام شد. طبق نتایج XRD مدت زمان عملیات حرارتی ۲۴ ساعت و دمای ۱۰۶۰ درجه سانتی گراد بر ورود سربوم به داخل ساختار گارنت تأثیر می گذارد. در نهایت با مقایسه نتایج اسپکتروسکوپی نوری، پاسخ نوری نمونه شیشه سرامیک گارنتی سنتز شده در اتمسفر هیدروژن، در طول موج ۴۰۰ نانومتر ایجاد می شود. بدین ترتیب ادعا می شود این مواد گارنتی در صنعت LED می تواند مورد استفاده واقع شوند.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۱۸

پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۲۳

کلید واژگان:

یاگ

شیشه سرامیک

نورتایی،

شیشه

سربوم.

Comparing and Investigating on the Effect of Cerium Oxide and Cerium Sulfate on the Optical Behavior of YAG Glass and Ceramic Glass

Aida Faeghinia^{1*}

1- Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Meshkindasht, Alborz, Iran.

* a.faeghinia@merc.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

YAG

Glass-Ceramic

Luminescence

Glass

Cerium.

Abstract

In this study, for preparation of the YAG silicate glass and glass-ceramic by melting method the cerium sulfate and cerium oxide salts were used separately. According to Luminescence results of both glasses there were emissions spectrums in the range of 460 and 420 nm wavelength related to cerium ions. It was shown that by heating treatment, garnet crystal (in sulfated sample) formed less than the sample with cerium oxide. The emission of both glass-ceramics caused by excitation at 240 nm in the range of 460 nm wavelength. Also, the 534 and 660 nm wavelengths emissions were obtained by 340 nm wavelength excitation. Heat treatments were done by oxidic atmosphere in tubular furnace (single step) and powder SPS sintered powder and in hydrogen atmosphere in two steps. According to XRD results the 24 hrs. heat treating time and the 1060°C temperature has an effect on the entry of cerium into the garnet structure. Finally by comparing the spectroscopy results the optical response of the garnet glass-ceramic synthesized in the hydrogen atmosphere is obtained at a wavelength of 400 nm. It is claimed that this garnet can be applied in LED industr.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Aida Faeghinia, Comparing and Investigating on the Effect of Cerium Oxide and Cerium Sulfate on the Optical Behavior of YAG Glass and Ceramic Glass, New Process in Material Engineering, 2024, 18(3), 1-11.

۱- مقدمه

لامپ‌های دیودی سفید، نسل جدیدی از لامپ‌های روشنایی حالت جامد هستند که استفاده از آنها در زندگی روزمره، عادی شده است. امروزه شیشه سرامیک‌های $Ce:Y_3Al_5O_{12}$ به‌عنوان ماده فسفرسانس مطرح شده‌اند. از آنجا که میکرو کریستال‌های $Ce:YAG$ با سازوکار تبلور سطحی در داخل زمینه شیشه‌ای رسوب می‌کنند، می‌توانند پایداری خوبی در دمای بالا و در برابر رطوبت داشته باشند و با LEDهای تجاری سنتی نیز قابل مقایسه می‌باشند [۱-۳]. در LEDهای تجاری، مواد فسفرسانس در داخل زمینه رزینی تزریق می‌شوند. در $Ce:YAG-GC$ یون‌های Ce^{3+} در داخل مکان‌های Y در میکرو کریستال‌های $Ce:YAG$ رسوب داده می‌شوند و نور فلورسنت زرد را منتشر می‌کنند که به‌صورت نوری، توسط LED آبی تحریک می‌شوند [۴]؛ بنابراین نشر نور سفید نهایی، می‌تواند با تلفیق نور تهییج آبی و نور زرد فلورسانس، به دست آید. تهیه شیشه‌های $Ce:YAG$ به دلیل داشتن نقطه ذوب بالا و نیز تهیه شیشه-سرامیک آن به دلیل مقدار آلومینای بالا بسیار دشوار است و تلاش‌هایی برای حل این معضل انجام شده است که از جمله آن می‌توان به استفاده از سیلیس در فرمول شیشه YAG اشاره کرد. طبق تحقیقات قبلی، مقدار سیلیس و قلیائی‌ها در ترکیب اصلی شیشه باید زیر ۴۰ درصد مولی باشد، زیرا که اگر از این حد بیشتر باشد، فاز YAS در سیستم متبلور می‌شود که سبب کاهش تبلور فاز گارنت YAG می‌شود. فاز گارنت از آنجا که میزبان مناسبی برای یون‌های نادر خاکی است، بنابراین، تبلور آن در فاز شیشه حائز اهمیت است. از سوی دیگر تشکیل فاز YAS در سیستم شیشه، خواص نورتایی شیشه را کاهش می‌دهد [۵]. از طرفی، یون سربوم، می‌تواند در مذاب شیشه، به دو حالت اکسیداسیونی ۳ و ۴ وجود داشته باشد. با اعمال عملیات حرارتی، یون Ce^{3+} (یون سروس) داخل ساختار گارنت می‌شود و جایگزین یون ایتریا می‌شود که در اثر شکافتگی بلور، خاصیت نورتایی از خود نشان می‌دهد.

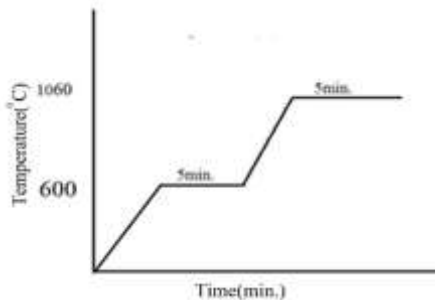
در تحقیقی که بر روی شیشه‌های $20Y_2O_3-34Al_2O_3-42.5SiO_2-3Li_2O-0.5Ce_2O_3-Ce:YAG GC$

با روش ذوب و سرمایش سریع شده است، نشان داده شده است که با کاهش مقدار سیلیس در سیستم سیلیس دار YAS، پیک‌های نشر به طول‌موج‌های بلندتر منتقل می‌شود و شدت نشر افزایش می‌یابد. همچنین نانو کریستال‌های YAG سبب شیفت قرمز و افزایش شدت نشر می‌شود [۶-۷]. ظاهراً، با کاهش مقدار سیلیس، آلومینا و ایتریا به‌عنوان شبکه ساز در شیشه عمل می‌کنند و سبب کاهش یون‌های اکسیژن غیر پل‌ساز می‌شوند. تشکیل اتصالات پل‌ساز مثل Al-O-Si سبب تغییر در محیط موضعی Ce می‌شود بنابراین شدت نشر نورتایی، طول‌موج آن و نیز شکل منحنی نشر، متناسب با افزایش دمای عملیات حرارتی می‌شود به‌عبارت‌دیگر نشر از لایه‌های الکترونی $Dj \rightarrow ^2F_{7/2}, ^2F_{5/2}$ وابسته به میدان کریستالی یون‌های سربوم می‌شود.

در تحقیق دیگر [۶] از روش شعله با نرخ سرمایش سریع برای تهیه شیشه-سرامیک YAS استفاده شده است. قابلیت شیشه‌سازی در سیستم YAS وابستگی زیادی به مقدار سیلیس دارد. در روش اسپری شعله، احتراق کامل استیلن، سبب ایجاد دمای بالای ۳۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود، در حین ذوب، ذرات شیشه در داخل آب سرد می‌شوند، این سرمایش سریع، منجر به ایجاد YAS با مقدار سیلیس کم می‌شود. در سنتز حالت جامد گارنت، عملیات حرارتی در اتمسفر احیائی انجام می‌شود تا یون سروس، بیشتری تشکیل شود، اما برای تهیه مذاب شیشه YAG تاکنون، اشاره‌ای به اتمسفر محیط ذوب نشده است و نیز تاکنون تفاوت اتمسفر عملیات حرارتی مورد مقایسه قرار نگرفته است. از آنجا که عدد اکسیداسیون سربوم در شیشه و شیشه-سرامیک گارنت دارای اهمیت است، بنابراین با فرض این مسئله که تغییر منبع تأمین، می‌تواند در عدد اکسیداسیون سربوم نقش داشته باشد، در کار حاضر با تغییر منبع تأمین‌کننده سربوم، (نوع سولفاتی و نوع اکسیدی) در مذاب شیشه، سعی بر این شد که رفتار یون سربوم در شیشه و شیشه-سرامیک به‌صورت غیرمستقیم از طریق اندازه‌گیری خواص اپتیکی شیشه و شیشه سرامیک حاصل بررسی شود. همچنین با این فرض که استفاده از SPS برای عملیات حرارتی شیشه یاگ

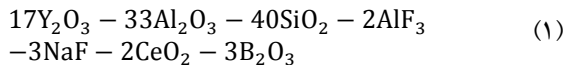


شکل (۱ ج): ظاهر نمونه‌های شیشه ریخته شده با سربوم سولفات و اکسید سربوم.



شکل (۱ د): منحنی زمان دما برای نمونه SPS.

همان‌طوری که مشاهده می‌شود رسوب ژله‌ای، سولفات سربوم، به‌صورت آمورف است و از نظر ساختاری، ساختار کریستالی ضعیفی دارد. ترکیب استفاده شده برای تهیه شیشه یاگ، با استفاده از اکسید سربوم و سولفات سربوم به‌صورت زیر برحسب درصد مولی تهیه شد.



بج شیشه به مقدار ۱۰ گرم وزن شد و در دمای ۱۵۸۰ درجه سانتی‌گراد دو بار ذوب کامل شد در نهایت شیشه زرد رنگ تشکیل شد. با فرض خروج سولفات‌ها از سیستم مذاب شیشه، محاسبات به ترتیب بر مبنای ایجاد ۲ درصد مولی و یک درصد مولی اکسید سربوم در شیشه (نهایی) بعد از تجزیه سولفات سربوم انجام شد و شیشه‌های سولفات دار به ترتیب با نام‌های IK2, IK1 و شیشه اکسید سربوم دار به نام CeO2 نام‌گذاری شد.

با هدف ایجاد فاز شیشه‌ای شفاف با استفاده از روش SPS در ادامه، پودر شیشه یاگ نمونه‌های IK1, IK2 با نسبت تقریباً مساوی با هم مخلوط شدند، و نمونه سینتر شده با SPS به‌صورت شفاف و شیشه‌ای به دست آمد این نمونه با نمونه شیشه‌ای بالک مورد مقایسه قرار گرفت. زمان افزایش

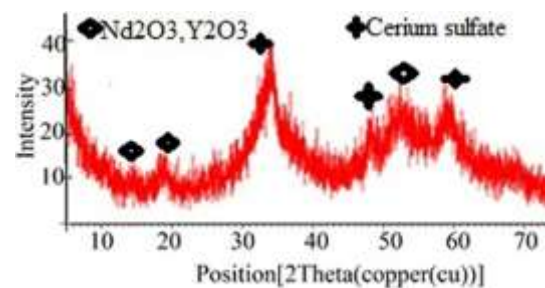
می‌تواند شرایط احیائی هم‌زمان با فشار، ایجاد کند، بنابراین از این روش برای سینتر پودر شیشه و هم‌زمان عملیات حرارتی برای تبلور نیز استفاده شد. دستگاه سینتر جرقه پلاسما (SPS)، مورد استفاده در این پژوهش محصول شرکت Easy Fashion کشور چین می‌باشد. حداکثر جریان خروجی این دستگاه برابر با ۱۰ کیلو آمپر و توان حداکثر آن برابر با ۱۰۰ کیلووات می‌باشد.

۲- روش آزمایش

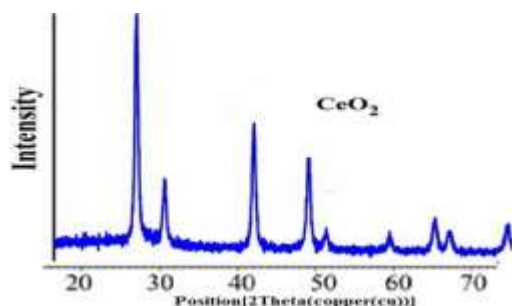
مواد اولیه از شرکت آلدریچ، با مشخصات ذیل تهیه شد:

CAS-No. : 7784-18-1 AlF_3 ; CAS Number: 7681-49-4 NaF , CAS Number: 1314-36-9; Y_2O_3 , CAS Number: 1306-38-3 CeO_2 , CAS number: 10043-35-3 H_3BO_3 .

سیلیس اسید شویی شده از معدن ازندریان همدان و سولفات سربوم مضاعف هیدروکسیدی از جداسازی سربوم از مینرال مونازیت محلی به روش رسوب، از ضایعات و کساستره راکتور هسته‌ای تهیه شد که البته شامل ناخالصی‌های نئودیمیوم و ایتریا به مقدار 1000ppm نیز بود.



شکل (۱ الف): الگوی XRD نمونه سولفات سربوم آمورف مصرفی.



شکل (۱ ب): الگوی XRD نمونه اکسید سربوم مصرفی.

طیف سنجی مادون قرمز مدل spectrum 400 ساخت شرکت PERKIN ELMER کشور آمریکا استفاده گردید. در آنالیز FTIR، مقداری از پودر با میزان مشخصی از پودر KBr (نسبت یک به صد وزنی) مخلوط شده و سپس به صورت قرص پرس می شود تا جذب ماده مورد نظر در ناحیه IR مشخص شود. دلیل استفاده از KBr، عدم جذب در ناحیه طول موج ۸-۵۰ میکرومتر است. بنابراین امکان به دست آمدن طیف جذبی کامل از نمونه مجهول را میسر می کند. اندازه دانه پودر شیشه ها مورد استفاده در این آنالیز ریز بوده و از الک با مش ۲۰۰ عبور داده شدند.

۲-۴- طیف نشر نورتابی

نمونه های شیشه و شیشه - سرامیک حاوی سربوم جهت بررسی طول موج های نشر، تحت آنالیز طیف نورتابی با دستگاه Perkin-elmer Ls-5 واقع در پژوهشگاه مواد و انرژی که مجهز به لامپ زنون و طول موج تحریک nm ۲۵۰-۷۰۰ می باشد قرار گرفتند.

۲-۵- آنالیز اشعه ایکس

جهت بررسی فازهای تشکیل شده قبل و بعد عملیات حرارتی از آزمایش پراش اشعه ایکس استفاده شد. پراش- اشعه ایکس با استفاده از دستگاه Philips pw 3710 با پرتو (Cu-Ka طول موج ۱۵۴۲/۰ نانومتر) در محدوده ۱۰-۸۰ θ درجه با ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی آمپر تهیه شد. اندازه گیری با گام های ۲۰/۰ درجه و زمان گام ۲ ثانیه انجام شد. برای شناسایی الگوها از نرم افزار شناسایی فاز Xpert استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- جذب شیشه های یاگ حاوی اکسید سربوم

و سولفات سربوم

برای مقایسه خواص فیزیکی و جذب و عبور نور در ناحیه مرئی و فرابنفش از شیشه های تهیه شده از سولفات سربوم و اکسید سربوم آزمون جذب نوری به عمل آمد و نتایج آن در شکل های ۲ و ۳ الف و ب ارائه شده است.

دمای کوره SPS به صورت ذیل است که در دمای ۶۰۰ $^{\circ}$ C یا ۰/۷ آمپر ۵ دقیقه ماندگاری وجود دارد و سپس افزایش دما تا ۱۰۸۰ $^{\circ}$ C انجام می گیرد و در این دما ۵ دقیقه نگهداری می شود، سپس نمونه خارج می شود. شکل ۱ ج، منحنی زمان - دما برای SPS را نشان می دهد.

۲-۱- آنالیز حرارتی

به منظور بررسی رفتار حرارتی هر یک از نمونه های شیشه، دمای انتقال به حالت شیشه ای (T_g)، دمای جوانه زنی (T_n)، دمای تبلور (T_c) و دمای شروع پیک تبلور (T_x) با استفاده از آنالیز حرارتی DTA^۱ تعیین شدند. برای این منظور شیشه خرد شده و از مش ۳۰ عبور داده شد سپس خرد شده های که روی مش ۴۰ باقی ماند، به میزان ۱g برای آنالیز DTA استفاده شد. ماده مرجع دستگاه مذکور α -آلومینا بوده و نرخ افزایش دما در دستگاه ۱۰ $^{\circ}$ C / min و دمای نهایی در آزمون نیز ۱۲۰۰ $^{\circ}$ C انتخاب شد. آزمون آنالیز حرارتی هم زمان با استفاده از دستگاه (STA 503 ساخت شرکت Bahr کشور آلمان) استفاده شد. بیشینه دمایی که این دستگاه تأمین می کند ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد بوده و این حرارت دهی با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. همچنین از بوته آلومینایی و اتمسفر هوا و پودر آلومینا به عنوان مرجع استفاده شد.

۲-۲- طیف جذبی UV-Vis

به منظور بررسی میزان شفافیت، طیف جذب و تعیین ضرایب جذب شیشه حاصله، همچنین انجام محاسبات مربوط به باند ممنوعه انرژی و انرژی Urbach از دستگاه طیف سنجی مرئی-فرابنفش Perkin Elmer-lambda 25 استفاده شد. برای اینکه سطح نمونه ها صاف و صیقلی باشند تحت عملیات سنباده زنی تا مش ۲۵۰۰ قرار گرفتند.

۲-۳- آنالیز ساختاری FTIR

به منظور تعیین ساختار و چگونگی قرار گرفتن گروه های مختلف شیشه از آنالیز FTIR استفاده شد. از دستگاه آنالیز

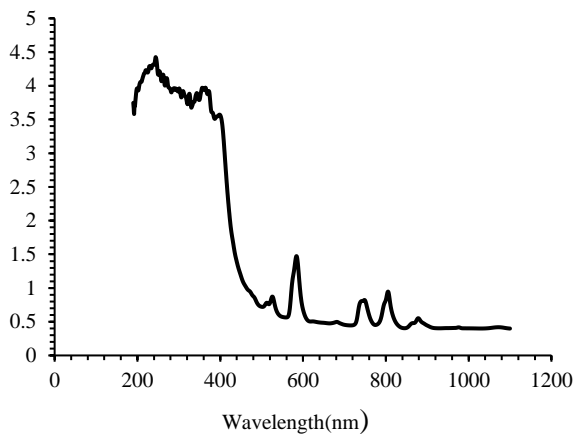
جذب اشعه ماوراءبنفش اکثر شیشه‌ها پوشش داده می‌شود [۸].

نتایج جذب محدوده UV در نمونه شیشه IK1 در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های جذب بسیار واضحی در محدوده ۵۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر ظاهر شده است همان‌طوری که در قسمت مواد اولیه توضیح داده شد سولفات سربوم حاوی ناخالصی سایر عناصر نادر خاکی در حد میلیونیوم می‌باشد. ولی با این حال این ناخالصی‌های جزئی نیز جذب نوری در شیشه ایجاد می‌کنند. با مراجعه به مقالات، منشأ این پیک‌ها مشخص می‌شود. در شیشه‌های پایه فسفاتی و بوراتی ثابت شده است که یون نئودیمیوم دارای پیک جذب اصلی در طول‌موج‌های ۵۸۴، ۷۴۵ و ۸۰۶ نانومتر است که هر کدام از این پیک‌های جذب، دلالت بر نقل و انتقال انرژی در لایه‌های ذیل در یون Nd^{+} دارد در نمونه حاضر نیز این پیک‌ها شناسایی شدند [۹].

583nm: ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$

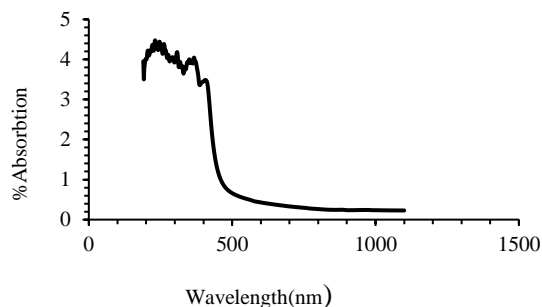
748nm: ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^4H_{9/2}$

806nm: ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$



شکل (۳ الف): طیف جذب فرمول یاگ شیشه پایه با سربوم سولفات

IK1



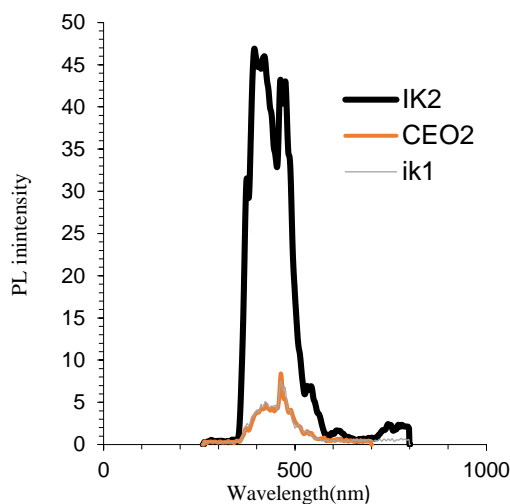
شکل (۲): طیف جذب UV فرمول شیشه یاگ با اکسید سربوم.

همان‌طوری که مشاهده می‌شود عبور نور در طول‌موج بالاتر از ۴۳۳ نانومتر در این شیشه‌ها انجام می‌شود و شیشه در طول‌موج بالاتر از ۴۳۳ نانومتر شفاف است. رنگ این شیشه‌ها زرد متمایل به نارنجی است. طبق تحقیقات قبلی [۱]، ۳ و ۶. شیشه سیلیسی آلایند شده با سربوم با مقدار سربا کمتر از ۶/۵ مول در لیتر CeO_2 بی‌رنگ و حداکثر جذب در طول‌موج ۳۲۰ نانومتر دارد شدت جذب با افزایش مقدار سربا افزایش می‌یابد. زمانی که شیشه در یک محیط غنی از O_2 ذوب می‌شود جذب UV آن در محدوده ۲۰۰-۳۲۰ نانومتر افزایش می‌یابد. واضح است که در شیشه یاگ سربوم دار، جذب در محدوده طول‌موج ۲۶۰ نانومتر به دلیل وجود مقدار کمی از یون سریک (چهار مثبت) علاوه بر یون سروس (سه مثبت) در شیشه اتفاق می‌افتد. در شیشه‌های حاوی سربوم، یون‌های سروس (سه مثبت) به‌عنوان دهنده الکترون و یون‌های سریک به‌عنوان گیرنده الکترون (تله) عمل می‌کنند [۷]؛ بنابراین یون‌های سریک باعث تثبیت شیشه در برابر تغییر رنگ می‌شوند. تثبیت رنگ زرد جزئی در شیشه‌های حاضر، ناشی از رسیدن ادامه نوار جذب یون سریک به محدوده مرئی است. پیک جذب یون‌های سریک در طول‌موج ۲۶۰ نانومتر است و جذب یون سریک بسیار قوی‌تر از یون سروس در محدوده UV است. یون سریک آرایش الکترونی 4F دارد. جذب یون‌های سریک ناشی از انتقال بار است. کاملاً مشخص است که فقط یون‌های سروس در شیشه سیلیسی وجود دارد و تقریباً هیچ یون سریک در شیشه سیلیسی وجود ندارد. جذب اشعه ماوراءبنفش یون‌های سریک معمولاً به‌طور کامل توسط حد

سربوم Ce^{3+} است و در حالت پایه این یون دارای نقل و انتقالات انرژی در بین حالات $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ است پاسخ نوری سایر عناصر نادر خاکی مانند Yb, Nd را نیز در بردارد [۱۱].

همان طوری که در شکل ۴ مشاهده می شود در نمونه IK2 پیک های نشر در طول موج های ۴۰۰، ۳۷۳، ۴۶۰ و ۵۲۰ نانومتر قابل توجه است که احتمالاً به دلیل کاهش غلظت سربوم و افزایش نسبی ناخالصی ها، می باشد. پاسخ های نوری علاوه بر ۴۶۰ نانومتر نیز با شدت های بیشتر شناسایی شده اند.

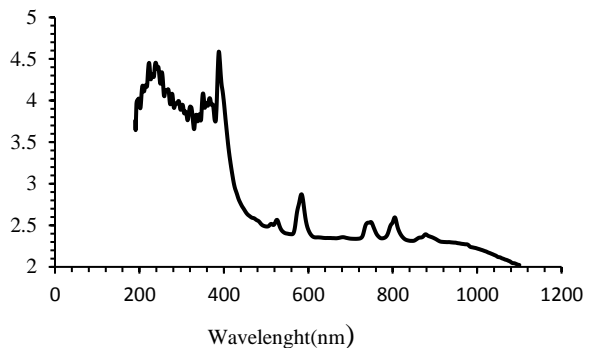
آلایندگی هم زمان سربوم با سایر عناصر نادر خاکی سبب شیفت پاسخ نوری به طول موج های کمتر می شود یا به عبارت دیگر بلو شیفت اتفاق می افتد. نتیجه گرفته می شود سایر عناصر ناخالصی در غلظت کم سولفات سربوم، به همراه سربوم، در شیشه، همانند آلایندگی هم زمان رفتار می کنند [۱۱-۱۲].



شکل (۴): پاسخ نوری شیشه های یاگ به دست آمده با طول موج تهییج ۲۴۰ نانومتر.

۳-۳- بررسی آنالیز حرارتی بر روی سیستم های شیشه

جهت مقایسه رفتار شیشه ای شدن دو شیشه IK1, CeO₂ آنالیز حرارتی از آنها به عمل آمد که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است.



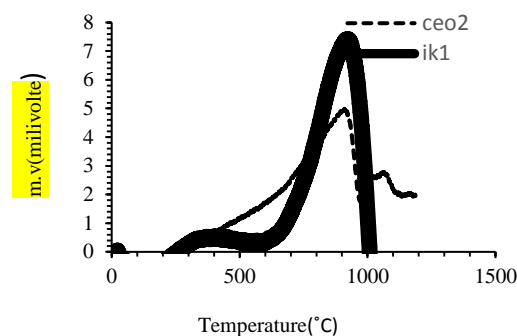
شکل (۳): طیف جذب فرمول یاگ شیشه پایه با سربوم سولفات IK2

پس اگرچه مقدار اکسید نئودیمیوم در نمونه سولفات سربوم دار کمتر از ۱۰۰۰ ppm است اما باعث ایجاد طیف جذب در شیشه در محدوده مرتبط با نقل و انتقالات اتمی مختص خود می شود. پیک جذب کوچک در ۸۷۹ نانومتر می تواند مربوط به یون Yb باشد که در شرایط احیائی در شیشه ایجاد می شود. جذب های موجود در ناحیه طول موجی ۲۶۰ و ۳۲۰ نانومتر، مربوط به جذب یون های سربوم و در محدوده طول موجی کمتر از ۴۰۰ نانومتر است که در منحنی های شکل های ۲ و ۳ ارائه شده است.

۳-۲- بررسی نورتایی شیشه های یاگ

در ادامه برای بررسی وضعیت یون سربوم در شیشه از شیشه های IK1, IK2 و CeO₂ آزمون نورتایی به عمل آمد. همان گونه که در شکل ۴ مشاهده می شود، نمونه شیشه ای اکسید سربوم دار و IK1 پیک تیزی در طول موج ۴۶۶ نانومتر و پیک دیگر با شدت کمتر در طول موج ۴۳۵ نانومتر دارد که دلیل بر وجود یون سربوم در این شیشه است، البته به دلیل اثر لیگاندها این پیک تیز نیست [۹]. نشر در IK2 نیز در محدوده طول موج ۴۱۱-۴۷۰ نانومتر می باشد که مربوط به انتقالات $4f \rightarrow 5d$ سربوم است و به طور کلی پاسخ نوری گسترده شیشه IK2 در تطابق با یافته های دیگران در طول موج بازه ۳۵۱ تا ۵۹۰ نانومتر می باشد [۱۰]؛ اما شدت نشر که شامل دو زیر نشر دوتایی متعلق به $^5D_1 \rightarrow ^2F_{7/2}$ و $^5D_1 \rightarrow ^2F_{5/2}$ است، به ترتیب مرتبط با نشر نورتایی در ۴۶۰ و ۴۳۵ نانومتر می باشد. این نشر در نمونه IK2 نسبت به سایر شیشه ها بیشتر است؛ بنابراین IK2 علی رغم اینکه حاوی یون

همان طوری که مشاهده می‌شود در نمونه شیشه - سرامیک عملیات حرارتی شده با استفاده از اکسید سربوم، دو فاز اصلی گارنت و ایتریوم آلومینو سیلیکات متبلور شده است. پس گارنت در این سیستم متبلور شده است. ولی وجود فازهای سیلیکاتی نیز در کنار گارنت مورد توجه است که می‌تواند به ضرر نورتایی سیستم گارنتی باشد.

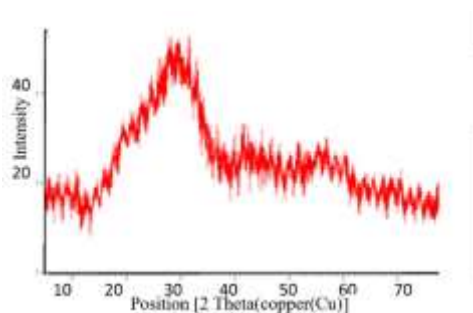


شکل (۵): نتایج DTA از دو نمونه شیشه‌ای IK1, CeO2

همان طوری که مشاهده می‌شود دمای تبلور نمونه IK1 در دمای ۹۲۴ درجه سانتی‌گراد و نمونه CeO2 در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد است به عبارت دیگر شیشه‌سازی نمونه IK1 بیشتر از نمونه CeO2 است پس می‌توان نتیجه گرفت استفاده از سولفات سربوم در شیشه به نفع شیشه‌سازی و به ضرر تبلور عمل کرده است؛ اما با عملیات حرارتی در این دما همه نمونه‌ها آمورف بودند که بنابراین زمان و دمای عملیات حرارتی افزایش یافت.

۳-۴- نتایج XRD شیشه سرامیک‌های عملیات حرارتی شده در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد

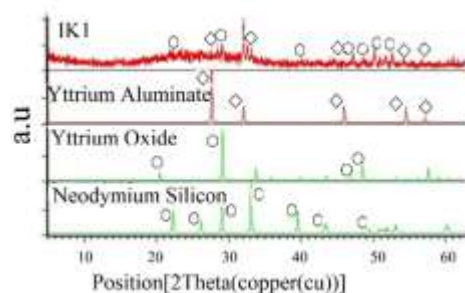
هر سه شیشه ریخته‌گری شده و آتیل شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت عملیات حرارتی شدند و نتایج XRD آنها در شکل ۶، ۷ و ۸ ارائه شده است:



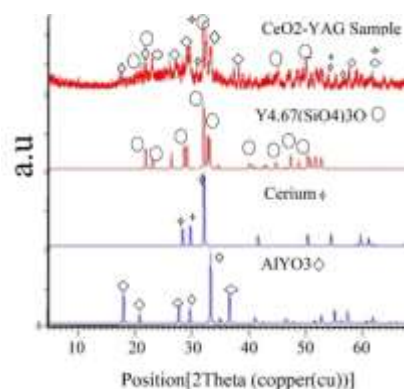
شکل (۷): الگوی XRD نمونه یاگ IK2 مرکز عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت.

طبق شکل ۷ نمونه شیشه IK2 کاملاً آمورف است و فاز کریستالی در آن متبلور نشده است. احتمالاً چون دارای مقدار کمتری از سربوم سولفات است بنابراین، در این دما متبلور نشده است.

نمونه شیشه - سرامیک یاگ IK1 عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی با تکنیک XRD قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده، مشاهده می‌شود که در این نمونه تبلور اتفاق افتاده است و نیز با توجه به مقایسه شدت پیک‌های فاز اصلی، گارنت کمتر متبلور شده است.

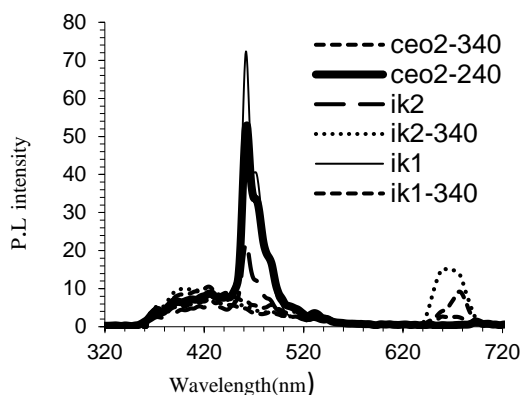


شکل (۸): نمونه IK1 شیشه سرامیک YAG عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد آلومینات ایتریوم اکسید.



شکل (۶): الگوی XRD نمونه CeO2 عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت آلومینات ایتریوم AlYO3 سیلیکات ایتریوم.

این سه شیشه-سرامیک تحت تحریک با طول موج ۲۳۹ و ۳۴۰ نانومتر را نشان می‌دهد.

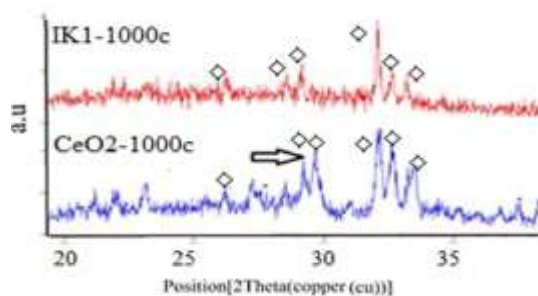


شکل (۱۰): نتایج نورتایی شیشه سرامیک‌های عملیات حرارتی شده در ۱۰۶۰ درجه سانتی‌گراد تهیه‌شده با ۲۴۰ نانومتر خط پر و ۳۴۰ نانومتر با خط نقطه‌چین.

شیشه سرامیک عملیات حرارتی شده در ۱۰۶۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به IK1 دارای شدت نورتایی در طول موج 460 نانومتر است که بسیار بیشتر از نمونه‌های شیشه‌ای IK2 است، دلیل آن غلظت بالای یون سربوم سه مثبت در ساختار شیشه-سرامیک IK1 با عملیات حرارتی است. از سوی دیگر شدت پاسخ نوری در طول موج ۵۳۳ نانومتر برای هر دو شیشه-سرامیک IK1، IK2 بیشتر از نمونه شیشه‌ای مربوطه است. همچنین با تحریک توسط ۳۴۰ نانومتر در هر دو شیشه-سرامیک پاسخ نوری ضعیفی در طول موج ۴۲۰ نانومتر ثبت می‌شود.

می‌توانیم نتیجه بگیریم که چون شیشه-سرامیک عملیات حرارتی شده در اتمسفر اکسیژن، توسط تحریک با طول موج ۲۴۰ نانومتر در ۵۳۳ نانومتر خاصیت فلورسانس دارد، پس این پیک مربوط به یون سروس است که در ساختار گارنت نفوذ کرده و در پیوند با سیلیس است و این پاسخ نوری مربوط به نقل و انتقال دو قطبی الکترونی در یون سروس است [۱۴].

همان‌گونه که از نتایج XRD مشاهده می‌شود، در نمونه شیشه سرامیک ناشی از شیشه حاوی سولفات سربوم، سیلیکون نئودیمیوم به مقدار جزئی در سیستم شناسایی می‌شود، البته سه پیک جزئی مربوط به فلز سربوم نیز شناسایی می‌شود که نشان‌دهنده عدم وارد شدن این یون در ساختار متبلور YAG می‌باشد و ممکن است به دلیل ذوب مکرر مذاب، این فاز اکسیدی شده باشد و مقدار اکسیژن بیشتر از مقدار لازم برای ترکیب استوکیومتری یاگ بوده است [۱۳]. از طرف دیگر سربوم سولفات بیشتر، در نمونه IK1، به تبلور کمک کرده، ولی در نمونه IK2 با سربوم کمتر، نمونه هنوز به صورت شیشه است و متبلور نشده است. شکل ۹ به مقایسه شدت نسبی پیک‌های XRD به دست آمده از دو شیشه سولفات دار و اکسید دار عملیات حرارتی شده در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد پرداخته است.

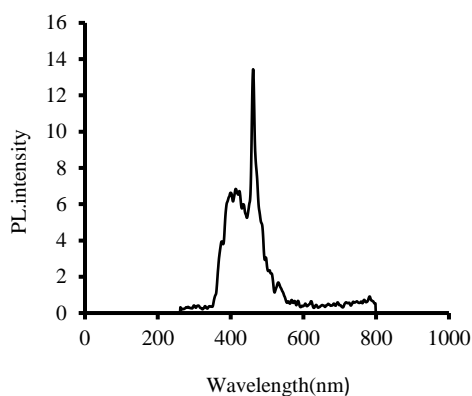


شکل (۹): مقایسه الگوی اشعه ایکس برای دو شیشه YAG به همراه سربوم سولفات و سربوم اکسید در بازه زاویه ۲۰ تا ۳۵.

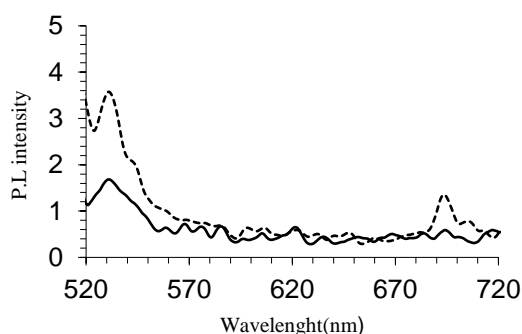
با مقایسه الگوی اشعه ایکس نمونه اکسید دار و سولفات دار مشاهده می‌شود که نمونه شیشه‌ای سولفات دار تمایل به تبلور کمتری دارد این مسئله می‌تواند ناشی از ساختار آمورف سربوم سولفات باشد که در شیشه تمایل به شیشه‌ای شدن را افزایش داده است.

۳-۵- نشر شیشه سرامیک‌ها

با فرض این که فازهای کریستالی سیلیکاتی در سیستم وجود دارد، هر دو نمونه مجدداً در دمای ۱۰۶۰ درجه سانتی‌گراد این بار به مدت ۲۴ ساعت عملیات حرارتی شدند از نمونه‌های شیشه سرامیک پاسخ نورتایی (با تهیه‌شده طول موج جذب سریا) گرفته شد شکل ۱۰ نتایج نورتایی در



شکل (۱۲ الف): نتایج نورتابی شیشه - سرامیک یاگ سینتر شده با SPS با مخلوط هر دو نمونه سولفات دار با استفاده از تحریک ۲۴۰ نانومتر.



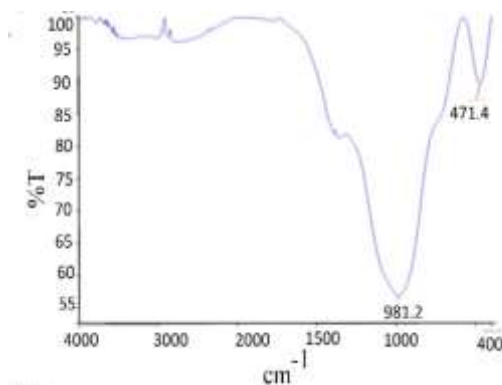
شکل (۱۲ ب): مقایسه نتایج نورتابی دو شیشه با SPS که مخلوط شدت است IK1, IK2 (شدت پایین) و شیشه CeO_2 که در کوره $1060^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت عملیات حرارتی شده است. (شدت بالا).

همان گونه که مشاهده می شود علی رغم اینکه نمونه IK2 دارای سربوم کمتری بود ولی با عملیات حرارتی دو مرحله ای خاصیت نورتابی شیشه یاگ تشدید شده است شدت پیک در ۴۶۰ نانومتر افزایش و شدت پیک در ۴۱۴ نانومتر کاهش یافته است به عبارتی پیک شارپ تر شده است. پاسخ نوری در بازه ۴۶۰ نانومتر مربوط به ساختار گارنتی به همراه سربوم و نئودیمیوم می باشد. ولی نمونه CeO_2 با عملیات حرارتی در $1060^\circ C$ دارای شدت نورتابی بیشتری است.

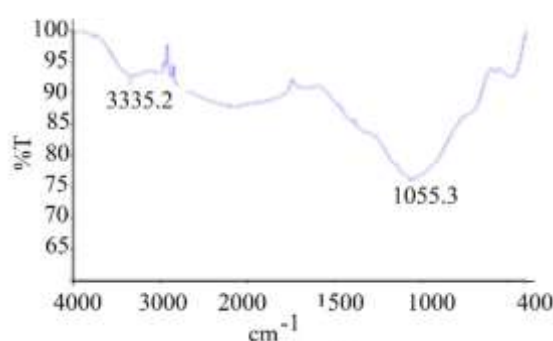
با مقایسه شدت نشر نمونه عملیات حرارتی شده با SPS و در دمای $1060^\circ C$ با سایر نمونه ها مشاهده می شود که زمان در دمای عملیات حرارتی شیشه سرامیک یاگ نقش بسیار عمده ای دارد و از طرفی این دو نمونه از لحاظ طول موج

۳-۶- ارزیابی با FT-IR

در ادامه نمونه آماده شده با شعله و شیشه CeO_2 برای مقایسه نوع پیوندها با تکنیک FT-IR ارزیابی شد.



شکل (۱۱ الف): ارزیابی نوع پیوندهای FT-IR در شیشه تهیه شده با مرک.



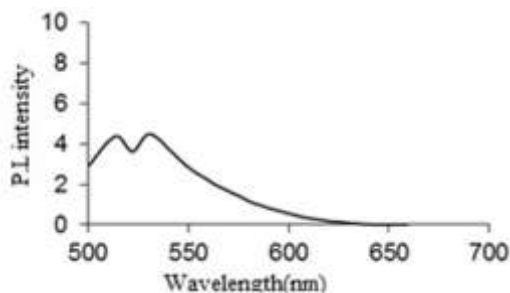
شکل (۱۱ ب): ارزیابی نوع پیوندهای FT-IR در شیشه تهیه شده با شعله برای شیشه CeO_2 .

همان طوری که مشاهده می شود، طیف مادون قرمز دو نوع شیشه، تفاوت هایی در بازه ۱۰۰۰ بر سانتی متر دارند که دلالت بر وجود نئودیمیوم در شیشه دارد؛ و تفاوت محسوس دیگری در نوع و قدرت پیوندها دیده نمی شود؛ بنابراین نحوه ذوب بر نوع پیوندهای شیشه تأثیر ندارد.

۳-۷- نورتابی شیشه سرامیک های یاگ با روش SPS^۲ پودر

نمونه SPS شده از پودر شیشه مانت و پولیش شد و مورد ارزیابی خاصیت نورتابی شد نمونه ها با ۲۴۰ نانومتر تحریک شدند نتایج نورتابی به صورت شکل ۱۲ است

در ادامه نمونه CeO_2 دو مرحله عملیات حرارتی شده در اتمسفر هیدروژن با طول موج ۴۶۰ نانومتر تهییج شد پاسخ نوری جزئی در بازه ۵۱۸ و ۵۳۲ نانومتر برای این شیشه سرامیک ثبت شد که می‌تواند به‌عنوان مکمل نور زرد در LED مورد استفاده قرار گیرد.



شکل (۱۴): نتایج نورتابی شیشه عملیات حرارتی شده در دو مرحله با اکسید سربوم در کوره با اتمسفر احیائی تهییج با ۴۶۰ نانومتر.

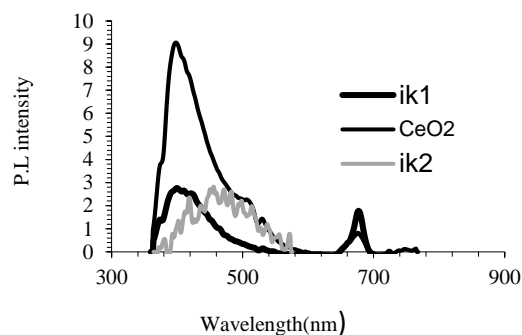
۴- نتیجه گیری

تاکنون استفاده از سولفات سربوم به‌جای اکسید سربوم در ساختار گارنت‌های دوپ شده با سربوم مطرح نشده است. در کار حاضر سعی شد با استفاده از این ترکیب نقطه ذوب شیشه کاهش یابد که این موضوع میسر نشد. به‌طور کلی، استفاده از سیلیس به مقدار ۴۰ درصد مولی در ترکیب شیشه گارنت اگرچه دمای ذوب شیشه را تا زیر ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌دهد اما تبلور فازهای کریستالی سیلیکاتی به ضرر پاسخ نوری گارنت در بازه ۵۳۳ نانومتر می‌شود. در کار حاضر تلاش شد که از شیشه دو بار ذوب شده با عملیات حرارتی در SPS و اتمسفر هیدروژنی تبلور سیستم سیلیکاتی را کمتر کرد اما به‌طور غیرمستقیم با مشاهده پاسخ نوری یون سروس، این نتیجه به دست آمد که ساختار گارنتی دوپ شده با یون سروس، در این ترکیب بسیار کمتر از ترکیب‌های بدون سیلیس تشکیل می‌شود. همچنین اتمسفر هیدروژن در پاسخ نوری ساختار گارنتی دوپ شده با سربوم تأثیری در شدت پاسخ نوری در بازه ۵۳۳ نانومتر ندارد؛ به‌عبارت‌دیگر وجود فشار SPS و نیز اتمسفر احیائی تأثیری در مقدار ساختار گارنتی متبلور در سیستم سیلیکاتی ندارد.

نشر تفاوتی ندارند بنابراین اگرچه نمونه سنتز شده در SPS دارای نشر تیزی است اما در مقایسه با نمونه عملیات حرارتی شده در دمای $1060^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت شدت نور کمتری دارد.

۸-۳- خاصیت نورتابی شیشه سرامیک‌های عملیات حرارتی شده در اتمسفر هیدروژنی

شیشه‌های یاگ IK1, IK2 در کوره تحت اتمسفر هیدروژن -نیتروژن در دو مرحله دمایی، در $750^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت و سپس در دمای $1000^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت عملیات حرارتی شدند. نتایج شکل ۱۳ نشان می‌دهد که پیک تیز شدید در طول موج ۴۰۰ نانومتر در نمونه CeO_2 ظاهر می‌شود و پیک‌های مربوط به طول موج ۴۶۰ نانومتر در نمونه IK1, IK2 شدت کمتری دارد؛ که البته با تحریک ۳۴۰ نانومتر این نتایج به‌دست آمده است. می‌توان نتیجه گرفت نمونه CeO_2 به‌شدت به اتمسفر حساس است و با توجه به پاسخ نوری در ۴۰۰ نانومتر می‌توان نتیجه گرفت میزان بالایی از گارنت در این سیستم تشکیل شده است زیرا گفته شده است گارنت در طول موج ۴۰۰ نانومتر انعکاس بالایی دارد [۱۳-۱۵] اما یون سروس داخل آن نفوذ نکرده است. پس می‌توان گفت در مورد نمونه‌های سولفات دار، اتمسفر کوره، و عملیات حرارتی دو مرحله‌ای تأثیری در پاسخ نوری گارنت و سروس نسبت به نمونه عملیات حرارتی شده در اتمسفر اکسیدی نگذاشته است و حتی شدت پاسخ نوری در آن بسیار کمتر شده است.



شکل (۱۳): نتایج نورتابی نمونه‌های IK1, IK2, CeO_2 در عملیات حرارتی دو مرحله‌ای $750^\circ C$ و $1000^\circ C$ به مدت ۶-۱۲ ساعت در اتمسفر ۸۰٪ هیدروژن و ۲۰ درصد نیتروژن توسط تهییج با ۳۴۰ نانومتر.

[11] U. Berwal, V. Singh & R. Sharma, "Effect of $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ conversion on the structural and luminescence properties of Ce^{4+} doped $Gd_2Ti_2O_7$ pyrochlore oxide", Journal of Luminescence, vol. 257, pp. 119-687, 2023.

[12] E. R. Kupp, S. Kochawattana, SH. Lee & et al, "Particle size effects on yttrium aluminum garnet (YAG) phase formation by solid-state reaction", Journal of Materials Research, vol. 29, pp. 2303-2311, 2014.

[13] J. Maeng & S. C. Choi, "The Effect of Cerium Reduction on Light Emission in Cerium-containing $20Y_2O_3-25Al_2O_3-55SiO_2$ Glass", Journal of the Optical Society of Korea, vol.16, pp. 414-417, 2012.

[14] V. Tucureanu, A. Matei & A. M. Avram, "Synthesis and characterization of YAG:Ce phosphors for white LEDs", Opto-Electronics Review, vol. 23, pp. 239-251, 2015.

[15] ع. گلشنی عجب شیر، م. رضوانی و م. ص. شاکری، "بررسی شیشه سرامیک‌های شفاف $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ در حضور آلایندگی، فرایندهای نوین در مهندسی مواد"، دوره ۹، شماره ۴، صفحه ۲۱-۲۶، ۱۳۹۴.

۶- پی‌نوشت

[1] Differential Thermal Analysis

[2] Spark Plasma Sintering

۵- مراجع

[1] X. Sun, J. Wen, Q. Guo, F. Pang, Z. Chen, Y. Luo, G. Peng & T. Wang, "Fluorescence properties and energy level structure of Ce-doped silica fiber materials", Optical Materials Express, vol. 7, pp. 751-759, 2017.

[2] V. D. Paygin, A. E. Ilela, D. E. Deulina, G. V. Lyamina, S. A. Stepanov & T. R. Alishin, "The XVIII International Conference on Prospects of Fundamental Sciences Development (PFSD 2021) 27-30 April 2021", Tomsk, Russia, vol. 2, 1989.

[3] E. S. Dvilis, O. L. Khasanov, D. T. Valiev & M. Kalashnikov, "Spark plasma sintering of transparent YAG:Ce ceramics with LiF flux", Journal of Physics: Conference Series, 1989 (2021) 012008, IOP Publishing.

[4] Y. Pan, M. Wu & Q. Su, "Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor", Material Science and Engineering, vol. 106, pp. 251-256, 2004.

[5] A. Saat, H. Harun & Z. Hamzah, "Synthesis and characterization of YAG: Ce prepared by solid state reaction method", Malaysian Journal of Analytical Science, vol. 15, pp. 101-105, 2011.

[6] C. S. Chou, C. Y. Wu, C. H. Yeh, R. Y. Yang & J. H. Chen, "The optimum conditions for solid-state-prepared $(Y_{3-x}Ce_x)$ Al₅O₁₂ phosphor using the Taguchi method", Advance Powder Technology, vol. 23, pp. 97-103, 2012.

[7] A. Lakshmanan, R. S. Kumar, V. P. Sivakumar, C. Thomas & M. T. Jose, "Synthesis, photoluminescence and thermal quenching of YAG:Ce phosphor for white light emitting diodes", Indian Journal of Pure Applied Physics, vol. 49, pp. 303-307, 2011.

[8] L. Wang, L. Mei, G. He, J. Li & L. Xu, "Preparation of Ce:YAG Glass-Ceramics with Low SiO₂", Journal of American Ceramic Society, vol. 94, pp. 3800-3803, 2011.

[9] H. Tagawa, "Thermal decomposition temperatures of metal sulfates", Thermochemical Acta, vol. 80, pp. 23-33, 1984.

[10] W. W. Wendlandt, "The thermal decomposition of yttrium and the rare earth metal sulphate hydrates", Journal of Inorganic. Nuclear Chemistry, pp. 751-754, 1985.