

ایجاد پوششهای نانو کریستالی سل ژل بکمک لیزر و بررسی رفتار اپتیکی آنها

غلامرضا گردانی^۱، رضا شجاع رضوی^۲، رضا مظفری نیا^۳

چکیده

در این تحقیق به بررسی امکان ایجاد پوششهای نانو کریستالی سل ژل سیلیکاتی با استفاده از لیزر پرداخته شده است. بدین منظور پوششهای سیلیکاتی آماده شده از طریق فرایند سل ژل با استفاده از یک لیزر Nd:YAG با حداکثر توان ۱kw تحت انرژی‌های مختلف لیزر مورد پخت قرار گرفت. همچنین نمونه‌هایی نیز با همان شرایط توسط کوره مورد پخت قرار گرفت. سپس پوششهای پخت شده تحت آزمونهای متالوگرافی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) و آنالیز تفرق اشعه X (XRD) قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که پوششهای پخت شده توسط لیزر نسبت به پوششهای تهیه شده توسط کوره از تراکم بیشتری برخوردار است (دانشسته تخلخل کمتری داشته) ضمن اینکه بدلیل شیب حرارتی کمتر و کوتاه شدن زمان فرایند از احتمال ایجاد ترک در پوشش لیزری شده کاسته شده است. همچنین نتایج حاصل از آنالیز XRD و روابط ریاضی موجود در این زمینه حاکی از نانو کریستاله بودن پوشش سل ژل پخت شده توسط لیزر بود. بطوریکه ذرات شکل گرفته بوسیله تابش لیزری یک محدوده اندازه باریکی را از خود نشان داد. بنابراین نانو کریستاله کردن پوششهای سل ژل توسط لیزر به کنترل ساختار و اندازه ذرات شکل گرفته در آن نسبت به روشهای مرسوم کمک شایانی کرده و خصوصیات جالب زیادی برای کاربردهای مغناطیسی یا اپتیکی ارائه خواهد داد.

کلمات کلیدی: سل ژل، نانو کریستال، لیزر

مقدمه

مواد با ساختارهای نانو نه تنها کاربردهای صنعتی متنوعی دارند؛ بلکه بعنوان پایه ای برای مطالعات علمی در مقیاس مولکولی محسوب می شوند. روش سل-ژل یک روش مناسب جهت تهیه نانو مواد با گستره وسیعی از ترکیبات شیمیایی می باشد. با توجه به پایداری شیمیایی و حرارتی مواد سیلیکاتی و نیز خواص اپتیکی و الکتریکی منحصر بفرد آن، با پیدایش و پیشرفت علم نانو تکنولوژی در سالهای اخیر تحقیقات زیادی بر روی تولید شیشه های سیلیکاتی نانو ساختار به روش سل-ژل انجام شده که از آن جمله می توان به تولید پوششهای سیلیکاتی با ساختارهای نانو متخلخل [۱] و تهیه شیشه سرامیکهای در اندازه نانو حاوی نانو کریستالهای مختلف [۲] اشاره کرد. از طرفی هنوز نرخ واکنشهای انجام شده در حین عملیات حرارتی پوششهای سل-ژل نانو سیلیکاتی و ارزیابی بعضی از اجزا کاملاً قابل کنترل نیست، بنابراین ممکن

^۱ - مربی - دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه صنعتی مالک اشتر - gordani@mut-es.ac.ir

^۲ - عضو هیات علمی - دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه صنعتی مالک اشتر - shoja_r@mut-es.ac.ir

^۳ - استادیار - دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

است محصول نهایی حفره دار گردد یا بشدت ترک بخورد و نانوفازهای ثانویه تشکیل شود [۳]. یکی از روشهایی که می تواند بر این مشکلات غلبه کند و امروزه تمایل به تحقیق بر روی آن در حال گسترش است استفاده از تابش پرتو لیزری بجای عملیات حرارتی های معمولی است تا بدین ترتیب بتوان به پوششهای کاملاً چگال، عاری از ترک و ریزساختارهای کاملاً کنترل شده و همگن دست یافت [۴]. از جمله مزایای این روش نسبت به روشهای معمول عملیات حرارتی می توان به تمرکز انرژی بسیار زیاد لیزر بر روی سطح در مدت زمان بسیار کوتاهتر نسبت به کوره، کاهش منطقه متاثر از حرارت و جلوگیری از رشد بی رویه دانه ها در مناطق مجاور، رفتار تراکم پذیری بهتر پوششها و امکان عملیات سطحی موضعی و غیر مخرب اشاره کرد [۵].

گسیلو و همکارانش [۶] با استفاده از لیزر توانستند پوششهای سل-ژل سیلیکاتی متراکم با اندازه تخلخل نانومتری بدست آورند که خواص فیزیکی کاملاً متفاوتی با پوششهای معمولی از خود نشان داد. همچنین هیرواکی و همکارانش [۷] با استفاده از تابش پرتو لیزر به چگالش و نانو کریستالیزه کردن پوششهای سیلیکا-تیتانا-آلومینا پرداختند و در روکش کردن زیرلایه با مقاومت حرارتی کم نظیر زیر لایه پلیمری استفاده نمودند.

هدف از این تحقیق نیز بررسی تأثیر پارامترهای مختلف لیزر بر میزان کریستاله شدن، چگونگی و تغییرات رفتار اپتیکی پوششهای سل-ژل سیلیکاتی بمنظور استفاده در کاربردهای مختلف اپتیکی است.

روش تحقیق

در این تحقیق نمونه های از جنس شیشه با ابعاد $60 \times 20 \times 2 \text{ mm}$ بعنوان زیرلایه استفاده گردید. سپس یک پوشش سیلیکاتی با استفاده از فرایند سل ژل به ضخامت 500 nm بر روی نمونه ها ایجاد گردید و سپس در دمای محیط خشک گردید. ترکیب شیمیایی این پوشش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی پوشش سیلیکاتی سل ژل

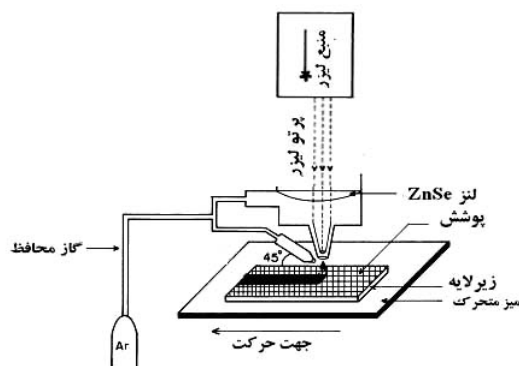
Na ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	نوع اکسید
<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۲	<۰/۰۴	<۰/۰۴	۳/۷	۹۲/۸۷	درصد وزنی

از یک لیزر پالسی Nd:YAG با حداکثر دانسیته انرژی ۱ کیلوژول بر سانتیمتر مربع جهت پخت پوششهای ایجاد شده استفاده گردید. تغییرات انرژی لیزر در محدوده ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ ژول و سرعت روبش ۱۵ میلی متر بر دقیقه انتخاب گردید. جدول ۲ عملیات مختلف لیزری جهت پخت پوشش را نشان می دهد. همچنین پرتو لیزر با استفاده از یک لنز ZnSe روی سطح نمونه ها به قطر ۱ میلی متر متمرکز شد و از یک میز متحرک مجهز به سیستم کنترل کامپیوتری با دقت 0.001 میلی متر جهت نگهداری و حرکت

نمونه‌ها جلو پرتو لیزر استفاده شد. میزان همپوشانی پاسبهای لیزری ۵۰٪ در تمامی نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شد. شکل ۱ شماتیک سیستم مونتاژ شده لیزری را برای این منظور نشان می‌دهد.

جدول ۲: عملیات مختلف لیزری جهت پخت پوشش

کد نمونه‌ها	انرژی لیزر (mj)	نرخ روبش (mm/min)	قطر پرتو لیزری (mm)
A	۲۵۰	۱۵	۲
B	۵۰۰	۱۵	۲
C	۷۵۰	۱۵	۲
D	۱۰۰۰	۱۵	۲

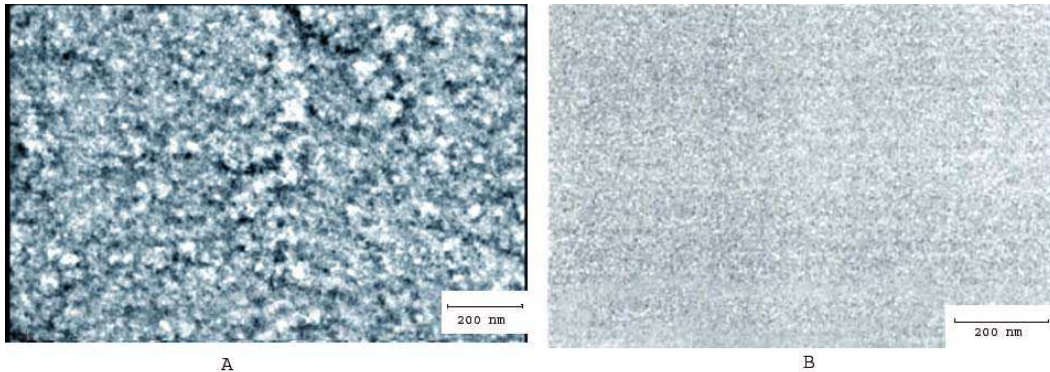


شکل ۱: شماتیک سیستم مونتاژ شده لیزری

از یک گاز محافظ آرگون نیز جهت حفاظت سطح در برابر اکسیداسیون در طی فرایند عملیات لیزری با دبی خروجی ۵lit/min استفاده گردید. بمنظور تعیین نوع ساختار پوششهای پخت شده پس از عملیات لیزری، آزمون آنالیز تفرق اشعه X (XRD) بر روی آنها صورت گرفت. همچنین رفتار اپتیکی پوششهای ایجاد شده با استفاده از لیزر در مقابل پرتوهای عمودی امواج الکترومغناطیسی در ناحیه نور مرئی با استفاده از اسپکتروسکوپی UV/VIS مورد بررسی قرار گرفت.

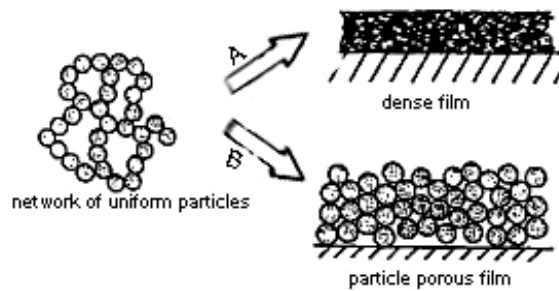
نتایج و بحث

مورفولوژی فیلمهای سیلیکاتی ایجاد شده با شرایط مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود ساختار سطح پوششهای ایجاد شده بستگی زیادی به روش تولید دارد. پوششهای ایجاد شده توسط فرایند معمول سل ژل (پخت در کوره) دارای یک ساختار متخلخل با اندازه تخلخل‌های غیریکنواخت است بطوریکه سطح اینگونه پوششها خشن و زبر به نظر می‌رسد (شکل ۲A).



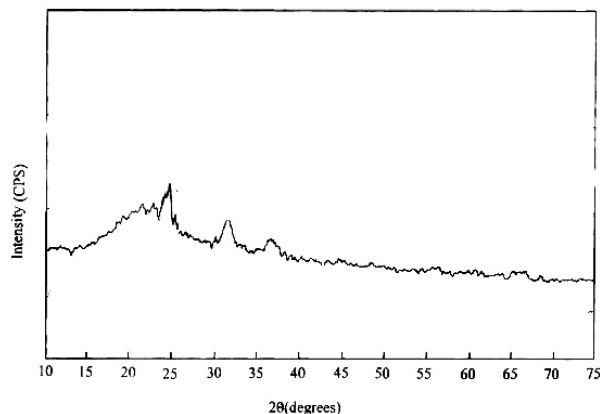
شکل ۲: مورفولوژی پوششهای ایجاد شده: (A) پخت در کوره (B) پخت تحت شرایط C عملیات لیزری

اما پوششهای سیلیکاتی ایجاد شده توسط فرایند پخت لیزری متراکم بوده و سطحی نسبتاً صاف و هموار از خود به نمایش می گذارد (شکل ۲B). بعلت حرارت دیدن ژل حاصل در مرحله خشک کردن و همچنین در مرحله پخت، مواد فرار موجود در ساختار ژل از آن خارج شده و باعث ایجاد تخلخل می گردد. اما توزیع و اندازه این تخلخلها بستگی زیادی به نوع فرایند پخت خواهد داشت. بطوریکه در پخت کوره ای دانسیته تخلخلها کمتر اما اندازه آنها نسبتاً بزرگ است. بنابراین ساختار پوشش حاصل از پخت در کوره متخلخل به نظر می رسد. اما در پخت توسط لیزر با اینکه دانسیته تخلخلها زیادتر است اما اندازه آنها بسیار کوچک بوده و در واقع یک پوشش متراکم با اندازه تخلخلهای کوچک ایجاد می گردد. اندازه این تخلخلها در برخی شرایط به حد نانومتر نیز می رسد. شماتیک تشکیل چنین ساختارهایی برای پوششهای سیلیکاتی ایجاد شده توسط روشهای سل ژل معمولی و پخت لیزری در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳: شماتیک تشکیل ساختارهای متخلخل و متراکم در پوششهای سیلیکاتی ایجاد شده توسط روشهای مختلف (A) پخت توسط لیزر (B) پخت در کوره

شکل ۴ طیف XRD پوشش سل ژل سیلیکاتی پخت شده توسط شرایط ۱ عملیات لیزری (نمونه A) را نشان می‌دهد. بر اساس این دیاگرام ساختار حاصل تحت این شرایط علاوه بر حالت آمورف حاوی یک فاز کریستالی SiO_2 است. عبارت دیگر ساختار حاصله یک ساختار مختلط حاوی فازهای آمورف و کریستالی SiO_2 است.



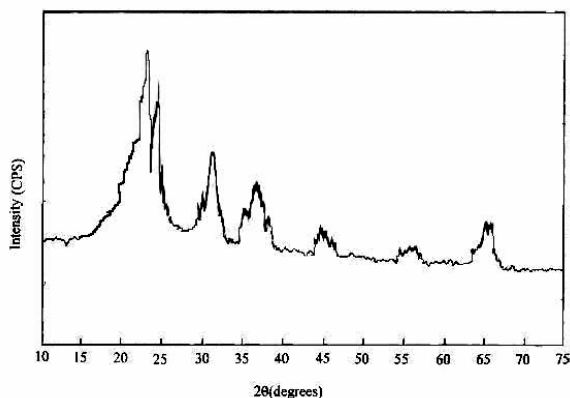
شکل ۴: طیف XRD پوشش SiO_2 نمونه A

نتیجه پراش فاز آمورف موجود در این ساختار، یک پیک با شدت نسبتاً ضعیف و پهنای نسبتاً زیاد است. اما نتیجه پراش فازهای کریستالی موجود در ساختار، پیکهای با شدتهای بالا و پهنای کم خواهد بود که در طول موجهای مختلف اشعه X اتفاق می‌افتد. بنابراین عملیات پخت لیزری تحت شرایط ۱ (نمونه A) تاحدی توانسته پوششهای سیلیکاتی با ساختار کریستالی بوجود آورد.

شکل ۵ طیف XRD پوشش سل ژل سیلیکاتی پخت شده تحت انرژی لیزر ۵۰۰ میلی ژول را نشان می‌دهد (نمونه B) همانگونه که ملاحظه می‌شود تحت این شرایط بر میزان فاز کریستاله افزوده شده و عمده ساختار از آمورف به کریستاله تبدیل شده است. در ضمن با افزایش سرعت سرد شدن از اندازه دانه‌های فاز کریستاله نیز کاسته شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در این شرایط پیکهای طیف XRD از شدت بیشتر و پهنای کمتری برخوردار شده اند و طبق رابطه موسوم به شرر (رابطه ۱) [۸] هرچه پهنای پیک کمتر شود اندازه دانه‌های کریستالی نیز کوچکتر خواهند شد.

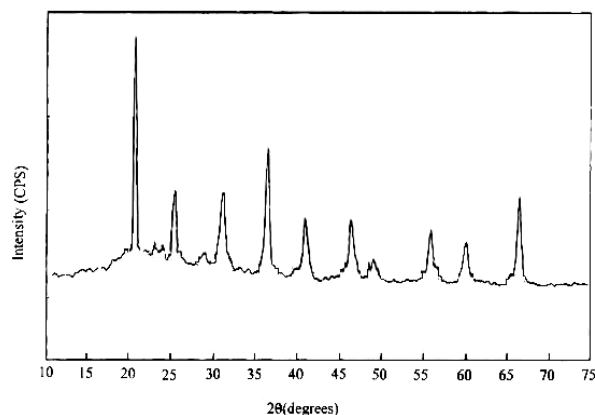
$$t = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه t اندازه دانه (nm)، λ طول موج اشعه X ($^{\circ}\text{A}$)، β پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک و θ نیم زاویه براگ است.



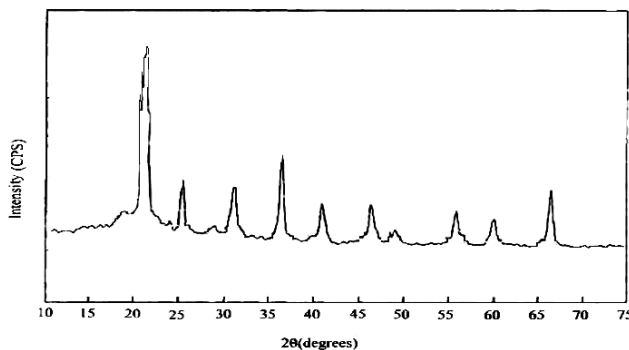
شکل ۵: طیف XRD پوشش SiO_2 نمونه B

شکل ۶ طیف XRD حاصل از پوشش سیلیکاتی تحت انرژی لیزر 750 mJ را نشان می دهد (نمونه C). تمامی این پیکها از شدت بالا و پهنای کم برخوردار بوده و بنابراین نمایانگر ساختاری کاملاً کریستاله است. در واقع در این مورد انرژی لیزر جهت کریستاله کردن ساختار کافی بوده و بنابراین سرعتهای سریع گرم و سرد شدن، اجازه رشد به دانه ها نداده است. مطابق با رابطه فوق الذکر، اندازه دانه های فاز کریستالی موجود در ساختار در محدوده $19-35$ نانومتر تخمین زده می شود.



شکل ۶: طیف XRD پوشش SiO_2 نمونه C

همانگونه که ملاحظه می شود تحت انرژی های 750 mJ ساختار پوشش سل ژل به یک ساختار نانو کریستالی تبدیل شده است. با افزایش بیشتر انرژی لیزری (تا 1000 mJ در نمونه D) ساختار همچنان کریستالی باقی مانده اما اندازه دانه های فاز کریستالی بزرگتر شده است (شکل ۷).



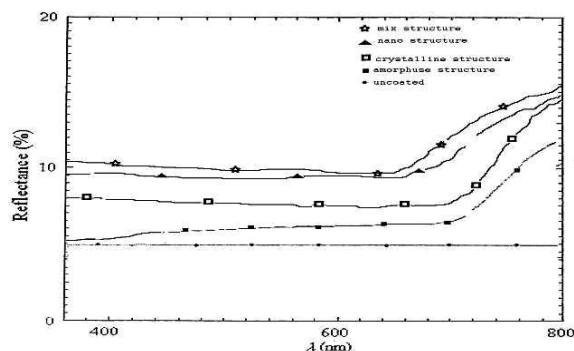
شکل ۷: طيف XRD پوشش SiO₂ نمونه D

بنابر آنچه ذکر شد با انتخاب شرایط مناسب عملیات لیزری در پخت پوششهای سل ژل سیلیکاتی می توان ساختارهای نانوکریستالی بدست آورد.

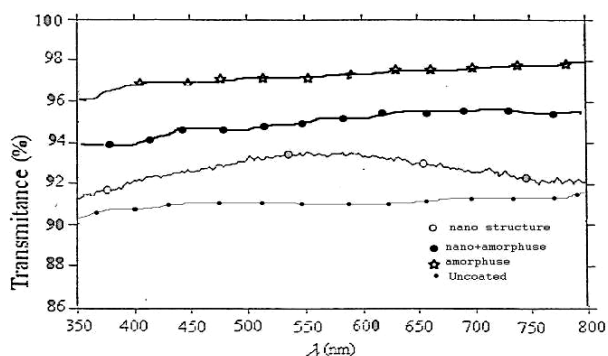
ارزیابی های اسپکتروسکوپی UV/VIS بمنظور بررسی رفتار اپتیکی پوششهای حاصل از شرایط مختلف عملیات لیزری بر روی نمونه ها صورت گرفت. از مجموع انرژی تابشی بر روی سطح اجسام درصدی از آن منعکس گردیده و بخشی از سطح عبور می کند. مقداری از آن نیز توسط مکانیزمهای جذب در درون مواد جذب می گردد. این مقادیر تحت تأثیر عیوب داخلی و بر حسب میزان و نوع عیب موجود در پوشش از قبیل مرزدانه، تخلخل و ناخالصی متغیر است.

رفتار اپتیکی پوششهای بدست آمده از عملیات مختلف لیزری در شکلهای ۸ و ۹ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود یکنواختی ساختار بر رفتار پوشش در برابر پرتوهای تابشی بسیار مؤثر است بطوریکه پوششهای کاملاً نانوکریستاله حالت مرزی از خود نشان می دهند.

همانطور که ملاحظه می شود نوع ساختار پوشش در عبور و انعکاس پرتوهای تابیده شده اثر داشته و شدت نور عبوری را تحت تأثیر قرار می دهد. با توجه به شکل ۸ با افزایش حالت نانوکریستاله در ساختار و همچنین افزایش یکنواختی در ساختار میزان بازتاب امواج نور از روی آنها افزایش یافته است. در اینحالت مناطق مرزدانه ای از چگالی بیشتری برخوردارند و بنابراین بر میزان حضور عیوب داخلی در پوشش افزوده می گردد و از میزان پرتو عبوری از پوشش کاسته شده و بر میزان جذب و انعکاس افزوده خواهد شد. همچنین از روی نمودارهای فوق نتایج دیگری حاصل می گردد بطوریکه می توان ملاحظه کرد که اولاً میزان عبور در تمام طول موجهای ناحیه نور مرئی یکسان نیست و با تغییرات طول موج پرتوهای عبور تحت تأثیر قرار می گیرند. ثانیاً هرچه لایه متراکم تر و ریزتر شود و بیشتر به حالت کریستاله نزدیک گردد، برخی از طول موجها را براحتی از خود عبور داده و در مقابل برخی دیگر از طول موجهای نور مرئی مانند یک سد عمل کرده و مانع عبور آنها می گردد.



شکل ۸: طیف پرتوهای بازتاب از سطح نمونه های بدون پوشش، همراه با سل ژل سیلیکاتی و همراه با عملیات لیزری متفاوت



شکل ۹: طیف پرتوهای عبور از نمونه های بدون پوشش، همراه با سل ژل سیلیکاتی و همراه با عملیات لیزری متفاوت.

نتیجه گیری

- ۱- ایجاد پوششهای نانو سیلیکاتی سل ژل توسط لیزر امکانپذیر است.
- ۲- با انتخاب صحیح پارامترهای لیزری می توان به ساختارهای کاملاً نانو کریستاله در پوششهای سل ژل سیلیکاتی دست یافت.
- ۳- با افزایش حالت نانو کریستاله در پوششها، بدلیل افزایش تراکم بر میزان جذب و انعکاس پرتوهای نوری توسط پوشش افزوده می گردد.
- ۴- در پوششهای نانو کریستاله بدلیل حضور مناطق مرز دانه ای بیشتر (و بنابراین حضور عیوب داخلی بیشتر) از میزان پرتو عبوری کاسته می گردد.
- ۵- بازتاب نور از روی پوششهای نانو کریستاله نسبت به حالتها دیگر بیشتر است.

مراجع

1. M.C. Goncalves and G.S. Attard, "Nanostructured Mesoporous Silica films", Rev. Adv. Mater. Sci. 4, 2003, 147-164.
2. J.T. Hosson and D.H.J. Teeuw, "Nano ceramic coatings produced by laser treatment", Surface Engineering vol. 15, No. 3, 1999.

3. R.F. Silva, W.L. Vasconcelos, "Influence of Processing Variables on the Pore Structure of Silica gels Obtained with tetraethylorthosilicate", *Materials Research*, vol. 2, No. 3, 1999, 197-200.
4. Jean-Claude Pivin "Formation of nanostructures with a controlled size distribution in Si-based gels by laser irradiation", *Materials Science-Poland*, vol 23 No, 1, 2005.
5. C.S. Sandu, V.S. Teodorescu, C. Ghica, B. Canut, M.G. Blanchin, J.A. Roger, A. Brioude, T. Bret, P. Hoffmann, C. Garapon "Densification and Crystallization of SnO₂: Sn sol-gel films using Excimer laser annealing", *Applied Surface Science* 208-209, 2003, pp. 382-387.
6. Gisele M. Neves, Rubia F.S. Lenza, Wander L. Vasconcelos "Evaluation of the influence of laser in the structure of silica Gels", *Materials Research*, vol. 5, No. 4, 2002, 447-451.
7. Hiroaki Imai,etal. "Alternative modification methods for sol-gel coatings of silica, Titana and Silica-Titana using ultraviolet irradiation and water vapor", *Thin solid films* 351, 1999, 91-94.
8. Kaszkur.Z, "Nanopowder diffraction analysis beyond the Bragg law applied to palladium", *Journal of Applied crystallugraphy*, 33, 2000, pp.87-94.

Optical behaviour of nanocrystalline silica sol-gel films prepared by laser sintering

G.R. Gordani¹, R. Shoja Razavi², R. Mozafarinia³
gordani@mut-es.ac.ir

Abstract

Nd:YAG 1KW pulsed laser was used to sintering and crystallization of silica sol-gel coatings on glass substrate. These coatings has prepared by laser process then compared to conventional sol-gel coating in structural item. Results show that laser sintering process produced a very dense film with a low density of porosity and crack. XRD analysis pattern and mathematical equation, indicated that laser sintered coats had nanocrystalline structure. That shown very short range in grain size.

Keywords: silica sol-gel coating, Nanocrystalline, laser sintering

¹ - Lecturer- department of materials engineering- MUT

² - Lecturer- department of materials engineering- MUT

³ - assistant professor-department of materials engineering- MUT