

بررسی اثر دما و زمان کلسیناسیون بر سنتز YAG نانو کریستال با استفاده از روش هم رسوبی نرمال

مهسا رحمانی^۱، امید میرزایی^{۲*}، محمد تجلی^۲

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

*O_Mirzaee@semnan.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۲۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۲۲)

چکیده

ایتريوم-آلومينيوم-گارنت (YAG، با فرمول شيميايي $Y_3Al_5O_{12}$) نانو کریستال از طریق روش هم رسوبی نرمال با استفاده از ایتريا و نیترا ت آلومینیوم به عنوان مواد اولیه و آمونیوم هیدروژن کربنات (NH_4HCO_3 ، AHC) به عنوان عامل رسوبگر سنتز شد. برای بررسی اثر دما و زمان کلسیناسیون پیش ماده حاصل در دمای $900-1100^\circ C$ به مدت ۲ ساعت و همچنین در دمای $1100^\circ C$ در زمان‌های مختلف دیگر (۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) تحت کلسیناسیون قرار گرفت. تغییرات ترکیب فاز و ریزساختار نمونه‌های سنتز شده توسط روش‌های مختلفی از قبیل پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، آنالیز حرارتی (TG/DTA)، آنالیز سطح ویژه (BET) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفتند. فاز مکعبی YAG با متوسط اندازه ذرات 33 nm و میزان سطح ویژه $30\text{ m}^2/\text{g}$ در دمای $1000^\circ C$ تشکیل شد. از طرف دیگر نانو کریستال YAG خالص با کلسینه کردن تنها به مدت ۱۵ دقیقه در دمای $1100^\circ C$ نیز حاصل شد. نتایج نشان داد افزایش دمای کلسیناسیون نسبت به زمان اثر بسیار بیش‌تری در افزایش اندازه متوسط کریستال‌ها و ذرات داشته است.

واژه‌های کلیدی:

سنتز YAG، نانو کریستال، هم رسوبی نرمال، دما و زمان کلسیناسیون.

۱- مقدمه

آلومینیوم، جهت استفاده در کاربردهایی مانند میزبان لیزرهای حالت-جامد با قدرت، LED های ساع کننده نور سفید، مواد فلورسانت^۲ و حتی جواهرات به شمار می‌آید [۱]. از زمان مطرح شدن این ماده تا سال‌های اخیر، روش چکرالسکی^۳ به عنوان یک روش متداول برای تولید تک کریستال^۴ YAG شناخته شده و تا

کاربردهای نوین مهندسی باعث شده است که در دهه‌های اخیر نیاز به طراحی و توسعه‌ی مواد سنتزی، ابعاد گسترده‌تری پیدا کند. یکی از مواد کریستالی سنتزی مهم، ترکیب ایتريوم-آلومینیوم-گارنت (YAG) با ساختار مکعبی^۱ از گروه گارنت به عنوان پایدارترین فاز از سه فاز موجود در سیستم ایتريوم-

از آن به دلیل نیاز به کنترل pH اولیه، مواد اولیه‌ی نسبتاً گران، زمان واکنش زیاد و بهره‌وری نسبتاً پایین، همراه با محدودیت‌هایی خواهد بود [۴، ۲۰]. هر چند روش‌های هیدروترمال و سلوترمال اساساً مشکلات یاد شده را در پی نخواهند داشت، اما نیاز این روش‌ها به تجهیزات پیچیده و گران قیمت جهت تأمین فشار و دمای مورد نیاز، بهره‌وری این روش‌ها را محدود کرده است [۲۱]. اما روش هم‌رسوبی به عنوان یک روش سنتز شیمیایی تر پرکاربرد، روشی مناسب برای تولید انبوه محصولات اکسیدی [۲۲] و همچنین روشی ساده برای سنتز پودر YAG با ترکیب هم‌وزن، بلورینگی خوب و تشکیل فاز خالص در دمای پایین به شمار می‌آید [۲۳-۲۴].

هرچند سنتز به روش هم‌رسوبی نسبتاً ساده محسوب می‌شود و همچنین ویژگی‌های فرآیندی سودمندی جهت تولید انبوه محصولات نانوپودرهای اکسید فلزی به همراه دارد، به دلیل وجود پارامترهای فرآیندی تأثیر گذار و همچنین ماهیت پیچیده‌ی واکنش‌های شیمیایی، مطالعات زیادی جهت بررسی اثر عوامل فرآیندی بر خصوصیات مختلف محصول نهایی صورت گرفته است. به عنوان نمونه، Li و همکارانش اثر پارامترهای فرآیندی و نوع پراکنده ساز و عامل رسوبگر بر شکل و اندازه ذرات حاصل را مورد بررسی قرار داده‌اند [۲۵]. علاوه بر پارامترهای فرآیندی مانند دما، غلظت، سرعت رسوب‌گیری، تغییرات pH و غیره، اثر افزودنی‌های متفاوت بر روی محصول نهایی [۲۳، ۲۶] و همچنین اثر افزودن پراکنده ساز^{۱۸} برای کنترل آگلومره‌های پودر YAG و تولید پودر کاملاً پراکنده [۲۷] و نهایتاً سیر تکامل فاز YAG و ریزساختار محصول نهایی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۸]. هر چند پیچیدگی‌های فرآیندی موجب شده است که عوامل شیمیایی دخیل در روش هم‌رسوبی همچنان کاملاً شناخته شده نباشند، در عین حال می‌توان با تکیه بر آزمایشات تجربی به پارامترهای بهینه‌ای برای تولید محصولی با خواص مناسب دست یافت. در پژوهش حاضر، نانو کریستال YAG توسط روش هم‌رسوبی نرمال (افزودن عامل رسوبگر به محلول نمک‌های کاتیونی) با استفاده از محلول‌های کاتیونی ایتريوم و

اندازه‌ی زیادی خواص نوری آن را بهبود داده است [۲]. با این حال، تولید تک کریستال همراه با محدودیت‌هایی مانند هزینه‌ی بالا، سخت بودن تولید کریستال‌هایی با ابعاد بزرگ و نیز ظرفیت وارد کردن مقدار کمی از عنصر دپ شونده^۵ در ساختار می‌باشد. به همین نسبت تولید پلی کریستال با خواص نوری در حد تک کریستال‌های حاصل از روش چکرالسکی، مزایایی مانند قیمت کم، سهولت ساخت، تولید انبوه، قابلیت تولید کریستال‌های بزرگ حاوی غلظت بالای عناصر دپ شونده و غیره را در بر خواهد داشت [۳]. به همین دلیل در سال‌های اخیر مطالعات زیادی روی سنتز YAG پلی کریستال صورت گرفته است.

هر چند سنتز حالت جامد^۶ پلی کریستال YAG، که عبارت است از آسیاب و سینترینگ^۷ مکرر مخلوط استوکیومتری^۸ از مواد اولیه، مشکلات روش چکرالسکی را تا حدی تعدیل کرده است، اما این روش نیز به طور ذاتی با محدودیت‌هایی از قبیل زمان و دمای حرارت‌دهی زیاد، کنترل سخت ریزساختار، اندازه دانه و توزیع اندازه دانه، حضور ناخالصی‌های نامطلوب و به وجود آمدن آگلومره‌های سخت^۹ مواجه است. از سوی دیگر، می‌توان با استفاده از روش‌های سنتز شیمیایی تر^{۱۰} و مخلوط کردن کاتیون‌های فلزی در حد اتمی به منظور کاهش دما و زمان سنتز و افزایش نرخ واکنش استفاده کرد [۴-۵].

روش‌های شیمیایی تر مختلفی برای سنتز مواد سرامیکی وجود دارد که هر کدام با توجه به خصوصیات فرآیندی دارای مزایا و محدودیت‌های خاص خود هستند. پژوهش‌های زیادی به منظور تولید پلی کریستال‌های YAG توسط روش‌های متنوع شیمیایی تر انجام گرفته است. به عنوان مثال می‌توان به روش‌های سل-ژل [۶-۷]، سل-ژل پیچینی^{۱۱} [۸] و سل-ژل احتراقی^{۱۲} [۹-۱۰]، سنتز هیدروترمال^{۱۳} [۱۱-۱۲] و سلوترمال^{۱۴} [۱۳]، هم‌رسوبی [۱۴-۱۶]، رسوب گذاری همگن^{۱۵} [۱۷]، اسپری پیرولیز^{۱۶} و آلتراسونیک اسپری پیرولیز^{۱۷} [۱۸-۱۹] و غیره اشاره کرد.

روش سل-ژل با این که به طور گسترده به منظور تولید مخلوط اکسید فلزات در دمای پایین مورد استفاده قرار می‌گیرد، استفاده

واکنش‌ها قرار داده شد. سپس رسوبات توسط فیلتر کردن با کمک پمپ خلأ جدا شدند و برای خروج عوامل اضافی ۴ بار با آب یون زدایی شده^{۲۵} و بار آخر با اتانول ۹۶٪ شست و شو داده شدند. رسوبات با قرار گرفتن در دمای °C ۸۰ به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه خشک کن به پودر سفید رنگی تبدیل شدند. پودر خشک شده در یک هاون آلومینایی تحت سایش قرا گرفت و سپس در دماهای °C ۹۰۰-۱۱۰۰ در مدت زمان ثابت ۲ ساعت و زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه در دمای ثابت °C ۱۱۰۰ کلسینه شد.

۲-۲- مشخصه یابی

جهت آنالیز فازهای حاصل از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس^{۲۶} ساخت شرکت بروکر آکس^{۲۷} آلمان، مدل D8 Advance و تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1/5418 \text{ \AA}$) استفاده شد. برای شناسایی و بررسی فازهای موجود از نرم افزار Xpert Highscore استفاده شد. متوسط اندازه کریستالیت^{۲۸} (D) با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس با استفاده از فرمول (۱) شرر^{۲۹} تعیین شد [۲۹-۳۰] که در آن K ضریب شکل^{۳۰} (مقداری بین ۰/۹ و ۰/۱)، λ طول موج، β پهنا در نصف بیش‌ترین ارتفاع پیک (FWHM) فاز مورد نظر و θ زاویه تفرق است.

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

طیف فروسرخ نمونه‌ها توسط دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^{۳۱} مدل Shimadzu 8400S در محدوده عدد موج cm^{-1} ۴۰۰-۴۰۰۰ به دست آمد. رفتار حرارتی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه آنالیز توزین حرارتی و آنالیز حرارتی افتراقی (TG/DTA) مدل BAHAR STA503 ساخت کشور آلمان با حرارت دهی از دمای اتاق تا °C ۱۲۰۰ با نرخ °C/min ۱۰ سنجیده شد. آنالیز سطح ویژه توسط روش BET (مدل دستگاه Belsorp mini II ساخت کشور ژاپن) با استفاده از گاز نیتروژن به عنوان ماده جذب شونده انجام شد. قبل از انجام تست BET

آلومینیوم و عامل رسوب دهنده AHC سنتز شد. پودرهای سنتزی توسط آنالیزهای مختلفی مانند پراش پرتو ایکس، طیف سنجی مادون قرمز، آنالیزهای حرارتی و ریزساختاری مورد بررسی قرار گرفتند. اثر دما و زمان کلسیناسیون بر تشکیل فاز و اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- روش ساخت نمونه

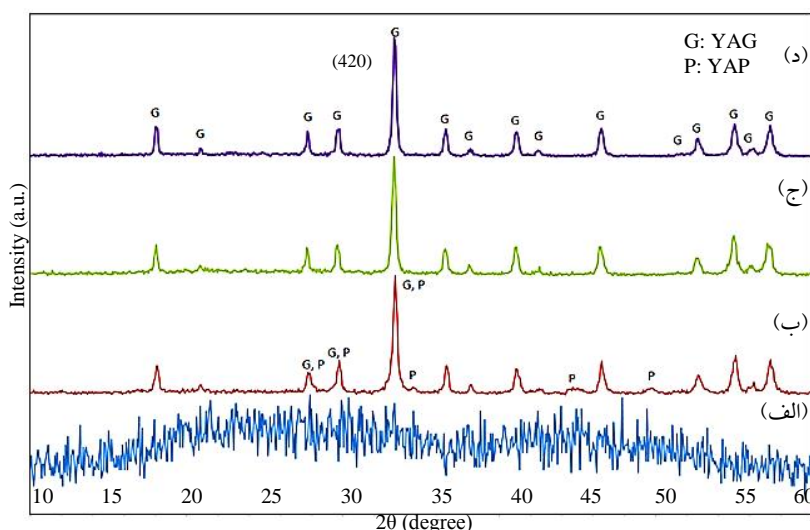
در این تحقیق برای تأمین یون‌های ایتريوم و آلومینیوم به ترتیب اکسید ایتريوم (Y_2O_3) با خلوص بیش از ۹۹/۹۹٪ (محصول شرکت آلفا ایسر^{۱۹} آلمان) و نترات آلومینیوم ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) با خلوص بیش از ۹۹/۹۸٪ (محصول شرکت مرک^{۲۰} آلمان) به عنوان مواد اولیه استفاده شدند. همچنین آمونیوم هیدروژن کربنات با فرمول شیمیایی NH_4HCO_3 (که به طور اختصاری AHC نامیده می‌شود) و با خلوص بیش از ۹۹٪ ساخت شرکت سیگما-آلدریچ^{۲۱} آلمان به عنوان عامل رسوبگر مورد استفاده قرار گرفت. اکسید ایتريوم در محلول اسید نیتریک ۱ مولار، تحت هم زدن مداوم و حرارت در دمای °C ۸۰-۹۰ درجه سانتی گراد حل شد تا محلول ۰/۳ مولار از کاتیون ایتريوم حاصل شد. برای تهیه محلول ۰/۵ مولار آلومینیوم، نترات آلومینیوم در آب مقطر تحت هم‌زدن در دمای محیط حل شد. محلول مادر از افزودن محلول ایتريوم و آلومینیوم به همدیگر و هم زدن مداوم به مدت ۱ ساعت حاصل شد. در روش هم‌رسوبی نرمال عامل رسوبگر به محلول کاتیونی افزوده می‌شود از این باب، محلول ۲ مولار آمونیوم هیدروژن کربنات با سرعت ۶ ml/min به محلول مادر که تحت هم زدن آرام در دمای محیط (۲۵ °C) قرار داشت، افزوده شد. به محض افزودن عامل رسوبگر رسوبات شروع به شکل‌گیری کردند. در حین افزودن AHC میزان pH مرتباً توسط یک دستگاه pH متر کنترل شد و تا رسیدن به حدود ۸ فرآیند تیتراسیون^{۲۲} متوقف شد. سوسپانسون^{۲۳} حاصل از رسوبات به مدت ۱ ساعت در دمای محیط بدون هم‌زدن (تحت ایجینگ^{۲۴}) به منظور کامل شدن

۳- بحث و نتایج

۳-۱- نتایج XRD

الگوی پراش پرتو ایکس برای پیش ماده حاصل قبل از کلسیناسیون و بعد از کلسینه شدن در دمای‌های مختلف به مدت ۲ ساعت در شکل ۱ آورده شده است.

پودر در دمای 150°C به مدت ۲ ساعت قرار داده شد تا رطوبت جذب شده خارج شود. D_{BET} با استفاده از نتایج سطح ویژه محاسبه شد. همچنین بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^{۳۳} مدل MIRA3 TESCAN انجام شد. اندازه ذرات مربوط به تصاویر ریزساختار با استفاده از نرم افزار IMAGEJ اندازه‌گیری شد.



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های: (الف): پیش ماده اولیه و کلسینه شده در دمای، (ب): 900°C ، (ج): 1000°C و (د): 1100°C به مدت ۲ ساعت

واکنش آلومینای آمورف باقی مانده در ساختار با فاز YAP شده و فاز پایدار YAG (که نسبت به فاز YAP آلومینیوم بیش تری در فرمول شیمیایی خود دارد) به صورت کاملاً خالص و بدون حضور فازهای ثانویه ایتریوم- آلومینیوم هگزاگونال و مونوکلینیک^{۳۴} تشکیل شده است. همچنین با افزایش بیش تر دما از 900°C به 1000°C تنها کریستاله شدن فاز YAG بهبود یافته و تغییرات فازی مشاهده نشده است.

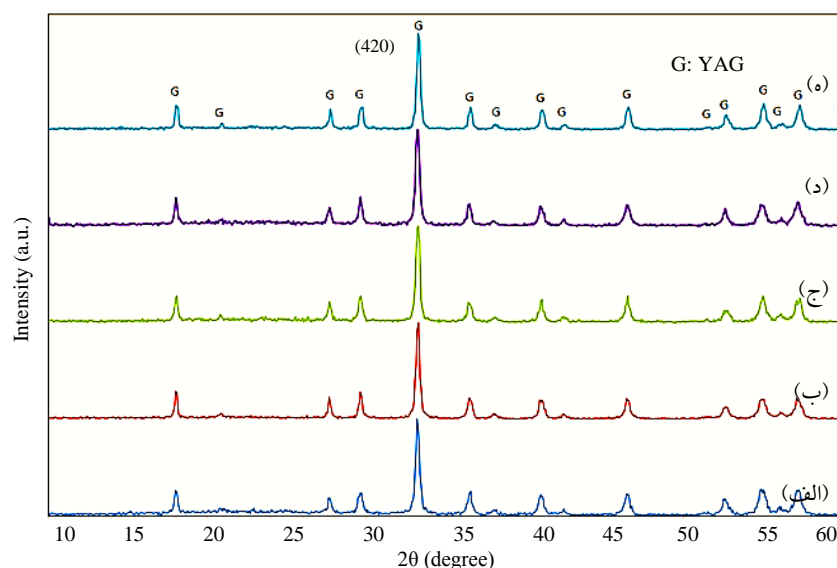
در شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های کلسینه شده در دمای ثابت 1100°C و در زمان‌های مختلف آورده شده است. مشخص است که برای نمونه کلسینه شده در مدت زمان کوتاه ۱۵ دقیقه اثری از فازهای ثانویه YAM و YAP دیده نمی‌شود و فاز YAG به طور کامل تشکیل شده است. همچنین به

الگوهای پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که رسوب در دمای محیط کاملاً آمورف است و هیچ اثری از کریستاله شدن در آن مشاهده نمی‌شود. با کلسینه کردن در دمای 900°C فاز YAG مکعبی (طبق با شماره ۰۰۴۰-۰۳۳-۰۳۳ کارت JCPDS) تشکیل شده است که در این دما همراه مقداری فاز YAP هگزاگونال^{۳۳} (طبق با شماره ۰۲۱۹-۰۱۶-۰۱۶ کارت JCPDS) با فرمول شیمیایی YAIO_3 مشاهده می‌شود [۳]. تشکیل فاز ثانویه YAP می‌تواند به علت ناهمگنی‌های موضعی در سوسپانسیون اولیه و در نتیجه جدایش فازی موضعی باشد که با خارج شدن از نسبت استوکیومتری YAG باعث ایجاد فازهای از نظر سنتیکی پایدار مانند YAP و YAM به جای فاز از نظر ترمودینامیکی پایدار YAG می‌شود [۳۱]. کلسینه کردن تا دمای 1000°C درجه سانتی گراد باعث

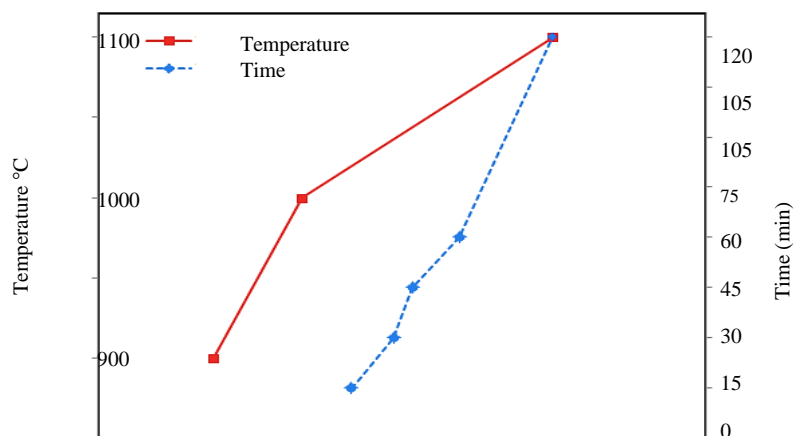
کریستالیت در دمای 1000°C حدود 24 nm می‌باشد و رشد سریع بلورها با افزایش دما تا 1100°C مشاهده می‌شود. مشخص است که مانند سایر فرآیندهای نفوذی افزایش دما نسبت به ازدیاد زمان کلسیناسیون اثر بیش‌تری بر افزایش اندازه بلورها داشته است. نمونه‌های کلسینه دمای 1100°C حتی به مدت بسیار کم نیز اندازه کریستالیت بیش‌تری نسبت به نمونه کلسینه شده در دمای 1000°C به مدت ۲ ساعت داشتند. بنابراین برای جلوگیری از فرآیند رشد دانه کاهش دمای بسیار مؤثرتر از زمان کلسیناسیون خواهد بود.

نظر می‌رسد با افزایش زمان حرارت‌دهی، کریستاله شدن افزایش می‌یابد. به طور مشابه Marlot و همکارانش تشکیل فاز YAG با کلسینه کردن در همین دما و مدت زمان کم ۱۰ دقیقه البته برای پودر سنتز شده از روش هم‌رسوبی معکوس^{۳۵} را گزارش کردند [۳۲].

متوسط اندازه کریستالیت^{۳۶} برای نانو پودرهای سنتز شده در دما-ها و زمان‌های مختلف از پیک (۴۲۰) XRD فاز YAG (یعنی پیک YAG با بیش‌ترین شدت) توسط فرمول شرر محاسبه شد که در شکل ۳ نتایج مورد نظر آورده شده است. متوسط اندازه



شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه کلسینه شده به مدت: (الف): ۱۵ دقیقه، (ب): ۳۰ دقیقه، (ج): ۴۵ دقیقه، (د): ۶۰ دقیقه و (ه): ۹۰ دقیقه در دمای 1100°C

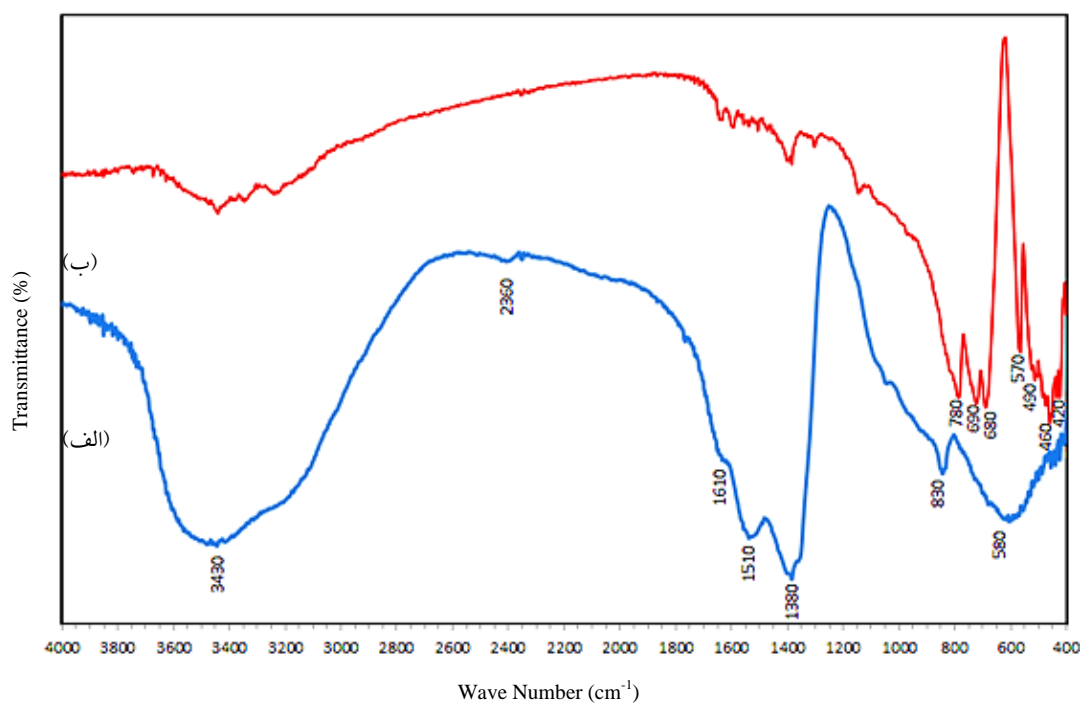


شکل (۳): متوسط اندازه کریستالیت پودرها، محاسبه شده توسط فرمول شرر (نمودار خط ممتد: مربوط به دماهای مختلف در زمان ثابت ۲ ساعت و نمودار خط چین: مربوط به کلسیناسیون در زمان‌های مختلف در دمای ثابت 1100°C)

۳-۲- طیف سنجی مادون قرمز

برای پیدا کردن آگاهی بیش تر نسبت به ساختار و ترکیب، پودرها تحت طیف سنجی IR قرار داده شدند و نتایج مربوط به نمونه سنتز شده قبل و بعد از کلسیناسیون در شکل ۴ آورده شده است. پیک‌های پهن در ناحیه 3430 cm^{-1} و 1610 cm^{-1} به ترتیب مربوط به کشش و خمش پیوند O-H موجود به علت حضور آب‌های کریستالی و جذب شده به صورت فیزیکی هستند که مشخص است با کلسینه کردن به علت جذب بیش تر آب از عمق این پیک‌ها کاسته شده است [۲۸]. پیک‌های واقع در ناحیه 1380 cm^{-1} و 830 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه

کربنات‌ها به صورت CO_3^{2-} می‌باشند. پیک قابل مشاهده در حدود 1510 cm^{-1} مربوط به کشش پیوندهای NH_4^+ و پیک واقع در ناحیه 2360 cm^{-1} مختص به ملکول CO_2 جذب شده از اتمسفر هوا می‌باشد. تغییرات نمودارها نشانگر این مسئله است که با کلسیناسیون از شدت پیک‌های مربوط به کربنات‌ها و پیوندهای NH_4^+ در اثر تجزیه شدن کاسته شده است [۳۳-۳۴]. در نمونه کلسینه شده در رنج 400 cm^{-1} - 800 cm^{-1} پیک‌های جدیدی به وجود آمده است که مطابق با مطالعات انجام شده حاکی از وجود ساختار YAG هستند [۳۵].



شکل (۴): نمودار طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای پودر سنتز شده: (الف): قبل و (ب): بعد از کلسیناسیون در دمای $1100\text{ }^\circ\text{C}$

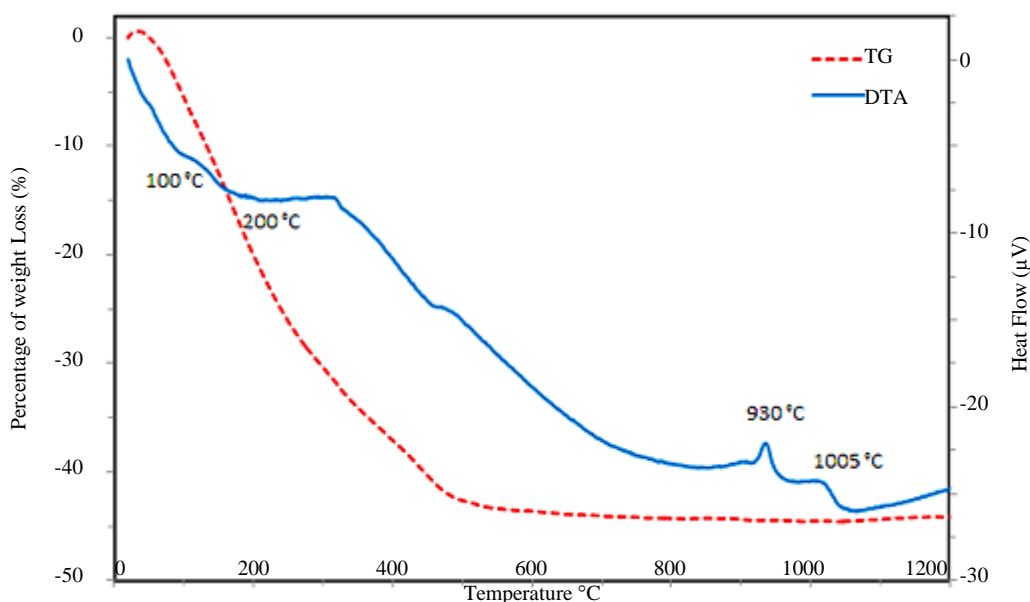
جذبی در ناحیه 680 cm^{-1} ، 570 cm^{-1} و 490 cm^{-1} نشان دهنده پیوندهای Y-O می‌باشند.

پیک‌های موجود در ناحیه 780 cm^{-1} و 690 cm^{-1} مربوط به کشش پیوندهای AlO_6 هشت وجهی و پیک‌های ناحیه 420 cm^{-1} و 460 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی AlO_4 هستند. ارتعاشات

۳-۳- آنالیز حرارتی

خروج آب و آمونیاک و تجزیه کربنات‌ها و هیدروکسیدهای موجود در پیش ماده است. کاهش وزن در دماهای بالاتر عمدتاً به علت تجزیه بیش تر ترکیبات کربناتی به گاز CO_2 و H_2O می‌باشد [۱۴].

مکانیزم تجزیه حرارتی پیش ماده YAG توسط آنالیز TG/DTA مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج در شکل ۵ آورده شده است. مشخص است که نمونه مراحل گوناگون تجزیه حرارتی را طی کرده و کاهش وزن نهایی تقریباً ۴۴/۴۶٪ داشته است. کاهش وزن عمده در کم تر از 400°C اتفاق افتاده است که مربوط به



شکل (۵): نمودار TG/DTA حاصل از پیش ماده YAG، تحت اتمسفر هوا، نرخ $10^\circ\text{C}/\text{min}$

1005°C مطابق با واکنش فاز YAP با آلومینای آمورف به منظور تشکیل فاز YAG است [۳۷]. آلومینای موجود در این دما معمولاً به صورت فاز θ می‌باشد و به علت کریستالیت کم در نمودار XRD قابل مشاهده نیست و در دمای بیش تر از 1200°C کریستالی می‌شود [۳۸-۳۹].

Li و همکارانش بر روی روش هم رسوبی معکوس توسط عوامل رسوبگر AHC و محلول آمونیاک (NH_4OH) تحقیقاتی انجام دادند [۴۰]. آن‌ها نشان دادند با استفاده از AHC پیش ماده آلومینیومی به صورت ترکیب آمونیوم دوسنایت^{۳۷} با فرمول $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ و پیش ماده ایترومی به صورت کربنات نرمال^{۳۸} $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ رسوب کرده و در نتیجه کاهش وزنی نهایی برابر با ۵۴/۲٪ در نمودار TG رخ داده است. همچنین با

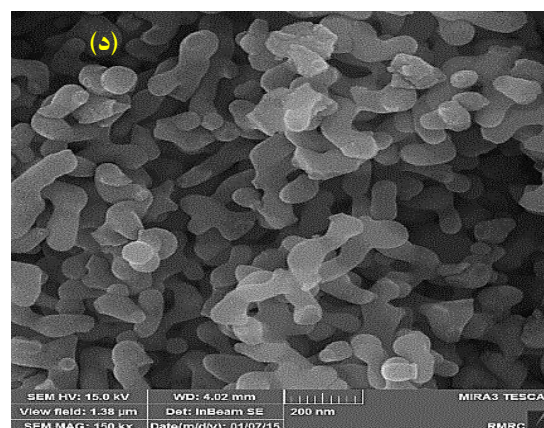
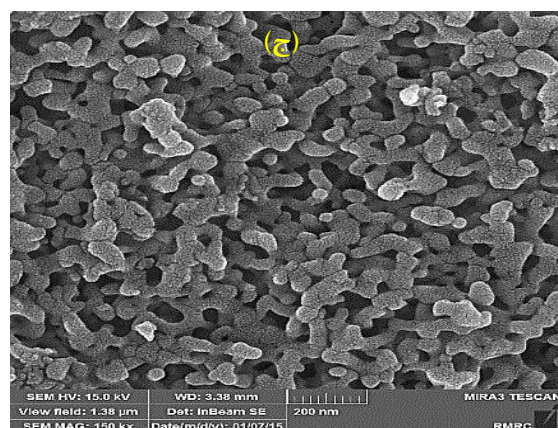
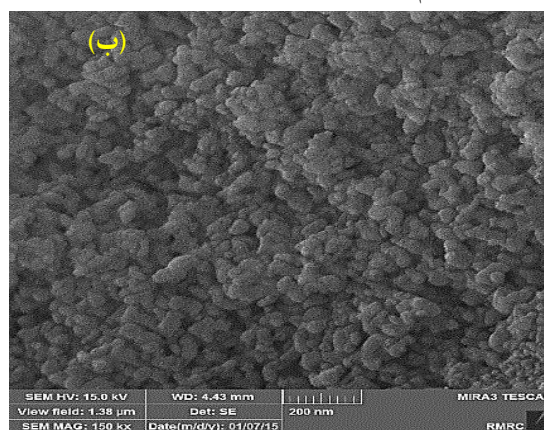
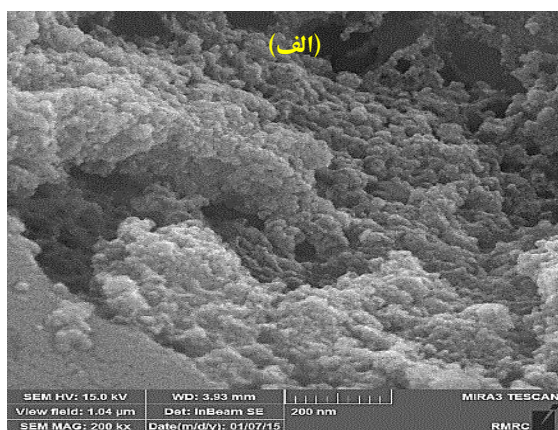
پیک گرمایگر کوچک در حدود دمای 100°C مربوط به تبخیر آب‌های سطحی است. پیک پهن در محدوده 200°C که به نظر می‌رسد با پیک قبلی تداخل پیدا کرده است مربوط به خروج آب‌های شیمیایی (ملکولی) و گروه‌های آمونیاکی می‌باشد که مصادف با خروج گاز NH_3 از سیستم در این محدوده دمایی است. نمایان شدن پیک گرمای تیز موجود در 930°C می‌تواند به علت کریستاله شدن فاز YAP به تنهایی و یا YAP و YAM با همدیگر باشد. از آنجایی که پیک‌های شناسایی شده در نمودار DTA یا DSC نسبت به نتایج XRD به علت نداشتن زمان کافی برای عملیات نفوذی، در دمای کمی بیش تر نمایان می‌شوند. مشخص است که نتایج DTA با نتایج XRD (شکل ۱) در تطابق هستند [۳۶]. پیک گرمای پهن در حدود دمای 1000°C

یا ۲) تشکیل شده باشند. حین عملیات تیتراسیون در محدوده pH بین ۵ تا ۶ رسوبات به شدت حالت ژل مانند پیدا می‌کنند (به گونه‌ای که هم خوردن آن‌ها دشوار می‌شود) این امر دلیل تشکیل فاز AIOOH است.

۴-۳- ریزساختار

تصاویر ریزساختار پیش ماده و نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف در شکل ۶ آورده شده است.

استفاده از آمونیاک، رسوبات هیدراتی آلومینیوم و ایتریوم تشکیل شده بوند که کاهش وزن نهایی ۳۷/۷۷٪ مشاهده شد اما به علت عدم مشاهده رسوب زله‌ای حضور فاز AIOOH گزارش نشده بود. مقدار کاهش وزن مشاهده شده در این مطالعه بین این دو مقدار ذکر شده است پس یون‌های آلومینیوم می‌توانند به صورت مخلوطی از AlOHCO_3 ، AIOOH و $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ و یون‌های ایتریوم به صورت مخلوطی از $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Y}(\text{CO}_3)\text{OH}$ (کربنات پایه^{۳۹}) و همچنین ترکیبات هیدراتی ایتریوم مانند $\text{Y}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n برابر ۱



شکل (۶): تصاویر ریزساختار نمونه‌های: (الف): پیش ماده اولیه و کلسینه شده در دمای، (ب): ۹۰۰ °C، (ج): ۱۰۰۰ °C و (د): ۱۱۰۰ °C

مدت ۲ ساعت

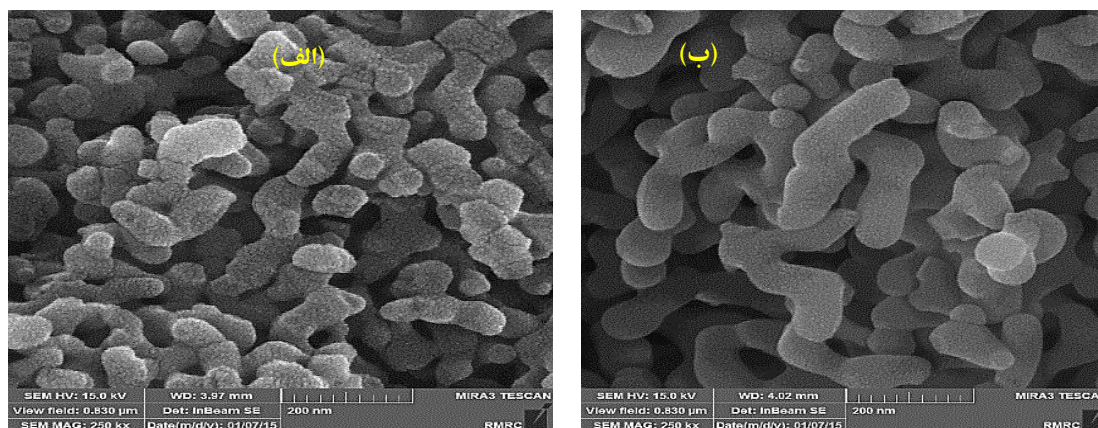
زله‌ای AIOOH به علت پیوندهای قوی هیدرژنی که باعث پل زدن ذرات به همدیگر می‌شود، نسبت به پیش ماده‌های کربناتی تمایل بیشتری به آگلومره شدن دارند [۴۱]. شستن با اتانول به دلیل جایگزین شدن به جای ملکول آب می‌تواند تاحدی باعث

پیش ماده از ذرات بسیار ریز تشکیل شده است که تفکیک آن‌ها در این بزرگ نمایی (که حتی بیش تر از بزرگ نمایی تصاویر دیگر است) چندان آسان نیست. میزان تشکیل آگلومره‌ها بستگی به ترکیب شیمیایی دارد، پیش ماده‌های هیدراتی با فاز

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad (2)$$

در این فرمول ρ دانسیته تئوری YAG ($4/55 \text{ g/cm}^3$) و S_{BET} سطح ویژه حاصل از تست BET است ($30 \text{ m}^2/\text{g}$). براساس اصول آنالیز BET اندازه ذرات مشخص شده، بستگی به میزان جذب گاز نیتروژن دارد و مقادیر D_{BET} به مقدار واقعی دانه سه بعدی نزدیک است که باید تقریباً $1/5$ برابر اندازه‌های دو بعدی D_{FESEM} باشد [۴۲]. نتایج D_{BET} و D_{FESEM} نشان دهنده این است که روابط ذکر شده در این مطالعه نیز برقرار است. همچنین تصاویر FESEM نمونه‌های کلسینه شده در دمای 1100°C در زمان‌های مختلف در شکل ۷ قابل مشاهده است. متوسط اندازه ذرات نمونه‌های کلسینه شده در زمان‌های ۱۵ دقیقه 40 nm است که با افزایش زمان ماندن در کوره در دمای 1100°C افزایش یافته است.

کاهش آگلومرها شود اما در کل ذرات به دلیل ریز بودن و زیاد بودن سطح ویژه تمایل به چسبیدن به همدیگر دارند. مشخص است که با افزایش دما از 900°C به 1100°C متوسط اندازه ذرات از تقریباً 21 nm به 33 nm و نهایتاً به 56 nm افزایش یافته است. افزایش گلویی‌های 40° بین ذرات با افزایش دما به بیش از 900°C نشانگر این است که تف جوشی 41° ذرات در حال آغاز است. دمای بالای مورد نیاز (1000°C) برای خالص شدن فاز YAG منجر به چسبیدن و آگلومره شدن ذرات شده است. اندازه کریستالیت‌های تعیین شده برای فاز YAG خالص توسط نمودار پراش پرتو ایکس (D_{XRD}) اندکی کم‌تر از مقدار تعیین شده با توجه به تصاویر FESEM (D_{FESEM}) است که این امر نشان‌گر این است که هر ذره در تصویر می‌تواند یک تک کریستال باشد. همچنین متوسط اندازه ذرات حاصل از تست BET (D_{BET}) برای نمونه خالص شده در دمای 1000°C توسط فرمول ۲ بررسی شد.



شکل (۷): تصویر ریزساختار نمونه‌های کلسینه شده به مدت: (الف): ۱۵ دقیقه و (ب): ۱۲۰ دقیقه در دمای 1100°C

دقیقه فاز خالص YAG تشکیل شد. با توجه به تصاویر FESEM متوسط اندازه ذرات پودر کلسینه شده در دمای 1000°C تقریباً برابر با 33 nm بود که تطابق خوبی با نتایج BET و XRD نشان داد. نتایج مربوط به نمونه‌های کلسینه شده در دماها و زمان‌های مختلف نشان داد که دما نسبت به زمان در افزایش اندازه کریستال‌ها و یا ذرات بسیار مؤثرتر عمل کرده است.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه پودر YAG توسط روش هم رسوبی نرمال و با استفاده از محلول‌های نیتراتی ایتریوم و آلومینیوم به عنوان مواد اولیه و محلول آمونیوم هیدروژن کربنات به عنوان عامل رسوبگر سنتز شد. با کلسینه کردن پودر حاصل در دمای 1000°C به مدت ۲ ساعت و همچنین در دمای 1100°C در زمان کوتاه ۱۵

- [10] Z. Yang, et al., "The influence of different conditions on the luminescent properties of YAG: Ce phosphor formed by combustion", *Journal of Luminescence*, Vol. 122, pp. 707-709, 2007.
- [11] B. Huang, et al., "Luminescent properties of low-temperature-hydrothermally-synthesized and post-treated YAG: Ce (5%) phosphors", *Optical Materials*, Vol. 36, No. 9, pp. 1561-1565, 2014.
- [12] A. Sahraneshin, et al., "Synthesis and morphology control of surface functionalized nanoscale yttrium aluminum garnet particles via supercritical hydrothermal method", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 58, No. 1, pp. 43-50, 2012.
- [13] X. Li, et al., "YAG: Ce nano-sized phosphor particles prepared by a solvothermal method", *Materials Research Bulletin*, Vol. 39, No. 12, pp. 1923-1930, 2004.
- [14] J. G. Li, et al., "Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, No. 14, pp. 2395-2405, 2000.
- [15] F. Yuan & H. Ryu, "Ce-doped YAG phosphor powders prepared by co-precipitation and heterogeneous precipitation", *Materials Science and Engineering*, Vol. 107B, No. 1, pp. 14-18, 2004.
- [16] S. Tong, T. Lu & W. Guo, "Synthesis of YAG powder by alcohol-water co-precipitation method", *Materials Letters*, Vol. 61, No. 21, pp. 4287-4289, 2007.
- [17] D. Sordelet, et al., "Synthesis of yttrium aluminum garnet precursor powders by homogeneous precipitation", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 14, No. 2, pp. 123-130, 1994.
- [18] Y. C. Kang, et al., "YAG: Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *Materials Research Bulletin*, Vol. 35, No. 5, pp. 789-798, 2000.
- ۵- مراجع**
- [1] J. Abell, et al., "An investigation of phase stability in the Y2O3-Al2O3 system", *Journal of Materials Science*, Vol. 9, No. 4, pp. 527-537, 1974.
- [2] A. Ikesue, "Polycrystalline Nd: YAG ceramics lasers", *Optical materials*, Vol. 19, No. 1, pp. 183-187, 2002.
- [3] Y. Ru, et al., "Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powder by homogeneous precipitation combined with supercritical carbon dioxide or ethanol fluid drying", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, No. 15, pp. 2903-2914, 2008.
- [4] Y. Pan, M. Wu & Q. Su, "Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG: Ce phosphor", *Materials Science and Engineering*, Vol. 106B, No. 3, pp. 251-256, 2004.
- [۵] م. دادخواه، و همکاران، "سنتر نانو ذرات منیزیا به روش شیمیایی و تاثیر آن بر خواص فیزیکی آلومینای زینتر شده"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال هشتم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۹۳، ۱۱۴-۱۰۷.
- [6] S. Hassanzadeh Tabrizi, "Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG: Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 21, No. 11, pp. 2443-2447, 2011.
- [7] R. Manalart & M. Rahaman, "Sol-gel processing and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders", *Journal of materials science*, Vol. 31, No. 13, pp. 3453-3458, 1996.
- [8] S. Hassanzadeh Tabrizi, "Synthesis and luminescence properties of YAG: Ce nanopowder prepared by the Pechini method", *Advanced Powder Technology*, Vol. 23, No. 3, pp. 324-327, 2012.
- [9] G. Xia, et al., "Structural and optical properties of YAG: Ce 3+ phosphors by sol-gel combustion method", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 279, No. 3, pp. 357-362, 2005.

- [29] Y. Alizad Farzin, O. Mirzaee & A. Ghasemi, "Influence of Mg and Ni substitution on structural, microstructural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Co}_{2-x}\text{Mg}_x/2\text{Ni}_x/2\text{Fe}_12\text{O}_{22}$ (Co₂Y) hexaferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 371, pp. 14-19, 2014.
- [۳۰] م. شایگانی مدد، و همکاران، "تاثیر عملیات حرارتی و اندازه ذره بر تغییرات فازی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال چهارم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۸۹، ۵۷ - ۵۱.
- [31] M. Nyman, et al., "Comparison of Solid- State and Spray- Pyrolysis Synthesis of Yttrium Aluminate Powders", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 5, pp. 1231-1238, 1997.
- [32] C. Marlot, et al., "Synthesis of YAG nanopowder by the co-precipitation method: Influence of pH and study of the reaction mechanisms", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 191, pp. 114-120, 2012.
- [33] J. Li, et al., "Synthesis of nanosized Nd: YAG powders via gel combustion", *Ceramics international*, Vol. 33, No. 6, pp. 1047-1052, 2007.
- [34] W. Jieqiang, et al., "Effect of sulfate ions on YAG powders synthesized by microwave homogeneous precipitation", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, No. 1, pp. 284-287, 2006.
- [35] X. Li, et al., "Production of nanosized YAG powders with spherical morphology and nonaggregation via a solvothermal method", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87, No. 12, pp. 2288-2290, 2004.
- [36] J. Tan, et al., "Preparation of nanometer-sized (1-x) SnO₂ · xSb₂O₃ conductive pigment powders and the hydrolysis behavior of urea", *Dyes and pigments*, Vol. 61, No. 1, pp. 31-38, 2004.
- [37] A. Y. Nejman, et al., "Conditions and macromechanism of solid-phase synthesis of yttrium aluminates", *Journal Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, ISSN 0044-457X, Vol. 25, No. 9, pp. 2340-2345, 1980.
- [19] Y. Zhou, et al., "Morphology control and luminescence properties of YAG: Eu phosphors prepared by spray pyrolysis", *Materials research bulletin*, Vol. 38, No. 8, pp. 1289-1299, 2003.
- [20] Y. S. Ho, et al., "Effects of Molar Ratio of Acetylacetone to Aluminum Precursor on the Yttrium Aluminum Garnet (Y₃Al₅O₁₂, YAG) Formation by a Sol-Gel Process", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 12, No. S2, 2015.
- [21] X. Zhang, et al., "Synthesis of monodisperse and spherical YAG nanopowder by a mixed solvothermal method", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 372, No. 1, pp. 300-303, 2004.
- [22] H. Wang, L. Gao & K. Niihara, "Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method", *Materials Science and Engineering*, Vol. 288A, No. 1, pp. 1-4, 2000.
- [23] J. Li, et al., "Co-precipitation synthesis route to yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, No. 11, pp. 2971-2979, 2012.
- [24] J. Li, et al., "A homogeneous co-precipitation method to synthesize highly sinterability YAG powders for transparent ceramics", *Ceramics International*, Vol. 41, No. 2, pp. 3283-3287, 2015.
- [25] X. Li, et al., "Preparation of YAG: Nd nano-sized powder by co-precipitation method", *Materials Science and Engineering*, Vol. 379A, No. 1, pp. 347-350, 2004.
- [26] J. Cheng, et al., "Low-temperature solution synthesis and characterization of Ce-doped YAG nanoparticles", *Journal of Rare Earths*, Vol. 33, No. 6, pp. 591-598, 2015.
- [27] G. Xu, et al., "Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method", *Materials letters*, Vol. 60, No. 7, pp. 962-965, 2006.
- [28] J. Su, et al., "Preparation and characterization of Y₃Al₅O₁₂ (YAG) nano-powder by co-precipitation method", *Materials Research Bulletin*, Vol. 40, No. 8, pp. 1279-1285, 2005.

- [23] Suspension
 [24] Aging
 [25] Deionized water
 [26] XRD
 [27] Bruker Axe
 [28] Crystallite
 [29] Scherrer
 [30] Shape coefficient
 [31] FTIR
 [32] FESEM
 [33] Hexagonal
 [34] Monoclinic
 [35] Inverse co-precipitation
 [36] Mean crystallite size
 [37] Ammonium dawsonite
 [38] Normal carbonate
 [39] Basic carbonate
 [40] Necks
 [41] Sintering
- [38] K. Hayashi, et al., "Phase Transformation of Alumina Derived from Ammonium Aluminium Carbonate Hydroxide (AACH)", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 99, No. 1151, pp. 550-555, 1991.
- [39] V. Saraswati, G. Rao & G. R. Rao, "Structural evolution in alumina gel", Journal of materials science, Vol. 22, No. 7, pp. 2529-2534, 1987.
- [40] Y. Sang, et al., "Formation and calcination temperature-dependent sintering activity of YAG precursor synthesized via reverse titration method", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, No. 5, pp. 2407-2413, 2011.
- [41] T. Takamori & L. D. David, "Controlled nucleation for hydrothermal growth of yttrium-aluminum garnet powders", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 65, No. 9, pp. 1282-1286, 1986.
- [42] A. Jilavenkatesa, S. Dapkunas & L. Lum, "Particle Size Characterization", National Institute of Standards and Trchnology, Sp. Publ. 960, Vol. 188, 2001.

۷- پی نوشت

- [1] Cubic
 [2] Fluorescent
 [3] Czozhralski
 [4] Single crystal
 [5] Dopant
 [6] Solid state reaction
 [7] Sintering
 [8] Stoichiometry
 [9] Hard agglomeration
 [10] Wet chemical process
 [11] Pechini sol-gel
 [12] Sol-gel combustion process
 [13] Hydrothermal
 [14] Solvothermal
 [15] Hemo precipitation
 [16] Spray pyrolysis
 [17] Ultrasonic Spray pyrolysis
 [18] Surfactant
 [19] Alfa Aesar
 [20] Merck
 [21] Sigma-Aldrich
 [22] Titration