

روش‌های سنتز نانو ذرات ایتیریم آلومینیوم گارنت (YAG)

پوریا متولیان

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان

چکیده

کاربردهای نوین مهندسی موجب شده است که در دهه‌های اخیر نیاز به طراحی، تولید و توسعه نانومواد سنتزی، ابعاد وسیع‌تری پیدا کند. یکی از مواد کریستالی سنتزی مهم، ترکیب ایتیریم آلومینیوم گارنت (YAG) ساختار مکعبی از گروه گارنت به‌عنوان پایدارترین فاز از سه فاز موجود در سیستم ایتیریم آلومینیوم، جهت استفاده در کاربردهایی مانند میزبان لیزرهای حالت جامد، LED های ساطع کننده نور سفید، مواد فلورسانت، کامپوزیت‌ها و حتی جواهرات به شمار می‌آید. از رایج‌ترین روش‌های مورد استفاده جهت سنتز پودرهای گارنت می‌توان به روش‌های سنتز حالت جامد، سل ژل و... اشاره کرد. به همین دلیل در سال‌های اخیر مطالعات زیادی روی روش‌های سنتز نانو پودرهای YAG صورت گرفته است. در پژوهش حاضر نیز به بررسی و تحلیل روش‌های اخیر سنتز نانو پودرهای YAG جهت تولید و شناسایی بهتر این نوع از مواد مهم و پرکاربرد در صنعت پرداخته‌ایم.

واژه‌های کلیدی: سنتز، نانو پودر، YAG.

ایمیل نویسنده مسئول: pourya.motavallian@semnan.ac.ir

۱- مقدمه

تولید نانو ذرات پایدار سرامیکی با درجه خلوص بالا و با روش‌های نوین و اقتصادی به دلیل کاربردهای ویژه در ساخت لیزرهای جامد و تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری - سرامیکی مورد استفاده در ابررساناها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با سنتز نانوذرات پودر ایتیریم آلومینیوم گارنت^۱ (YAG) خالص به عنوان یک ماده سرامیکی مدرن دوست دار محیط زیست، ساخت محصولات منتج از این نانوذرات به روشی ساده و کم‌هزینه صورت گرفته است. ایتیریم آلومینیوم گارنت (YAG) یک سرامیک اکسیدی با خواص کاربردی و ساختاری برجسته می‌باشد. این ماده دارای استحکام دما بالای عالی و نرخ خزش کم و خواص مکانیکی مناسب است. در ابتدا، YAG به شکل تک‌بلور خود که با روش رشد بلور تهیه می‌شود، کاربرد داشت ولی در سال‌های اخیر کاربرد YAG از تک‌بلور آن به دلیل افزایش دسترسی به پودر با خلوص بالا و فناوری‌های فرآیندی پیشرفته به سمت استفاده از چند بلوری آن پیش رفته است. به دلیل تولید قطعات پیچیده‌تر با هزینه کمتر در سرامیک‌های چند بلوری، تقاضا برای این نوع سرامیک‌ها افزایش یافته است. برای افزایش میزان عبور خطی در سرامیک‌های چند بلوری، حذف تخلخل‌ها و فازهای ثانویه الزامی است. فازهای ثانویه اغلب در اثر ناخالصی‌ها یا انحراف از ترکیب استوکیومتری ایجاد می‌شود. ایتیریم آلومینیوم گارنت (YAG) با داشتن فرمول شیمیایی $Y_3Al_5O_{12}$ ، به‌عنوان میزبان لیزر و پنجره شفاف IR مورد استفاده قرار می‌گیرد. ایتیریم آلومینیوم گارنت بلوری دارای ساختار مکعبی گارنت است. YAG از لحاظ مکانیکی قوی،

فیزیکی سخت، ایزوتروپ نوری و شفاف از ۳۰۰ نانومتر تا ۴ میکرون است [۱]. تک کریستال‌های YAG قادر به دریافت یون‌های فعال‌کننده لیزر سه‌گانه از هر دو گروه انتقالی و فلزات نادر است. YAG نه تنها یک ماده لیزری بسیار مهم است، بلکه یک ماده ساختاری با درجه حرارت بالا و یک ماده فلورسانس است. در حال حاضر، تک کریستال Nd دوپ شده در YAG گسترده‌ترین کاربرد را در بین مواد لیزر حالت جامد دارد. از همان اوایل دهه ۱۹۶۰ برای استفاده از لیزرهای فلورسانس و حالت جامد، کریستال‌های تک فاز توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. با این حال، توجه بیشتری به ساخت سرامیک‌های YAG صورت گرفته است، زیرا خواص مکانیکی دما بالا و نوری را بهبود داده‌اند [۲]. روش چکرالسکی^۲ یک روش معمول برای تولید YAG تک کریستال است. در این روش، کریستال از یک مذاب ساخته شده است. ساخت تک کریستال‌های YAG بسیار گران است، و همچنین جهت‌گیری تک کریستال‌های YAG با اندازه بزرگ بسیار دشوار است. توسعه تدریجی در طی تولید کریستال از مذاب در یک گرادیان حرارتی برآیند تنش باقی‌مانده در یک کریستال تک است. حداکثر هسته تنش با الگوی تنش می‌تواند منجر به ترک‌خوردگی در هنگام خنک‌سازی و یا در طول دوره بهره‌برداری شود.

فرآیند و تولید سرامیک‌های شفاف پلی کریستالی دارای مزایای فراوانی نسبت به روش‌های رشد تک کریستال معمولی، از جمله تولید سریع‌تر، امکان تولید اندازه‌های بزرگ و ساختارهای پیچیده است. علاوه بر این، غلظت‌های نسبتاً بزرگ و یکنواخت دوپنت و

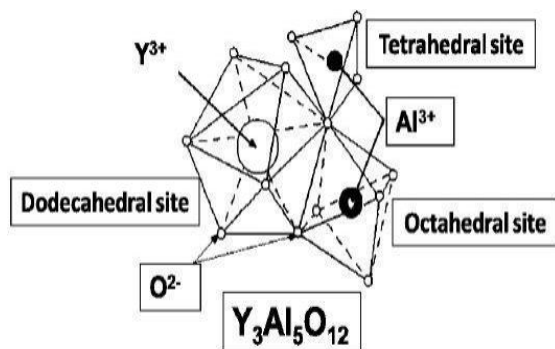
² Czochralski method

¹ Yttrium Aluminium Garnet

کریستالوگرافی بلور وابسته است. به علت ناهمسانگردی، بردار مغناطش مکان‌های ترجیحی مشخصی را در شبکه بلوری انتخاب می‌کند که اصطلاحاً مغناطش آسان یا به‌طور ساده‌تر محور آسان نامیده می‌شود [۵].

۳- معرفی ایتیریم آلومینیم گارنت (YAG)

ایتیریم آلومینیم گارنت (YAG) یک ماده کریستالی از گروه گارنت می‌باشد. با توجه به ساختار کریستالی مکعبی متقارن مرکزدار، خواص نوری YAG، همسانگرد است. سرامیک‌های YAG شفاف به دلیل داشتن پایداری حرارتی بالا، خواص شیمیایی پایدار و خواص نوری همگن، نه تنها به‌عنوان مواد ساختاری دما بالا، بلکه به‌عنوان ماده میزبان برای کاربردهای فلورسانس و لیزرهای حالت جامد توان بالا نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. سرامیک پلی کریستال شفاف YAG به علت آسان‌تر بودن ساخت قطعات بزرگ، اشکال پیچیده و به‌ویژه قیمت مناسب‌تر آن نسبت به تک کریستال خود، جایگزین مناسبی برای آن محسوب می‌شود و کاربردهای بسیاری پیدا کرده است. ایتیریم آلومینیم گارنت ($YAG-Y_3Al_5O_{12}$) دارای ساختار کریستالی مکعبی است و همچنین ایتیریم آلومینیم پروسکیت ($YAP-YAlO_3$) و ایتیریم آلومینیم مونوکلینیک ($YAM-Y_2Al_4O_9$) به ترتیب دارای ساختارهای ارترومبیک و هگزاگونال هستند. ایتیریم آلومینیم گارنت حاوی ۸ فرمول در واحد سلول به دلیل ساختار مکعبی است. ساختار بلوری YAG [۶] در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- ساختار کریستالی YAG [۶]

نسبت کاتیونی YAG (Y: Al) برابر با ۵:۳ است، بنابراین انحراف کوچکی از نسبت استوکیومتری به ترتیب فازهای ثانویه مانند YAM و YAP را به وجود می‌آورد.

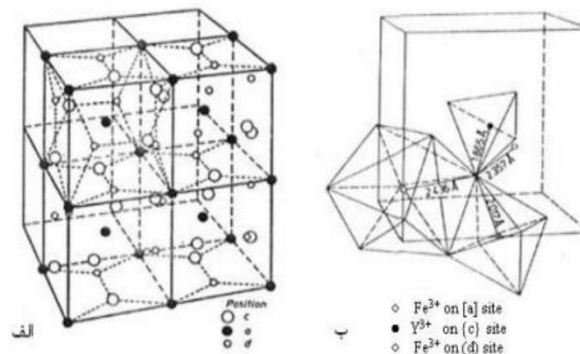
سه ترکیب پایدار در فشار محیط در سیستم $Y_2O_3-Al_2O_3$ وجود دارد. این‌ها (YAG) $Y_3Al_5O_{12}$ ، (YAP) $YAlO_3$ و (YAM) $Y_2Al_4O_9$ هستند. شکل ۳ دیاگرام فاز زیر فازهای مختلف در سیستم $Al_2O_3-Y_2O_3$ را نشان می‌دهد [۷]. همان‌طور که مشاهده می‌شود پایین‌ترین دمای تشکیل مذاب در سیستم $1820^\circ C$ و دمای ذوب متجانس YAG $1942^\circ C$ است.

بهبود رفتار مکانیکی نیز می‌تواند حاصل شود. دمای زینترینگ سرامیک‌های شفاف پایین‌تر از دمای ذوب آن‌هاست. بنابراین، ساخت سرامیک‌های شفاف پلی کریستالی در دمای پایین‌تر نسبت به تک کریستال‌ها بسیار آسان است. شرایط شفافیت سرامیک‌های شفاف پلی کریستالی عبارت‌اند از [۳]:

- چگالی بدنه زینتر شده بسیار بالا باشد (به اندازه کافی به چگالی نظری نزدیک باشد) و منافذی نداشته باشد.
- بدنه زینتر شده نیز باید از فازهای ثانویه و منافذ خالی باشد.
- اندازه دانه باید در سطح زیر میکرون باشد اگر کریستالوگرافی ساختار غیر مکعبی باشد.

۲- گارنت‌ها

گارنت‌ها به موادی وسیعی از میزرها با فرمول شیمیایی $M^{2+}M^{3+}Si_3O_{12}$ نشان داده می‌شوند. M^{2+} و M^{3+} به ترتیب عناصر دو و سه ظرفیتی مختلفی مثل Al و Ca می‌باشند. گارنت‌ها گروهی از سیلیکات‌های طبیعی هستند که ساختار عمومی آن توسط منزر^۱ شناسای شد. ساختار گارنت‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. این مواد دارای ساختار اورتورمبیک هستند اما کاتیون‌های سه ظرفیتی مثل (Fe^{3+}) فضاهای اکتاهدرال، دودکاهدرال و تتراهدرال را اشغال می‌کنند [۴].



شکل ۱- الف) ساختار گارنت ب) مواضع تتراهدرال و اکتاهدرال و دودکاهدرال [۴]

گارنت‌ها به دو گروه عمده گارنت‌های پارامغناطیس و فری‌مغناطیس تقسیم می‌شوند. گارنت‌های پارامغناطیس عموماً بر پایه آلومینوم و گالیم با فرمول کلی $R_3Ga_5O_{12}$ و $R_3Al_5O_{12}$ می‌باشند. که R نشانگر عناصر نادر خاکی است. نمونه اصلی گارنت‌های فری مغناطیس، گارنت آهن ایتیریم است. گارنت‌های فری مغناطیس دارای رابطه $(3/2 M_2O_3)_c(Fe_2O_3)_d$ هستند. که a مکان اکتاهدرال با همسایگی ۶ یون اکسیژن، c مکان دودکاهدرال با عدد همسایگی ۸ یون اکسیژن و d مکان تتراهدرال با همسایگی ۴ یون اکسیژن است. M یون خاکی سه ظرفیتی است. خواص گارنت‌ها نه تنها به مقدار مغناطش بلکه همچنین به آرایش بردار مغناطش نسبت به محورهای

² Yttrium Aluminium Perovskite

³ Yttrium Aluminium Monoclinic

¹ Menzer

شفافیت پس از زینتر کمک می‌کند. ریخته‌گری نواری و دوغابی نیز برای استحکام و همگیری استفاده می‌شوند. برخی از روش‌های همگیری عبارت‌اند از استفاده از فشار و درجه حرارت به‌طور هم‌زمان از قبیل پرس ایزواستاتیک داغ (HIP)، پرس داغ (HP)، زینتر پلاسمای جرقه‌ای (SPS) و... زینتر سرامیک‌های YAG به دلیل نقطه ذوب بالا دشوار است. این نقطه ذوب بالا (1930°C) به علت نفوذ آهسته یون‌های ایتیم است [۱۴].

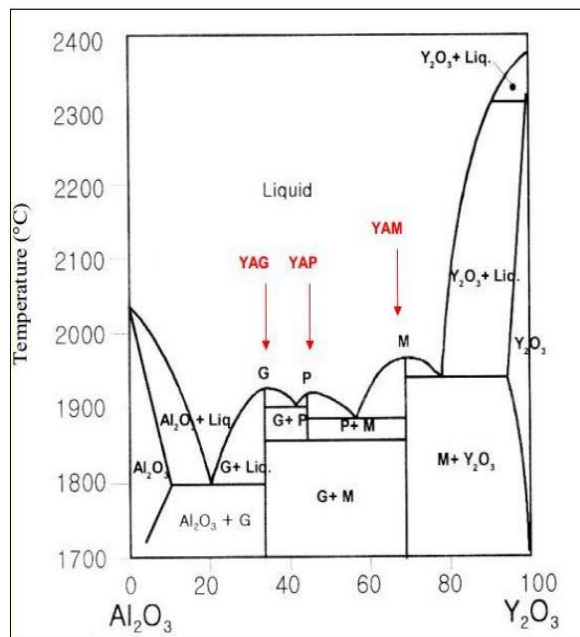
دو روش مهم سنتز پودر ایتیم آلومینیوم گارنت عبارت‌اند از فرایند واکنش حالت جامد و فرایند شیمیایی تر. فرایند شیمیایی تر دوباره به زیربخش‌هایی تقسیم می‌شود که شامل فرآیند سل ژل، هم‌رسوبی هیدروکسید، رسوب‌گذاری همگن و بسیاری دیگر است. تمرکز اصلی این پژوهش بر روی فرایندهای سنتز پودر با روش‌های مختلف و بهینه‌سازی آن برای تولید نانو پودر کریستالی YAG است. برای رسیدن به تراکم بالا و شفافیت، بهینه‌سازی فرآیند زینتر نیز انجام می‌شود.

۱-۴ واکنش حالت جامد

چانگ چینگ^۷ و همکاران [۱۵] سرامیک‌های YAG پلی کریستالی شفاف را با روش واکنش حالت جامد و با استفاده از پودرهای فوق‌ریز تجاری ایتیم و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ سنتز کردند. آن‌ها مواد اولیه را آسیاب و خرد و در دمای 1400°C کلسینه و این پودر را در دمای 1750°C در یک کوره خلأ به مدت ۴ ساعت برای رسیدن به سرامیک‌های YAG زینتر کردند. همچنین هیچ واکنشی بین فازهای Y_2O_3 و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در پودرهای خردشده گزارش نشد. فازهای YAG، YAP، YAM، Y_2O_3 و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ موجود در پودر کلسینه شده در دمای 1300°C و 1400°C وجود دارد. پودر YAG پس از کلسیناسیون در دمای 1500°C به دست آمد. فعالیت پودر کلسینه شده در دمای 1500°C برای ایجاد شفافیت در محصول کلسینه شده کافی نبود.

تسای^۸ و همکاران [۱۶] تأثیر منابع مختلف آلومینیوم در شکل‌گیری پودر YAG از طریق فرآیند حالت جامد را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها اظهار داشتند که منبع آلومینیوم برای تشکیل پودر YAG در مقایسه با $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بوهمیت است. در طی واکنش حالت جامد، تبدیل فاز $\text{YAM} \rightarrow \text{YAG}$ و $\text{YAP} \rightarrow \text{YAG}$ ملاحظه شد. نفوذ بوهمیت در شبکه Y_2O_3 شکل پودری Y_2O_3 را از بین می‌برد. آن‌ها با استفاده از بوهمیت به عنوان منبع آلومینیوم با کلسینه کردن در دمای 1500°C به مدت ۵ ساعت، پودر خالص YAG را با موفقیت تولید کردند.

کینگ^۹ و همکاران [۱۷] فرایند واکنش حالت جامد مکانیکی شیمیایی برای تولید YAG از ترکیبات Y_2O_3 و Al_2O_3 را به کار گرفتند. بال میل (آسیاب گلوله‌ای) با انرژی بالا به‌طور قابل‌توجهی



شکل ۳- دیاگرام فازی ایتیم-آلومینیوم ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) [۱۷]

۴- سنتز و تولید نانو پودر ایتیم آلومینیوم گارنت (YAG)

روش‌های مختلفی برای تولید نانو پودرهای YAG وجود دارد و هر روش از پیش ماده‌های متفاوت، پارامترهای فرآیند مختلف، دستگاه و غیره استفاده می‌کنند. پیش‌ازین، پودر YAG به‌طور معمول توسط یک واکنش حالت جامد بین اکسیدهای ترکیبات تولید شد که نیاز به مخلوط مکانیکی مکرر و عملیات حرارتی گسترده داشت. اما واکنش حالت جامد مرسوم مشکل مورفولوژی پودر غیرقابل‌کنترل دارد. روش‌های شیمیایی تر مختلفی در سال‌های اخیر برای تولید نانو پودرهای خالص YAG با مورفولوژی قابل‌کنترل استفاده شده است. این روش‌ها شامل فرآیند سل ژل^۱، هم‌رسوبی هیدروکسید^۲ [۹]، رسوب‌گذاری همگن^۳ [۱۰]، عملیات گلیکوترمال^۴ [۱۱]، اسپری پیرولیز^۵ [۱۲] و سنتز احتراقی^۶ [۱۳] هستند. فرآیند سل-ژل و هم‌رسوبی به‌طور گسترده برای سنتز پودر استفاده می‌شوند. اساساً، روش‌های شیمیایی تر شامل استخراج آنی ایتیم و یون‌های آلومینیومی از محلول می‌باشد.

از نظر تجاری، سرامیک‌های شفاف YAG با روش‌های مختلف همگیری و زینتر آماده می‌شوند. قطعات فشرده خام با استفاده از پرس یک‌طرفه و پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) ساخته می‌شوند. گاهی اوقات قطعات پرس شده یک‌طرفه دوباره با پرس ایزواستاتیک سرد برای دستیابی به چگالی خام بهتر فشرده و مستحکم می‌شوند. این حداکثر چگالی خام برای دستیابی به

¹ Sol-gel processing

² Hydroxide coprecipitation

³ Homogeneous precipitation

⁴ Glycothermal treatment

⁵ Spray pyrolysis

⁶ Combustion synthesis

⁷ Chang-qing

⁸ Tsai

⁹ Kong

لی و همکاران [۲۱] در مطالعه دیگری، روش هم‌رسوبی دیگری را برای سنتز پودر YAG ارائه کردند. آن‌ها پیش‌ماده‌های YAG را با روش هم‌رسوبی از محلول‌های مخلوط نیترات‌های آلومینیوم و ایتیم با استفاده از آب آمونیاک و کربنات هیدروژن آمونیوم به‌عنوان عامل رسوب‌گذار آماده کردند. همچنین ملاحظه شد که استفاده از کربنات هیدروژن آمونیوم از آب آمونیاک برای تولید پودرهای YAG قابل‌زینتر بهتر است. با توجه به مطالعات انجام‌شده، روش هم‌رسوبی با کمک آب آمونیاک یک پیش‌ماده هیدروکسید ژله‌ای با ترکیب تقریبی $Al(OH)_3 \cdot 0.3[Y_2(OH)_5(NO_3)_3 \cdot 3H_2O]$ را تولید می‌کند. کلسیناسیون پیش‌ماده در دمای $1000^\circ C$ فاز YAG خالص با فاز میانی YAP را می‌دهد. قابلیت زینتر پودر YAG حاصل از این فرایند ضعیف است زیرا ذرات به‌شدت با هم آگلومره شده‌اند.

هم‌رسوبی با استفاده از کربنات هیدروژن آمونیوم به‌عنوان عامل رسوب‌گذار یک پیش‌ماده کربناتی از YAG را با ترکیب تقریبی $NH_4AlY_{0.6}(CO_3)_{1.9}(OH)_2 \cdot 0.8H_2O$ می‌دهد. کلسیناسیون مستقیم در دمای $900^\circ C$ فاز YAG خالص را بدون فاز میانی فراهم می‌کند. حداکثر دمای کلسیناسیون موردنیاز برای پیش‌ماده

کربنات در دمای $1100^\circ C$ تعیین شد. این پودر YAG به دلیل آگلومره شدن کمتر پیش‌ماده خشک‌شده، دارای توزیع خوب و زینتر پذیری بهتر است. اندازه کریستالیت ذرات حاصل از دمای $1100^\circ C$ تقریباً یکسان و حدود ۵۰ نانومتر است. این پودر YAG با چگالی تقریباً کامل در خلأ در دمای $1500^\circ C$ به مدت ۲ ساعت زینتر و در محصول زینتر شده شفافیت حاصل شد.

مارلو^۳ و همکاران [۲۲] با استفاده از نیترات‌های فلزی پایدار که با کمک کربنات هیدروژن آمونیوم رسوب داده شده بودند، پیش‌ماده YAG را تولید کردند. آن‌ها برای یک دقیقه در دماهای مختلف کلسینه کردند، فازهایی که در دمای $900^\circ C$ نمایان شد YAP بود درحالی‌که تبدیل کامل YAG در دمای $1100^\circ C$ امکان‌پذیر بود. تمام واکنش رسوب در $pH = 7/3$ انجام شد، که با انحراف از $pH = 7/3$ منجر به ایجاد فازهای ثانویه مانند YAM و YAP شد. مقدار pH به‌طور کامل در طول فرایند سنتز برای رسیدن به YAG خالص بدون فازهای میانی حفظ شد. پیش‌ماده حاصله از کربنات‌های آلومینیوم و ایتیم، آمونیوم و هیدروکسید تشکیل‌شده است. پیش‌ماده در دمای $1050^\circ C$ کلسینه و نانو پودر خالص حاصل شد که متوسط اندازه دانه ذرات ۳۰ نانومتر بود.

لی و همکاران [۲۳] تأثیر دمای پیرسازی و کلسیناسیون بر ترکیب اولیه و دمای تغییر فاز ایتیم آلومینیوم گارنت را موردبررسی قرار دادند. آن‌ها پودر YAG را با استفاده از روش هم‌رسوبی با کربنات هیدروژن آمونیوم به‌عنوان عامل رسوب‌گذار سنتز کردند. مشاهده کردند که زمان پیرسازی تأثیر قابل‌توجهی بر ترکیب اولیه دارد که به‌نوبه خود نیز بر دمای تغییر فاز YAG تأثیر می‌گذارد. پیش‌ماده تهیه شده بدون پیرسازی به‌صورت آزادانه آگلومره شد

واکنش‌پذیری اجزای مخلوط را افزایش می‌دهد. آن‌ها به فاز YAG خالص پس کلسیناسیون مخلوط آسیا شده در دمای $1000^\circ C$ به مدت ۱۰ ساعت با اندازه ذرات بین $0.2 - 0.1 \mu m$ دست یافتند. همچنین اظهار داشتند که این دمای کلسیناسیون از آنچه که در فرایند واکنش حالت‌جامد مورد نیاز است کمتر می‌باشد. بال میل (آسیای گلوله‌ای) با انرژی بالا اجزای Y_2O_3 و Al_2O_3 باعث افزایش چگالی گارنت $Y_3Al_5O_{12}$ می‌شود.

ژانگ^۱ و همکاران [۱۸] خردایش خشک Y_2O_3 و انتقال Al_2O_3 با استفاده از یک بال میل سیاره‌ای را برای تولید ایتیم آلومینیوم گارنت (YAG) انجام دادند. واکنش مکانوشیمیایی بین Y_2O_3 و Al_2O_3 انتقالی موجب شکل‌گیری $YAlO_3$ و YAG پس از خردایش به مدت ۱۲۰ دقیقه شد. خردایش ایتیم به مدت ۳۶۰ دقیقه با انتقال آلومینا تهیه‌شده با گرمایش $400^\circ C$ ، یک فاز YAG تقریباً آمورف ایجاد می‌کند. مطابق گزارشات، کلسیناسیون این YAG آمورف در دمای $700^\circ C$ به یک فاز YAG کریستالی شده تبدیل شده است.

۲-۴- هم رسوبی

ژانگ و همکاران [۱۹] پودرهای YAG را با روش هم‌رسوبی تهیه کردند که در آن NH_4HCO_3 به‌عنوان یک عامل رسوب‌گذار و Y_2O_3 و $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ نیز به‌عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت. دو نوع سورفکتانت (مواد فعال در سطح) به محلول اضافه شد که یکی پلی اتیلن گلیکول (PEG10000) به‌عنوان تثبیت‌کننده استریک و دیگری $(NH_4)_2SO_4$ به‌عنوان یک تثبیت‌کننده الکتریکی. آن‌ها دریافتند که حضور PEG و $(NH_4)_2SO_4$ برای توزیع پودر YAG حاصله مناسب است. پیش‌ماده به‌طور مستقیم به YAG خالص در حدود $900^\circ C$ بدون هیچ واسطه‌ای تبدیل می‌شود. پودر YAG از کلسیناسیون در دمای $1100^\circ C$ به مدت ۲ ساعت به دست آمد و اندازه متوسط ذرات $78 \sim 80$ نانومتر بود.

لی^۱ و همکاران [۲۰] سنتز پیش‌ماده ایتیم آلومینیوم گارنت (YAG) را با استفاده از روش هم‌رسوبی و کربنات هیدروژن آمونیاک (AHC) به‌عنوان عامل رسوب‌گذار، نیترات آلومینیوم و نیتریت ایتیم به‌عنوان مواد اولیه انجام دادند. کلسیناسیون پیش‌ماده در دمای $1200^\circ C$ ، پودر YAG ریزدانه با میزان آگلومره شدن کم را می‌دهد. مقدار بسیار کمی فاز YAM در پودر کلسینه شده در دمای $1200^\circ C$ یافت شد. اندازه ذرات پودر به‌دست‌آمده از فرایند فوق تقریباً برابر با ۱۲۰ نانومتر می‌باشد. آن‌ها اظهار داشتند که ذرات آگلومره شده دارای یک ساختار متخلخل با اتصال شبکه‌ای می‌باشد. نانو پودر YAG به گلوله‌های شفاف با زینتر خلأ در دمای $1730^\circ C$ تا $1790^\circ C$ با ۵ درصد وزنی TEOS و ۱ درصد وزنی از افزودنی‌های MgO زینتر شده‌اند.

¹ Zhang

² Li

³ Marlot

محلول همگن مخلوط شده در حمام روغنی ترموستاتیک^۴ فرو برده شد و نرخ سرمایش حدود $10 \pm 90^\circ\text{C}$ برای ۲۴ ساعت بود. کلسیناسیون 1000°C این پیش ماده شفاف برای مدت ۱ ساعت نانو کریستالهای YAG را به وجود آورد. اندازه ذرات پودر تولیدی از فرآیند سل ژل حدود ۳۰ نانومتر است و به علت پیچیدگی و اختلاط شبکه یونهای فلزی در ماتریس ژل، آگلومره شدن بیشتر ملاحظه گردید.

یانگ و همکاران [۲۸] پیش ماده ایتريم آلومینیوم گارنت (YAG) را با استفاده از اتانول به عنوان حلال و نیترات آلومینیوم، نیترات ایتريم و مونوهیدرات اسیدسیتریک به عنوان مواد اولیه، با روش سل ژل احتراقی تولید کردند. ابتدا محلول استوکیومتری در دمای 60°C حرارت دید و به مدت چند ساعت با استفاده از یک همزن مغناطیسی به طور مداوم با هم مخلوط تا اینکه به حلال زرد روشن تبدیل شد. سپس به صورت مدام در دمای 80°C هم زده شد و سل به ژل چسبنده شفاف تبدیل شد. این ژل به مدت ۲ ساعت به دمای 180°C حرارت داده شد تا یک واکنش خود احتراقی رخ دهد و یک زروژل^۵ را تشکیل داد و در نهایت پیش ماده پف کرده زرد رنگ حاصل شد. نانو پودر YAG با پیش کلسیناسیون ماده در دمای 500°C و نیز کلسیناسیون در دماهای مختلف به دست آمد. پودر شروع به کریستالی شدن در دماهای کلسیناسیون 750°C و 800°C کرد و فاز YAG خالص حاصل شد، علاوه بر این فازهای میانی مانند YAM یا YAP ایجاد نشد. پیش کلسیناسیون دمای کریستالیزاسیون فاز YAG را در مقایسه با فرآیند بدون پیش کلسیناسیون کاهش داد. اندازه ذرات پودر حاصل از کلسیناسیون در دمای 900°C به مدت ۲ ساعت حدود 30 nm می باشد.

سون^۱ و همکاران [۲۹] یک فرایند سل ژل جدید برای تهیه YAG با استفاده از آلومینیوم ایزو پروپوکسید و نیترات ایتريم به عنوان مواد اولیه با HNO_3 به عنوان کاتالیزور مورد بررسی قرار دادند. سل همگن حاصل از واکنش در دمای 40°C آون خشک شد و پیش ماده در دمای 850°C کلسینه شد تا فاز YAG خالص را بدون فاز میانی ایجاد کند. اندازه ذرات حاصل از فرآیند بالا حدود $20\text{--}30\text{ nm}$ است.

۵. نتیجه گیری

با توجه به ضرورت و اهمیت استفاده از نانو ذرات در اکثر صنایع، مطالعات و تحقیقات گسترده ای برای بهبود عملکرد، برآیند و تولید آن ها صورت گرفته است. نتایج حاصل از بررسی های متعدد در این رابطه حاکی از آن است که نانو ذرات سنتزی به جهت خصوصیتی همانند آسان و سریع بودن فرایند تولید، کم هزینه بودن، پایداری مناسب در شرایط مدنظر و... به عنوان یکی از پرکاربردترین انواع روش های تولید نانو ذرات به شمار می آید.

و کلسیناسیون 1000°C فاز YAG خالص با متوسط اندازه ذرات 50 nm را داد. این ذرات پودر YAG دارای شکل کروی و زینت پذیری خوب بودند. پودر بالا به وسیله تکنیک TSS با شفافیت خوبی متراکم شد. پیش ماده تهیه شده به شدت آگلومره شد و پس از پیرسازی ۶ ساعته و دمای مورد نیاز 1300°C فاز YAG خالص به دست آمد.

سانگ^۱ و همکاران [۲۴] تکامل تدریجی شیمیایی پیش ماده YAG را با هم رسوبی ایتريا و نیترات آلومینیوم را که در اسید نیتريك حل شده و در برابر بی کربنات آمونیوم رسوب کرده است، مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند. پیش ماده ها در سطوح pH مختلف تهیه شده و اثر pH در طی دوره پیرسازی مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که pH بالاتر از ۸ باعث تشکیل فازهای ثانویه مانند YAP یا ایتريا می شود. یک pH بالاتر باعث انحلال دوباره کاتیون Al^{3+} می شود و در نتیجه نسبت Y/Al را برهم می زند که برای سنتز YAG خالص ضروری است. تولید فاز YAG خالص در pH پایین با پیش ماده های بی کربنات تنها به جای پیش ماده های هیدروکسید امکان پذیر بود. اگرچه ایجاد YAG توسط پیک گرمازا در منحنی DTA شناسایی شده اما برای تبدیل کامل فاز YAG، دمای 1300°C برای ۳ ساعت مورد نیاز بود.

یانگ و همکاران [۲۵] فرآیند هم رسوبی را با عملیات اسیدسیتریک اصلاح کردند. استفاده از اسیدسیتریک موجب تشکیل فاز YAG در دمای 900°C و آگلومره شده کمتر می شود. این پودرهای YAG در ماهیت بسیار پراکنده بودند. تغییر شکل مستقیم از فاز YAG به جای ایجاد فازهای میانی مانند YAM و YAP رخ می دهد. دلیل کاهش آگلومراسیون احتمالاً به دلیل ارتباط و پیوستگی کاتیون ها با اسیدسیتریک به جای مولکول های آب بود.

ژنگ^۲ و همکاران [۲۶] ذرات YAG با مورفولوژی کروی و اندازه ذرات ۱۰۰ نانومتر تا ۵۰۰ نانومتر را تولید کردند. محیط واکنش آب فوق بحرانی بود که در آن نیترات فلزی همراه با بی کربنات آمونیوم به عنوان ماده اولیه وجود داشت و سپس در دمای 450°C تحت فشار بالا ۴-۶ ساعت در اتوکلاو حرارت داده شد. همچنین اندازه ذرات را می توان با کنترل زمان واکنش در آب فوق بحرانی کنترل کرد. این روش هیچ ناخالصی آلی را به وجود نمی آورد که باعث می شود پودر سرامیکی برای ساخت سرامیک های شفاف مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۴- فرآیند سل ژل

رامانوجام^۳ و همکاران [۲۷] با روش سل ژل و با استفاده از پیش ماده نیتراتی، نانو کریستال های ایتريم آلومینیوم گارنت (YAG) را سنتز کردند. محلول آبی استوکیومتری $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در محلول اسیدسیتریک ۱M مخلوط شده است.

^۴ Thermostatic oil bath

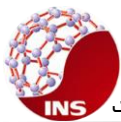
^۵ Xerogel

^۶ Sun

^۱ Sang

^۲ Zheng

^۳ Ramanujam



- [16] Ming-Shyong Tsai, Wen-Chuan Fu, Wen-Chang Wu, Cheng-Ho Chen and ChienHsin Yang, *Journal of Alloys and Compounds*, 455, 461–464, (2008).
- [17] L.B. Kong, J. Ma and H. Huang, *Materials Letters*, 56, 344–348, (2002).
- [18] Qiwu Zhang and Fumio Saito, *Powder Technology*, 129, 86–91, (2003).
- [19] Yongming Zhang and Hongming Yu, *Ceramics International*, 35, 2077–2081, (2009).
- [20] Jiang Li, Feng Chenb, Wenbin Liu, Wenxin Zhang, Liang Wang, Xuewei Ba, Yingjie Zhu, Yubai Pan and JingkunGuo, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 2971–2979, (2012).
- [21] Ji-Guang Li, Takayasu Ikegami, Jong-Heun Lee, Toshiyuki Mori and Yoshiyuki Yajima, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2395–2405, (2000).
- [22] Caroline Marlot, Elodie Barraud, Sophie Le Gallet, Marc Eichhorn and Frederic Bernard, *Journal of Solid State Chemistry*, 191, 114–120, (2012).
- [23] Xianxue Li, Bingyun Zheng, Tareque Odooom-Wubah and Jiale Huang, *Ceramics International*, 39, 7983–7988, (2013).
- [24] Yuanhua Sang, YaohuiLv, Haiming Qin, Xiaolin Zhang, Hong Liu, Jiyang Wang, Xudong Sun and Robert I. Boughton, *Ceramics International*, 38, 1635–1641, (2012).
- [25] Shaokang Yang, WenxiuQue, Jin Chen and W.G. Liu, *Ceramics International*, 38, 3185–3189, (2012).
- [26] Q.X. Zheng, B. Li, H.D. Zhang, J.J. Zheng, M.H. Jiang and X.T. Tao, *J. of Supercritical Fluids*, 50, 77–81, (2009).
- [27] Prabhu Ramanujam, Bala Vaidhyanathan, Jon Binner, Aashu Anshuman and Chris Spacie, *Ceramics International*, 40, 4179–4186, (2014).
- [28] Lin Yang, Tiecheng Lu, Hui Xu and Nian Wei, *Journal of Alloys and Compounds*, 484, 449–451, (2009).
- [29] Zhihong Sun, Duorong Yuan, Haoqiang Li, XiulanDuan, Haiqing Sun, Zengmei Wang, Xuecheng Wei, Hongyan Xu, Caina Luan, Dong Xu and Mengkai Lv, *Journal of Alloys and Compounds*, 379, L1–L3, (2004).

سنتز حالت جامد پلی کریستال YAG، که عبارت است از آسیاب و زینترینگ مکرر مخلوط استوکیومتری از مواد اولیه، مشکلات روش چکرالسیکی را تا حد زیادی تعدیل کرده است. از سوی دیگر، می‌توان با استفاده از روش‌های سنتز شیمیایی تر و مخلوط کردن کاتیون‌های فلزی در حد اتمی به‌منظور کاهش دما و زمان سنتز و افزایش نرخ واکنش استفاده کرد. روش سل ژل نیز به‌طور گسترده به‌منظور تولید مخلوط اکسید فلزات در دمای پایین مورد استفاده قرار می‌گیرد. است اما روش هم‌رسوبی به‌عنوان یک روش سنتز شیمیایی تر پرکاربرد، روشی مناسب برای تولید انبوه محصولات اکسیدی و همچنین روشی ساده برای سنتز پودر YAG با ترکیب هموزن، بلورینگی خوب و تشکیل فاز خالص در دمای پایین به شمار می‌آید. هرچند سنتز به روش هم‌رسوبی نسبتاً ساده محسوب می‌شود و همچنین ویژگی‌های فرآیندی سودمندی جهت تولید انبوه محصولات نانو پودرهای اکسید فلزی به همراه دارد.

۶. منابع

- [1] F.O. Olsen, ASM, Metals Park, Ohio, (1983).
- [2] Xia Li, Hong Liu, Jiyang Wang, Xudong Zhang and Hongmei Cui, *Optical Materials*, 25, 407–412, (2004).
- [3] A. Krell, J. Klimke and T. Hutzler, *Optical Materials*, 31, 1144–1150, (2009).
- [4] U.Ozgur, A. Yahya, *Materials in Electronics*, (2009).
- [5] R. Buchanan, New York: Marcel Dekker press, (1991).
- [6] A. Siegman, University Science Books, Mill Valley, CA, (1986).
- [7] M. Mizuno and T. Noguchi, *Gept. Govt. Ind. Res. Inst. Nagoya*, 16, 171, (1967).
- [8] Tokumatsu Tachiwaki, Masaru Yoshinaka, Ken Hirota, Takayasu Ikegami, Osamu Yamaguchi, *Solid State Communications*, 119, 603–606, (2001).
- [9] Ji-Young Park, Seong-Geun Oh, Ungyu Paik, Sei-Ki Moon, *Materials Letters*, 56, 429, (2002).
- [10] Sordelet DJ, Akinc M, Panchula ML, Han Y, Han MH, *Journal of the European Ceramic Society*, 14, 123–130, (1994).
- [11] Masashi Inoue, Hiroyuki Otsu, Hiroshi Kominami and Tomoyuki Inui, *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 1452, (1991).
- [12] Zhou YH, Lin J, Yu M, Han SM, Wang SB, Zhang HJ, *Material Research Bulletin*, 38, 1289–99, (2003).
- [13] Li J, Pan YB, Qiu FG, Wu YS, Guo JK, *Ceramic International*, 34, 141–9, (2008).
- [14] R. Boulesteix, A. Maitre, J.-F. Baumard, C. Sallé, Y. Rabinovitch, *Optical Materials*, (2008).
- [15] LI Chang-qing, ZUO Hong-bo, ZHANG Ming-fu, HAN Jie-cai and MENG Song-he, *Trans. Nonferrous Met*, 17, 148–153, (2007).