

## تهیه نانوپودر ایتریا آلاییده شده با $\text{La}^{3+}$ و $\text{Nd}^{3+}$ به روش سل-ژل احتراقی

شیرین پرور<sup>۱</sup>، رضا شجاع رضوی<sup>۱</sup>، فاطمه داور<sup>۲</sup>، محمدرضا لقمان استرکی<sup>۱</sup> و سعید قربانی<sup>۱\*</sup>

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۵/۱۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۰۹/۱۵)

DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.4.1

**چکیده** - در این تحقیق، نانوپودر ایتریا آلاییده شده با لانتانیم و نئودیمیم به روش سل-ژل احتراقی تهیه شد. اسید سیتریک و گلیسین به ترتیب به عنوان عامل ژل ساز و احتراق استفاده شد. تأثیر نسبت های مولی اسید سیتریک به گلیسین بر اندازه و مورفولوژی دانه ها بررسی شد. برای ارزیابی نمونه بهینه شده از آزمون های پراش سنج پرتو ایکس (XRD)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، تجزیه حرارتی (TG-DTA)، طیف بینی مادون قرمز با تبدیل فوریه (UV-Vis) و طیف بینی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) استفاده شد. نمونه بهینه، با استفاده از نسبت مولی اسید سیتریک به گلیسین برابر با  $1/0.6:1/0.6$ ، دارای محدوده اندازه دانه  $30-40$  نانومتر و مورفولوژی کاملاً کروی است و هم چنین فاقد آگلومره بوده و تراز انرژی فرعی برابر با  $3/29$  الکترون ولت دارد.

واژگان کلیدی: ایتریا آلاییده شده با لانتانیم و نئودیمیم، اسیدسیتریک، گلیسین، سل-ژل احتراقی، مورفولوژی

## Synthesis of $\text{La}^{3+}$ and $\text{Nd}^{3+}$ co-Doped Yttria Nanopowder by Sol-Gel Combustion Method

S. Shirinparvar<sup>1</sup>, R.S. Razavi<sup>1</sup>, F. Davar<sup>2</sup>, M.R. Loghman-Estarki<sup>1</sup> and S. Ghorbani<sup>1\*</sup>

1- Faculty of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahinshahr, Isfahan, Iran

2- Faculty of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

**Abstract:** In this research, the nanopowders of lanthanum and neodymium co-doped yttria were synthesized by sol-gel combustion method. Citric acid and glycine were used as the gel maker and fuel respectively. The effect of molar ratio of citric acid to glycine on the grain size and morphology was evaluated. The optimized products were characterized by X-ray diffraction

\* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: sghorbani1375@gmail.com

(XRD), field-emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscope (TEM), UV-visible (UV-Vis), thermal gravimetric-differential thermal analysis (TG/DTA), and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The optimized products which are synthesized with a molar ratio citric acid to glycine 1.06:1.06 have an average grain size of 30-40nm with spherical morphology, and without agglomeration. Also, their band gap is 3.29eV.

**Keywords:** Lanthanum and neodymium co-doped yttria, Citric acid, Glycine, Sol-gel combustion, Morphology

## ۱- مقدمه

میلاادی مقالات بسیار زیادی نیز به چاپ رسیده است که حاکی از مهم بودن و به روز بودن کار است [۱۷-۱۰]. در سال‌های اخیر بیش‌تر پژوهش‌های انجام‌شده نشان دادند که افزودن لانتانیا به ایتریا باعث کاهش دمای تف‌جوشی ایتریا از ۱۶۰۰ به ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود، هم‌چنین از رشد دانه ایتریا جلوگیری می‌کند و باعث افزایش خواص مکانیکی آن می‌شود [۲۰-۱۸].

چندین فرایند برای سنتز نانو پودر ایتریا آلاییده شده وجود دارد که می‌توان به سنتز احتراقی، سل-ژل، پیرولیز پاششی، هیدروترمال و رسوب‌دهی شیمیایی اشاره کرد. پژوهش‌های جامع اندکی در مورد روش سل-ژل احتراقی برای سنتز نانو پودر ایتریا آلاییده شده انجام شده است. این فرایند دارای مواد اولیه در دسترس، ارزان‌قیمت و ساده با قابلیت تولید محصول در مقیاس بالاست. مان گلارچا و همکاران [۲۱] در سال ۲۰۰۸ میلادی ایتریا آلاییده شده با ایتربیم را با استفاده از روش سنتز احتراقی تولید کردند. برای این کار از سوخت‌های گلیسین، اسید سیتریک و اوره به‌صورت مجزا استفاده شد که بهترین مورفولوژی و اندازه دانه کوچک‌تر مربوط به سوخت گلیسین بود. در تحقیق دیگر، وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ نانو پودر ایتریا آلاییده شده با ایتربیم را به‌روش سنتز احتراقی تولید کردند و با استفاده از سوخت اسید سیتریک به مورفولوژی همگن و هم‌چنین اندازه دانه ۶۰ نانومتر دست یافتند [۲۲]. با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته، سل-ژل احتراقی روشی مناسب برای دستیابی به مورفولوژی مناسب است و میزان آگلومره شدن در آن اندک است و دانه‌های کوچک‌تری تولید می‌شود. چاوانا و همکاران در سال ۲۰۰۹ میلادی به‌روش احتراقی نانو پودر ایتریا آلاییده شده با ایتربیم را با دو روش همراه با

تأثیر عنصرهای آلاییده کننده بر ایتریا سال‌هاست که مورد بررسی قرار گرفته است و هنوز هم موضوع مطالعات جدید است. با توسعه و پیشرفت فناوری نانو و روش‌های جدید در ساخت پودرهای سرامیک‌های شفاف، ایتریا آلاییده شده با نئودیمیم به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی و گرمایی عالی، توجه زیادی را به‌خود جلب کرده است. سرامیک‌های لیزری به‌دلیل تولید لیزر با قدرت و کیفیت بالا، کاربردهای بسیار زیادی دارند. در نتیجه، پودرهایی که برای تولید این سرامیک‌ها استفاده می‌شود باید دارای خواص موردنظر باشند. برای بازدهی بالا، بهتر است از سرامیک‌های تک بلور استفاده شود ولی به دلیل مقرون‌به‌صرفه نبودن، به پودرهای این سرامیک‌ها عنصرهای آلاییده کننده اضافه شده است [۱]. تلاش‌های بسیار زیادی در تولید پودرهای این سرامیک‌ها شد که نهایتاً در سال ۱۹۶۴ میلادی پژوهشگران با استفاده از پودرهای حاوی Dy:CaF<sub>2</sub> قادر به تولید این سرامیک‌ها شدند [۲، ۳]. هم‌چنین در سال ۱۹۷۰ میلادی، سرامیک شفاف Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ThO<sub>2</sub> تولید شد [۴، ۵]. اگرچه سرامیک‌های تولیدشده دارای مزایایی بودند اما بازده بسیار اندکی داشتند. در سال ۱۹۹۰ میلادی پودر سرامیک شفاف لعل آلومینیوم یتریوم (YAG) مورد استفاده گرفت که دارای بازده اندکی بود [۶، ۷]. برای افزایش بازده این سرامیک‌ها در همان سال در ژاپن از عنصر نئودیمیم Nd به‌عنوان آلاییده کننده استفاده شد و تا سال ۱۹۹۵ میلادی گزارش‌های بسیار زیادی در این زمینه به چاپ رسید [۸]. در سال ۲۰۰۱ میلادی، لی و همکارانش برای اولین بار پودر سرامیک لیزری Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را تولید کردند و نوسان‌های لیزر را بین ۱۰۷۴ تا ۱۰۷۸ نانومتر با LD = ۸۰۷ نانومتر به‌دست آوردند [۹]. هم‌چنین در این زمینه تا سال ۲۰۱۵

ژل و بدون ژل تولید کردند. آن‌ها بهترین نسبت یون‌های فلزی به گلاسیسین را ۱/۰۶ گزارش کردند و هم‌چنین استفاده از ژل احتراقی باعث کاهش میزان آگلومره ذرات ایتریا شد [۲۳]. در تحقیق دیگر توسط گروه ژانگ [۲۴] اثر آلاییده کردن هم‌زمان یون لاتانیم و نئودیمیم بررسی شد. در این پژوهش‌ها، نانوپودر چند بلوری  $Y_{1.90}La_{0.1}Nd^{3+}$  با روش هم رسوبی تولید شد. در این روش از اکسالیک اسید به‌عنوان رسوب‌دهنده و  $(NH_4)_2SO_4$  به‌عنوان پایدارکننده الکتریکی استفاده شده است.

در این مقاله 200 ppm از  $La^{3+}$  و 100 ppm از  $Nd^{3+}$  در نانوپودر ایتریا آلاییده شد. مرور منابع نشان می‌دهد که تاکنون تأثیر حضور هم‌زمان اسید سیتریک و گلاسیسین بر مورفولوژی، اندازه ذرات و هم‌چنین تأثیر حضور هم‌زمان لاتانیم و نئودیمیم بر خواص جذب ایتریا بررسی نشده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد و معرف‌ها

همه مواد اولیه مورد استفاده دارای درجه تجاری بود و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مصرف شدند. در جدول ۱ مشخصات مواد اولیه به‌طور خلاصه آورده شده است. در این تحقیق، همه وسایل شیشه‌ای مورد استفاده در آزمایشگاه به‌طور استاندارد با محلول  $HNO_3/HCl$  (با نسبت وزنی ۳:۱) شستشو شدند. شستشوی دوباره وسایل در تمام آزمایش‌ها انجام شد.

### ۲-۲- سنتز نانو پودر ایتریا آلاییده شده با $La^{3+}$ و $Nd^{3+}$

سنتز نانو پودر ایتریا با  $La^{3+}$  و  $Nd^{3+}$  شامل سه مرحله تشکیل سل، تشکیل ژل و کلسینه کردن است. در این تحقیق، ابتدا نمک ایتریم نیترات در میزان مشخصی از آب با توجه به جدول ۲ حل شد و سپس نمک‌های لاتانیم و نئودیمیم به آن اضافه شد. سپس عامل احتراق یعنی گلاسیسین و عامل ژل ساز (اسید سیتریک) در نسبت‌های مولی مشخص به محلول اضافه

شد. برای افزایش گرانبوی، محلول به‌دست‌آمده در ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. محلول به مدت یک ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد تا آب محلول به آرامی تبخیر شود. برای تبخیر حلال باقی‌مانده، محلول به مدت یک ساعت دیگر در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد گرمادهی شد. به دلیل گرمادهی اسید سیتریک، شبکه‌های پلیمری (ژل) تشکیل می‌شود. برای تکمیل فرایند خشک شدن، ژل به‌دست‌آمده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت (مرحله احتراق) گرما داده شد. پودر قهوه‌ای رنگی که همان ژل‌های سوخته بود، به‌دست آمد. در آخر پودر قهوه‌ای‌رنگ حاصله به مدت ۹۰ دقیقه در ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد. در این مرحله، ساختار آمورف به بلورین تبدیل می‌شود. در نهایت، پودر سفیدرنگی از ایتریا آلاییده شده با لاتانیم و نئودیمیم به‌عنوان محصول نهایی تحت شناسایی قرار گرفت.

### ۲-۳- مشخصه یابی ایتریا آلاییده شده با $La^{3+}$ و $Nd^{3+}$

پودر ایتریا آلاییده شده با لاتانیم و نئودیمیم با استفاده از، دستگاه پراش سنج پرتویکس (XRD) فیلیپس مدل CIII Rigaku D-Max ساخت کشور هلند با استفاده از پرتونگاری  $(Cu-K\alpha, \lambda = 0/15406 \text{ nm})$ ، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل S-Hitachi ۴۱۶۰ ساخت کشور ژاپن، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل AEM ۲۰۸ ساخت شرکت Philips در هلند و با ولتاژ تسریع‌کننده ۱۵۰ KV، طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) ساخت شرکت Shimadzu کشور آمریکا، مدل ۴۳۰۰ در سل‌های KBr و در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ، سیستم آنالیز حرارتی مدل STA 409 PC Luxx ساخت شرکت NETZSCH، تجزیه گرماسنجی افتراقی (DTA)، توسط دستگاه مدل METTLER TA4000 ساخت کشور آلمان در اتمسفر هوا در نرخ گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه، تجزیه طیف‌سنجی نشر نوری با پلاسمای جفت شده القایی توسط دستگاه

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه استفاده شده

ردیف	نام ماده	جرم مولکولی (g/mol)	شرکت سازنده
۱	نمک نیترات ایتريم $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	۳۸۳/۰۱۲	Merck
۲	نمک نیترات لانتانیم $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	۴۳۳/۰۰۵۸	Merck
۳	نمک نیترات نئودیم $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	۴۳۸/۳۰۸	Merck
۴	گلايسين	۷۵/۰۷	Merck
۵	اسيد سيتريك ( $C_6H_8O_7$ ) بدون آب	۱۹۲/۱۳	Merck

جدول ۲- نمونه‌ها و متغیرهای موجود در نمونه‌ها

نمونه	گلايسين (mol)	اسيد سيتريك (mol)	آب (mL)
S <sub>۱</sub>	۴	۴	۱۰۰
S <sub>۲</sub>	۴	۱/۰۶	۱۰۰
S <sub>۳</sub>	۱/۰۶	۴	۱۰۰
S <sub>۴</sub>	۱/۰۶	۱/۰۶	۱۰۰

در این رابطه،  $\lambda$  طول موج پرتونگاری (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0/15406$  nm)،  $\beta$  پهنای میانه پیک در نصف ارتفاع ماکزیم (FWHM)، D اندازه بلورک و  $\theta$  نیز زاویه پراش هر پیک است. متوسط اندازه بلورک‌های به دست آمده به ترتیب برای نمونه ۱ تا ۴ به صورت ۴۰، ۴۱/۳، ۴۲/۵ و ۳۷/۵ به دست آمد. مطابق با رابطه ۱، نمونه ۴ اندازه بلورک ریزتری دارد. با مقایسه الگوی پراش نمونه‌ها و هم‌چنین با توجه به رابطه شرر با کاهش اندازه دانه، شدت پیک‌ها کاهش یافته، پهن‌شدگی پیک‌ها مشهودتر است. افزایش میزان سوخت مصرفی در این نسبت‌ها منجر به تولید گرمای بیش‌تر، تف‌جوشی موضعی در نانوپودرهای تولیدی و باعث افزایش ابعاد و اندازه دانه‌های نانوپودر می‌شود. چاوانا و همکارانش افزایش اندازه بلورک و کاهش سطح ویژه را در مورد احتراق با نسبت استوکیومتری گلايسين و نمک ایتريم نیترات استفاده شده برای تهیه پودرهای ایتريا در مقایسه با پیش ماده‌های با مقدار کم سوخت گزارش کرده‌اند [۲۳]. کوچک‌ترین اندازه بلورک نانوپودر با نسبت مولی اکسیدکننده به سوخت ۱/۰۶: ۱/۰۶

DV۷۳۰۰ ICP-OES-Optima ساخت کشور آمریکا و آزمون طیف‌بینی با دستگاه UV-Vis مدل T70 ساخت کشور آلمان شناسایی شد.

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- اثر نسبت اسید سیتريك به گلايسين بر فاز

الگوی پراش پرتوایکس نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۹۰ دقیقه در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به الگوهای پراش پرتوایکس تنها فاز مشاهده شده در همه نمونه‌ها، فاز ایتريا مکعبی (c)  $Y_2O_3$  با متغیر شبکه ۱۰/۰۶۰ آنگستروم (کد مرجع ۰۹۲۷-۷۲) تشکیل شده است. به دلیل آلائیده کردن مقدار اندک از لانتانیم و نئودیمیم، پراشی از این دو عنصر در تجزیه پراش سنجی پرتوایکس مشاهده نشد. هم‌چنین اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه ۱ (رابطه شرر) به دست آمد:

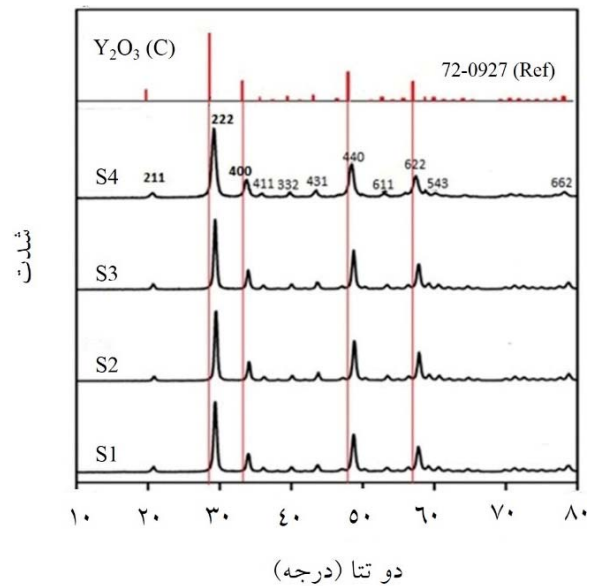
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

### ۳-۲- اثر نسبت اسید سیتریک به گلايسين بر مورفولوژی و

اندازه دانه پودر ایتريا آلانیده شده با لانتانیم و نئودیمیم

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نانوپودرهای ایتريا کلسینه شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۹۰ دقیقه را نشان می‌دهد. مورفولوژی پودر ایتريا آلانیده شده با لانتانیم و نئودیمیم با توجه به تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) به صورت کروی و شبه کروی مشاهده شد و هم‌چنین مورفولوژی نانوپودر ایتريا به نوع سوخت مصرفی، میزان مصرف سوخت و نسبت اسید سیتریک به گلايسين بستگی داشت. تصاویر SEM نشان داد که تغییرات گلايسين به اسید سیتریک تأثیر چندانی روی مورفولوژی نانوپودر نداشت. در نمونه‌های S<sub>1</sub> تا S<sub>3</sub> آگلومره شدن نانوپودرها مشاهده شد.

مورفولوژی نمونه S<sub>1</sub> به صورت کروی و آگلومره شدید بود (تصویر الف). مورفولوژی نمونه‌های S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub> شبه کروی و کروی همراه با آگلومره مشاهده شد (تصاویر ب و ج) که با افزایش نسبت اسید سیتریک به گلايسين دمای فرایند سل-ژل احتراقی افزایش یافت و باعث افزایش میزان آگلومره شد. نمونه S<sub>4</sub> (تصویر د) نسبت مولی اسیدسیتریک به گلايسين (۱/۰۶:۱/۰۶) برابر بود و هم‌چنین میزان کم این نسبت، دمای کم‌تری در حین فرایند سنتز تولید کرد که میزان آگلومره شدن کم‌تری در نانوپودر ایتريا مشاهده شد و هم‌چنین دارای مورفولوژی کاملاً کروی بود. باریک‌ترین توزیع اندازه دانه مربوط به نمونه S<sub>4</sub> (۳۰-۴۰ نانومتر) است. در روش مورد استفاده در این پژوهش، اسید سیتریک در اثر گرمادهی تا ۸۰ درجه سانتی گراد شروع به جذب کاتیون‌های  $Nd^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  می‌کند. پس از گرمادهی تا ۱۲۰ درجه سانتی گراد آب محلول تبخیر می‌شود و محلول شروع به ژله‌ای شدن می‌کند. در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد تجزیه حرارتی اسید سیتریک انجام می‌شود. قابل ذکر است که در این دما پس از حذف آب و CO<sub>2</sub> اسید سیتریک ابتدا به آکونیتیک اسید سپس به ایتاکونیک اسید و در نهایت به ایتاکونیک‌انیدرید تبدیل می‌شود و در نهایت یک شبکه پلیمری تشکیل می‌دهد. این تجزیه حرارتی باید در نرخ



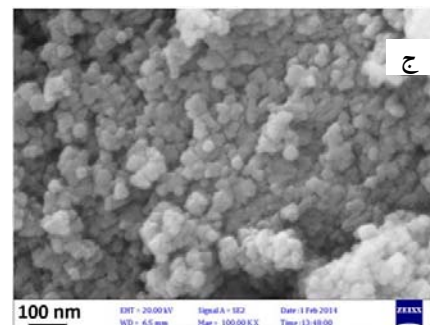
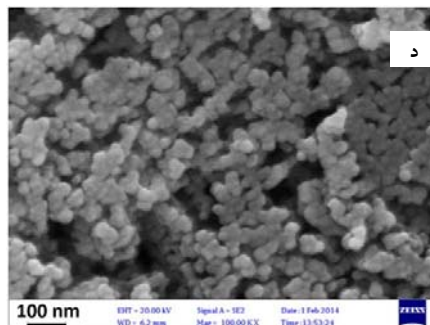
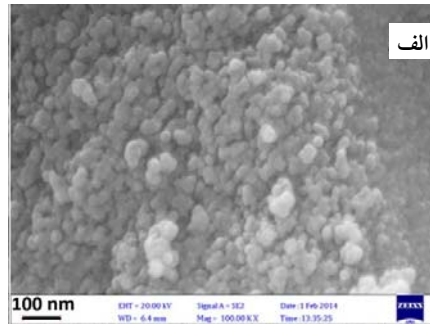
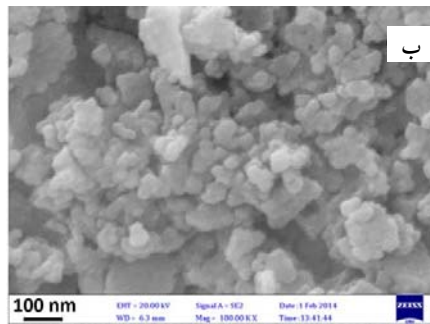
شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه ۱ تا ۵ با نسبت‌های مختلف اسید سیتریک به گلايسين (با توجه به جدول ۲) کلسینه شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۹۰ دقیقه

جدول ۳- نتایج آزمون عنصری از پودر تهیه شده

عنصر	درصد مولی
ایتريم	۰/۹۵۹
لانتانيم	۰/۰۱۷
نئوديميم	۰/۰۰۸
عناصر ديگر	۰/۰۱۶

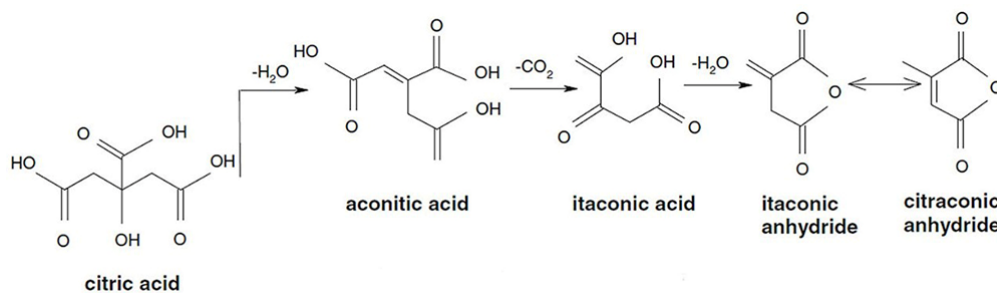
به‌دست آمد.

هم‌چنین به‌دلیل کم بودن میزان عناصر آلانیده شده، دستگاه آزمون پراش سنج پرتو ایکس قادر به شناسایی این عناصر نشد. برای تأیید حضور عناصر لانتانیم و نئودیمیم از پودر تهیه شده تجزیه عنصری توسط دستگاه طیف‌سنجی نشر نوری با پلاسمای جفت شده (ICP) گرفته شد. که نتایج در جدول ۳ آمده است و این نتایج حضور این عناصر را تأیید می‌کند.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نانوپودر ایتریا آلاینده شده با لانتانیم و نتودیمیم،

(الف) نمونه S<sub>1</sub>، (ب) نمونه S<sub>2</sub>، (ج) نمونه S<sub>3</sub>، (د) نمونه S<sub>4</sub>



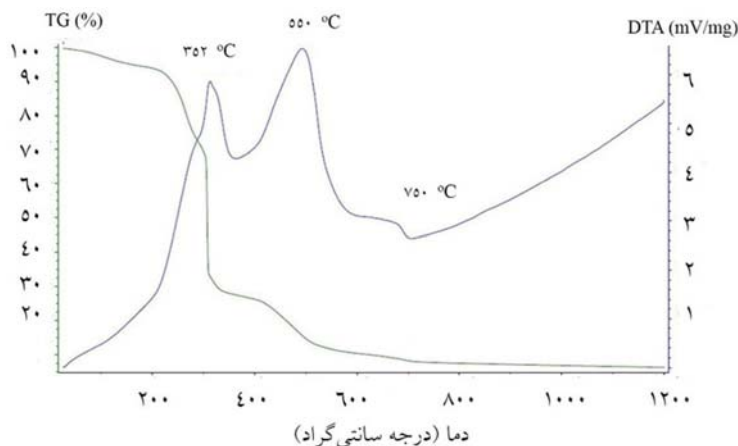
طرحواره ۱- تجزیه حرارتی اسید سیتریک [۳۰]

۱/۰۶: ۱/۰۶ بود [۲۵].

### ۳-۳- خواص نمونه بهینه شده:

با توجه به نتایج XRD و FESEM نمونه با نسبت عامل ژل ساز به سوخت (۱/۰۶: ۱/۰۶) دارای توزیع اندازه دانه باریک‌تری است. در این قسمت به مشخصه یابی نمونه بهینه پرداخته می‌شود.

گرمادهی ثابت صورت گیرد (طرحواره ۱) [۳۰]. سپس در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، گلاسیسین به‌عنوان سوخت، به احتراق بهتر این ژل کمک می‌کند. نتایج این پژوهش با گروه مان‌گالارجا و همکارانش که در آن از اسید سیتریک، گلاسیسین و اوره به‌صورت جداگانه استفاده شده بود مقایسه شد و مشاهده شد که توزیع ذرات در محدوده کوچک‌تر، هم‌چنین دارای مورفولوژی کروی و میزان آگلومره کم‌تر است که این مربوط به نمونه با نسبت مولی اسید سیتریک به گلاسیسین



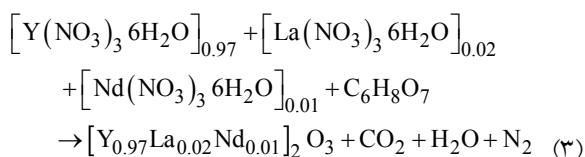
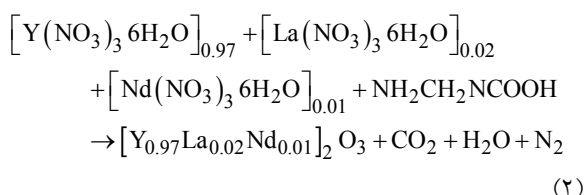
شکل ۳- نمودار TG-DTA نمونه S4 با نرخ گرما دهی ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه

### ۳-۳-۱- خواص گرمایی

شکل ۳ منحنی تجزیه TG-DTA نانوپودر ایتریا آلانید شده با لانتانیم و نئودیمیم نمونه S4 را نشان می‌دهد. در نمودار DTA دو نوع تجزیه حرارتی مشاهده می‌شود. در ابتدا دو نوع واکنش گرمازا در دماهای ۳۲۵ و ۵۵۰ درجه سانتی گراد مشاهده شد.

طبق رابطه ۱ پیک اول مربوط به واکنش بین گلایسین و نیترات بود [۲۱، ۲۴] و پیک دوم مربوط به واکنش بین نیترات و اسید سیتریک است [۳۰]. در این دو واکنش، گازهای مربوطه به هر واکنش آزاد می‌شوند. پیک سوم یک واکنش گرماگیر در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد مشاهده شد که مربوط به تبلور نانوپودر ایتریا آلانید شده با لانتانیم و نئودیمیم از حالت آمورف است [۲۳]. با توجه به نمودار وزن‌سنجی گرمایی (TG) کاهش وزن ۱۰٪ در ابتدا مشاهده شد که مربوط به خروج آب نمونه‌هاست. سپس کاهش وزن حدوداً ۳۵٪ مربوط به واکنش تجزیه حرارتی گلایسین و نیترات است (واکنش ۱) و در نهایت کاهش وزن تا ۷۰٪ مربوط به خروج گازهای واکنش تجزیه حرارتی نیترات و اسید سیتریک (واکنش ۲) است. در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد کاهش وزن ۸۷٪ مشاهده شد که مربوط به بلوری شدن نانوپودر ایتریا آلانید شده با لانتانیم و نئودیمیم است. نتایج این تجزیه دمای کلسینه کردن ۷۵۰ درجه سانتی گراد را

تائید کرد.



### ۳-۳-۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)

شکل ۴ تصویر TEM نمونه S4 را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر TEM نانوپودر ایتریا آلانید شده با لانتانیم و نئودیمیم دارای دانه‌هایی به صورت ریز و کروی است. متوسط اندازه ذرات در حدود ۳۰-۴۰ نانومتر به دست آمد. در تجزیه XRD اندازه بلورک نمونه بهینه شده ۳۸ نانومتر به دست آمد. در نتیجه، با توجه به تصویر TEM و اندازه دانه به دست آمده مشخص شد که اندازه دانه با اندازه بلورک برابر است.

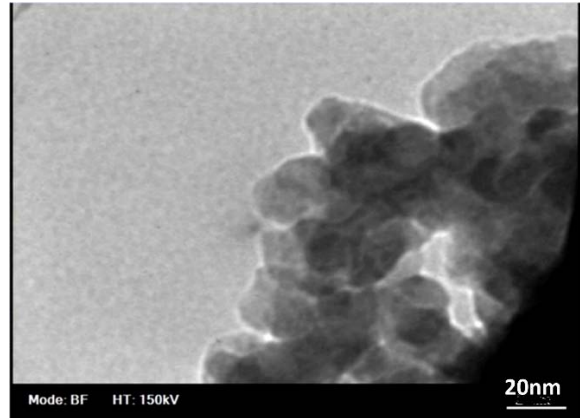
### ۳-۳-۳- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

شکل ۵، طیف FTIR نانوپودر نمونه بهینه شده (S4) قبل از

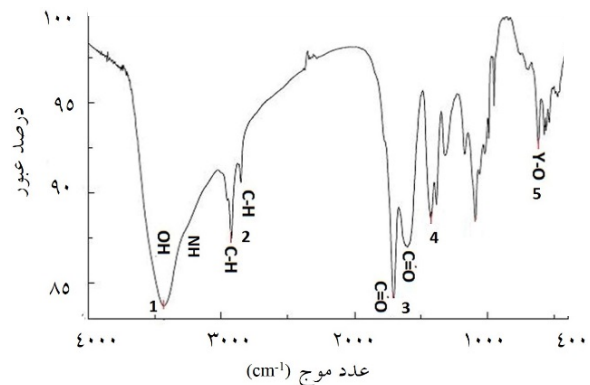
کلسینه (ژل) و شکل ۶ بعد از کلسینه را نشان می‌دهد. در این طیف‌ها پنج پیک اساسی مورد بررسی قرار گرفت. پیک ۱ تا حدودی مربوط به باند جذبی گروه OH یا  $\text{NH}_3$  کششی در عدد موج  $3433/64 \text{ cm}^{-1}$  است [۲۶]. هم‌چنین در نمونه بعد از کلسینه (شکل ۶) این پیک‌ها با شدت کم‌تری مشاهده شد. پیک ۲ مربوط به گروه C-H کششی نامتقارن در عدد موج  $2924/25 \text{ cm}^{-1}$  و C-H کششی متقارن در عدد موج  $2900 \text{ cm}^{-1}$  که در نمونه بعد از کلسینه کردن نیز با شدت کم‌تری مشاهده شد. پیک ۳ مربوط به گروه کربوکسیل C=O کششی نامتقارن در عدد موج  $1708/62 \text{ cm}^{-1}$  است. هم‌چنین این پیک با شدت کم‌تری در نمونه بعد از کلسینه کردن مشاهده می‌شود و هم‌چنین شایان ذکر است که وجود این گروه عاملی از آگلومره شدن نانو ذرات جلوگیری می‌کند [۲۷]. پیک ۴ مربوط به ارتعاش خمشی  $\text{H}_2\text{O}$  در عدد موج  $1427/07 \text{ cm}^{-1}$  است. هم‌چنین این پیک در نمونه بعد از کلسینه کردن نیز مشاهده شد که می‌توانست ناشی از جذب رطوبت محیط باشد [۲۸]. پیک آخر مربوط به پیوند Y-O در عدد موج  $620/96 \text{ cm}^{-1}$  است. این پیک در نمونه بعد از کلسینه کردن نیز با شدت بیش‌تری مشاهده شد [۲۸]. نتایج FTIR با نتایج TG-DTA مطابقت خوبی داشت و مشاهده شد که با کلسینه کردن در دمای  $750^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد شدت پیک Y-O بیش‌تر می‌شود.

### ۳-۳-۴- طیف‌بینی مرئی- ماورای بنفش (UV-Vis)

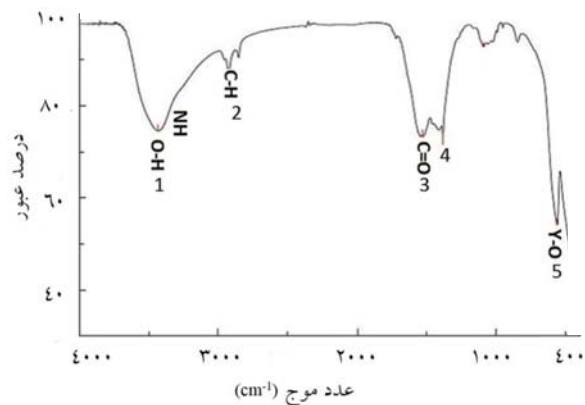
ایتريا خالص دارای گاف انرژی در حدود  $5/5$  الکترون‌ولت است. طیف‌بینی UV-Vis یک آزمون مفید برای اندازه‌گیری ترازهای انرژی جذبی مواد است. شکل ۷ طیف برانگیختگی نانوپودر ایتريا آلائیده شده با لاتنانیم و نئودیمیم و با محدوده اندازه دانه  $30-40$  نانومتر نشان می‌دهد. در اینجا عدد موج مربوط به شکاف نوار ایتريا در  $225$  نانومتر رخ می‌دهد که در طیف شکل ۷ مشاهده نشد. یک پیک جذب تقریباً ضعیف در طول موج  $276$  نانومتر نیز مشاهده شد. لازم به ذکر است با رسم نمودار  $(ah\nu)^2$  نسبت به  $h\nu$  که به‌روش نمودار تاوک معروف است، می‌توان ترازهای انرژی مواد را به‌دست



شکل ۴- تصویر TEM از نمونه بهینه شده (S4)



شکل ۵- طیف FT-IR نمونه بهینه شده قبل از کلسینه کردن



شکل ۶- طیف FT-IR نمونه بهینه شده بعد از کلسینه کردن در دمای  $750^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد



انرژی فرعی ناشی از آلاییده شدن لانتانیم و نئودیمیم در ایتریا است.

#### ۴- نتیجه گیری

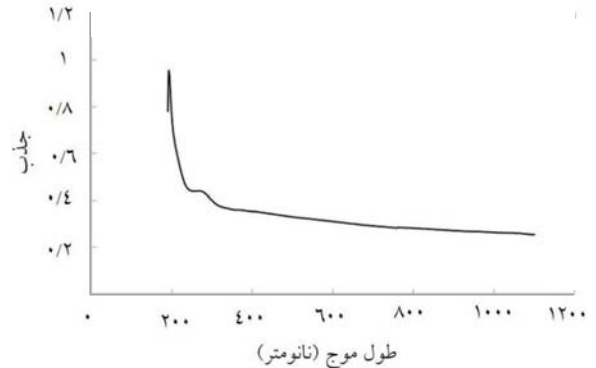
۱- نانو ذرات ایتریا آلاییده شده با لانتانیم و نئودیمیم به روش سل- ژل احتراقی به کمک اسید سیتریک به عنوان عامل ژلساز و گلیسین به عنوان عامل احتراق، تولید شد.

۲- تجزیه حرارتی TG و گرماسنجی روبشی مشتقی DSC روی نمونه بهینه شده نشان داد که حداقل دمای مورد نیاز برای آغاز کلسینه شدن نانو پودرهای ایتریا آلاییده شده، ۷۵۰ درجه سانتی گراد است.

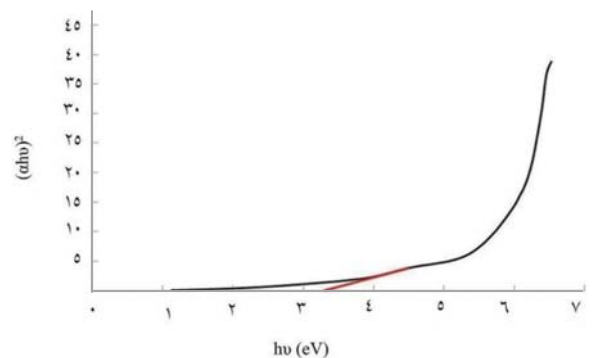
۳- نتایج حاصل از XRD و FESEM نشان داد که میانگین محدوده اندازه دانه محصول بهینه شده با نسبت برابر از اسید سیتریک به گلیسین، بین ۳۰-۴۰ نانومتر بود.

۴- با استفاده از نتایج TEM مشاهده شد که اندازه بلورک و دانه برابر بود.

۵- با استفاده از نتایج آزمون طیف بینی UV-Vis در روش رسم نمودار تاک نشان داد که لانتانیم و نئودیمیم یک تراز جانبی در محدوده ۳/۲۹ الکترون ولت از خود نشان دادند که مشخص کننده آلاییده شدن لانتانیم و نئودیمیم در ایتریا است.



شکل ۷- طیف UV-Vis نمونه S4 با میانگین اندازه دانه ۳۸ نانومتر



شکل ۸- نمودار تاک به دست آمده از اطلاعات UV-Vis

آورد (شکل ۸). در این روش  $a$  ضریب جذب و  $h\nu$  انرژی فوتون است [۲۹]. برای نانو پودر ایتریا آلاییده شده با لانتانیم و نئودیمیم تراز انرژی فرعی برابر ۳/۲۹ الکترون ولت به دست آمد. این نتیجه تشکیل تراز انرژی فرعی را تأیید می کند که تشکیل تراز

1. yttrium aluminum garnet

واژه نامه

#### مراجع

1. Akio, I., and Yan Lin, A., "Ceramic Laser Materials", *Nature Photonics*, Vol. 2, pp. 721-727, 2008.
2. Collard, J., Duncan, R.C., Pressley, R.J., Sterzer, F., and Walsh, T.; "Interim Engineering Solid State Laser Exportations", *Defense Technical Information Center, USA*, Vol. 2, pp.5-21, 1964.
3. Hatch, S.E., Parsons, W.F., and Weagley, R.J., "Hot-Pressed Polycrystalline  $\text{CaF}_2: \text{Dy}^{2+}$  Laser", *Journal of Applied Physics*, Vol. 58, pp. 153-154, 1964.
4. Greskovich, C., and Wood, K.N., "Fabrication of Transparent  $\text{ThO}_2$ -Doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ", *International Journal of American Ceramic Society*, Vol. 52, pp. 473-478, 1973.
5. Greskovich, C., and Chernoch, J.P., "Improved

- Polycrystalline Ceramic Laser”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 45, pp. 4495–4502, 1974.
6. With, G., and Dijk, H.J.A., “Translucent  $Y_3Al_5O_{12}$  Ceramic”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 19, pp. 1669–1674, 1984.
  7. Sekita M., Haneda, H., Yanagitani, T., and Shirasaki, S., “Induced Emission Cross Section of Nd: YAG Ceramics”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 67, pp. 453–458, 1990.
  8. Ikesue, A., Kinoshita, T., Kamata, K., and Yoshida, K., “Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers”, *International Journal of American Ceramic Society*, Vol. 78, pp. 1033–1040, 1995.
  9. Lu, J.R., Lu, J.H., and Murai, T., “ $Nd^{3+}:Y_2O_3$  Ceramic Laser”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 40, pp. 12-77, 2001.
  10. Sardar, D.K., Dee, D.M., Nash, K.L., Yow, R.M., and Gruber, J.B., “Optical Absorption Intensity Analysis and Emission Cross Sections for the Inter manifold and the Inter-Stark Transitions of  $Nd^{3+}(4f_3)$  in Polycrystalline Ceramic  $Y_2O_3$ ”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, pp. 123106-123113, 2006.
  11. Prasad, N.S., Edwards, W.C., Trivedi, S.B., and Kutcher, S.W., “Recent Progress in the Development of Neodymium-Doped Ceramic Ytria”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol. 13, pp. 831-837, 2007.
  12. Robin, I.C., Kumaran, R., Penson, S., Webster, S.E., Tiedje, T., and Oleinik, A., “Structure and Photoluminescence of Nd:  $Y_2O_3$  Grown by Molecular Beam Epitaxy”, *Optical Materials*, Vol. 30, pp. 835-838, 2008.
  13. Toci, G., Vannini, M., Ciofini, M., Lapucci, A., Pirri, A., Ito, A., and Goto, T. et al. “ $Nd^{3+}$ -Doped  $Lu_2O_3$  Transparent Sesquioxide Ceramics Elaborated by the Spark Plasma Sintering (SPS) Method. Part 2: First Laser Output Results and Comparison with  $Nd^{3+}$ -Doped  $Lu_2O_3$  and  $Nd^{3+}-Y_2O_3$  Ceramics Elaborated by a Conventional Method”, *Optical Materials*, Vol. 41, pp. 12-16, 2015.
  14. Aballea, P., Sukanuma, A., Druon, F., Hostalrich, J., Georges, P., Gredin, P., and Mortier, M., “Laser Performance of Diode-Pumped Yb:  $CaF_2$  Optical Ceramics Synthesized Using an Energy-Efficient Process”, *Optica 2*, Vol. 4, pp. 288-291, 2015.
  15. Vorona, I.O., Yavetskiy, R.P., Shpilinskaya, O.L., Yu Kos’yanov, D., Doroshenko, A.G., Parkhomenko, S.V., Lopin, A.V., and Tolmachev, A.V., “The Effect of Residual Porosity on the Optical Properties of  $Y_3Al_5O_{12}: Nd^{3+}$  Laser Ceramics”, *Technical Physics Letters*, Vol. 5, pp. 496-499, 2015.
  16. Sergej, B., Osipov, V.V., Vatik, S.M., Shitov, V.A., Shteinberg, I. S., Vedin, I.A., and Kurbatov, P.F., “ $Re^{3+}$  YAG Laser Ceramics: Synthesis, Optical Properties and Laser Characteristics”, *Quantum Electronics*, Vol. 5, pp. 492-497, 2015.
  17. Yu, D., Baumer, V.N., Yavetskiy, R.P., Voznyy, V.L., Kravchenko, V.B., Kopylov, Y. L., and Tolmachev, A.V., “ $Nd^{3+}: Y_3Al_5O_{12}$  Laser Ceramics: Influence of the Size of Yttrium Oxide Particles on Sintering”, *Crystallography Reports*, Vol. 2, pp. 299-305, 2015.
  18. Yoshikawa, Y., Hanada, T., and Kogai, T., “Fabrication of Transparent Lead Lanthanum Scandium Niobate Ceramics by Two-Stage Atmosphere Sintering”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 1041, 2004.
  19. Eilers, H., “Fabrication, Optical Transmittance, and Hardness of IR-Transparent Ceramics Made from Nanophase Ytria”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 4711, 2007.
  20. Dou, C., Yang, Q., and Xu, J., “Luminescence Characteristics of  $Yb^{3+}, La^{3+}$  Codoped Yttrium Oxide Nanopowders”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 354, pp. 3864, 2008.
  21. Mangalarajaa, R.V., Mouzomb, J., Hedstr, P., Kerob, I., Ramama, K.V.S., Carlos, P., and Camurria, M., “Combustion Synthesis of  $Y_2O_3$  and  $Yb-Y_2O_3$  Part I. Nanopowders and their Characterization”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 208, pp. 415–422, 2008.
  22. Wang, N., Xiyan, Z., Zhaohui, B., Haiying, S., Quansheng, L., Liping, L., Xiaoyun, M., and Wang, X., “Synthesis of Nanocrystalline Ytterbium-doped Ytria by Citrate-Gel Combustion Method and Fabrication of Ceramic Materials”, *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 3133-3138, 2011.
  23. Chaonan, W., Weiping, Z., and Min, Y., “Preparation and Spectroscopic Properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Nanopowders and Ceramics”, *International Journal of American Ceramic Society*, Vol. 474, pp. 180-184, 2009.
  24. Nengli, W., Xiyan, G., Guanming, Q., Haiying, S., Quansheng, L., Xiaoyun, M., and Xiaochun, W., “Synthesis of  $La^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  Co-doped Ytria Nanopowder for Transparent Ceramics by Oxalate Precipitation Method”, *Journal of Rare Earths*, Vol. 28, pp. 232-236, 2010.
  25. Mangalaraja, R.V., Mouzon, J., Hedström, P., Camurri, C.P., Ananthakumar, S., and Odén, M., “Microwave Assisted Combustion Synthesis of Nanocrystalline Ytria and its Powder Characteristics”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 191, pp. 309-314, 2009.
  26. Huan, W., Min, Y., Cuikun, L., Xiaoming, I., and Jun, L., “Synthesis and Luminescence Properties of Monodisperse Spherical  $Y_2O_3:Eu^{3+}SiO_2$  Particles with Core-shell Structure” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 11223-11230, 2007
  27. Roberto, A., Carla, C., Anna, M., Gabriella, P., Giorgio, P., and Mariano, C., “A Two-Stage Citric Acid-Sol/Gel Synthesis of  $ZnO/SiO_2$

- Nanocomposites Study of Precursors and Final Products”, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 10, pp. 107–120, 2008.
28. Junying, Z., Zhongtai, Z., Zilong, T., Yuanhua, L., and Zishan, Z., “Luminescent Properties of  $Y_2O_3: Eu$  Synthesized by Sol–Gel Processing”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 121, pp. 265–268, 2002.
29. Fatemeh, D., and Mohammad, R.L.E., “Synthesis and Optical Properties of Pure Monoclinic Zirconia Nanosheets by a New Precursor”, *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 8427–8433, 2014.
30. Farbut, I.A., Romanova, I.V., and Kirillov, S.A., “Optimal Design of Powdered Nanosized Oxides of High Surface Area and Porosity Using a Citric Acid Aided Route, with Special Reference to  $ZnO$ ”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 68, pp. 411–422, 2013.