

Itrio aliuminio granato sintezės kompiuterinis modeliavimas *

Feliksas IVANAUSKAS, Aivaras KAREIVA, Bogdanas LAPCUN (VU)

el. paštas: feliksas.ivanauskas@maf.vu.lt

1. Įvadas

Itrio aliuminio granatas ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG), legiruotas įvairiais lantanoidais, pasižymi įvairiomis unikaliomis optinėmis savybėmis [1]. Tačiau tarp šių liuminescencinių medžiagų pats vertingiausias yra neodimiu (Nd) legiruotas itrio aliuminio granatas, plačiai naudojamas lazerinėse technologijose [2]. Be to, YAG pasižymi įdomiomis mechaninėmis savybėmis, geru šiluminiu laidžiu bei ypatingomis dielektrinėmis savybėmis [3, 4].

Itrio aliuminio granato fizinės savybės labai priklauso nuo junginio fazinio grynumo, kristalitų dydžio ir jų tolygaus pasiskirstymo visame junginyje bei nuo efektyvaus legiravimo retaisiais žemės elementais. Kietafazių reakcijų sintezės metodu, pradinėmis medžiagomis naudojant Y_2O_3 ir Al_2O_3 , polikristalinio YAG fazė yra gaunama tik pakankamai aukštoje temperatūroje $\geq 1600^\circ C$ [5]. Savaiame suprantama, tokioje aukštoje temperatūroje gana sudėtinga kontroliuoti sintetinamo junginio morfologinių ir struktūrinių ypatumų vienalytiškumą arba aukštą homogeniškumo laipsnį. Todėl pigesnių, „žematemperatūrių“ sintezės metodų $Y_3Al_5O_{12}$ gauti paieška yra gana aktuali mokslinė problema. Pastaraisiais metais YAG sintetinti buvo pasiūlytas zolių-gelių sintezės metodas, kurio pagalba $Y_3Al_5O_{12}$ pavyko susintetinti žemesnėje $1000^\circ C$ temperatūroje [6]. Tačiau nustatyti tikslią priežastį, kodėl naudojant zolių-gelių metodą itrio aliuminio granatas buvo susintetintas gerokai žemesnėje temperatūroje, iki šiol niekam nustatyti nepavyko. Atsakymas gali būti rastas, jeigu cheminė reakcija galėtume vykdyti pagal sukurta išankstinį matematinį modelį. Deja, tokio modelio, kuris atspindėtų kiekybinį reakcijos mechanizmo atitikimą proceso parametrų eksperimentiniams duomenims, dar nėra sukurta. Panaudojus kompiuterinį modeliavimą būtų galima nustatyti ryšį tarp pradinių medžiagų molekulinės struktūros ir galutinių produktų formavimosi bei struktūrinių parametrų. Šių tyrimų rezultatai leistų įvertinti YAG bei kitų optinių nanojunginių, pasižyminčių įvairia chemine sudėtimi, sudėtinga kristaline struktūra bei įvairiomis funkcinėmis savybėmis, temperatūrinius sintezės režimus. Tai leistų sumažinti neorganinių medžiagų sintezės technologines sąnaudas.

Darbe yra pasiūlytas matematinis modelis itrio aliuminio granato sintezės kompiuteriniam modeliavimui. Modelį sudaro reakcijos-difuzijos tipo trijų lygčių sistema. Ją gauname remiantis antruoju Fiko ir veikiančių masių dėsniais. Lygčių sistemą sprendžiame

*Darbas buvo dalinai remiamas Lietuvos MSF (projektas C-03048).

neišreikštine skirtumine schema [7, pp. 413, 442]. Atrasti sąryšiai tarp reakcijos ir difuzijos greičių. Jie leidžia parinkti parametrus taip, kad reakcijos teoriniai ir eksperimentiniai puslaikiai sutampa. Kartu yra nustatytos reakcijos ir difuzijos procesų dominavimo sritys.

2. Matematinis modelis

Pažymėkime $c_i = c_i(x, t)$, $i = 1, 2, 3$, medžiagų koncentracijas taške $x = (x_1, x_2, x_3)$ laiko momentu t . Remiantis antruoju Fiko ir veikiančių masių dėsniais, reakcijos $3Y_2O_3 + 5Al_2O_3 \rightarrow 2Y_3Al_5O_{12}$ mechanizmą aprašome diferencialinių reakcijos-difuzijos tipo lygčių sistema

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= \sum_{j=1}^3 D_j \frac{\partial^2 c_1}{\partial x_j^2} - 3k c_1 c_2, \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= \sum_{j=1}^3 D_j \frac{\partial^2 c_2}{\partial x_j^2} - 5k c_1 c_2, \\ \frac{\partial c_3}{\partial t} &= \sum_{j=1}^3 D_j \frac{\partial^2 c_3}{\partial x_j^2} + 2k c_1 c_2, \end{aligned} \quad x \in V, t > 0, \quad (1)$$

čia D_j – medžiagos difuzijos koeficientas j -aja kryptimi, k – reakcijos greičio konstanta, $V = (0, a_1) \times (0, a_2) \times (0, a_3)$.

Koncentracijos c_i pradinio laiko momentu $t = 0$ tenkina sąlygas

$$c_1(x, 0) = c_1^0, \quad c_2(x, 0) = c_2^0, \quad c_3(x, 0) = c_3^0, \quad x \in V, \quad (2)$$

ir kraštines sąlygas kontūre ∂V

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{x \in \partial V} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad t \geq 0. \quad (3)$$

Itrio aliuminio granato sintezės metu pradinės medžiagos yra smulkinamos ir sumaišamos tūryje V . Todėl kompiuteriniame modeliavime laikysime, kad

- Visos susmulkintos dalelės yra vienodos formos ir jų tūris yra pakankamai mažas. Laikysime, kad dalelės yra stačiakampio gretasienio formos.
- Tūryje V susidarė pakankamai daug vienodų tūrio elementų V' – (a) minėtų dalelių kombinacijų, pvz.,

$$\boxed{A} \boxed{B}, \quad \boxed{B} \boxed{A} \boxed{B} \quad \text{arba} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline A & B \\ \hline B & A \\ \hline \end{array}, \quad (4)$$

ir

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{x \in \partial V'} \approx 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad t \geq 0.$$

Tokios prielaidos leidžia nagrinėti reakcijos mechanizmą tik viename iš pasirinktų elementų (4) (t.y., $V \equiv V'$). Šiame straipsnyje pasirinkime elementą $\boxed{A \mid B}$, t.y., $V' = \{x: 0 \leq x_1 \leq 2a'_1, 0 \leq x_2 \leq a'_2, 0 \leq x_3 \leq a'_3\}$, čia a'_1, a'_2, a'_3 – dalelių briaunų ilgiai kryptimis x_1, x_2, x_3 , atitinkamai. Išnagrinėsime tokius atvejus:

(i) $a'_1 = 1, a'_2, a'_3 \gg 1$. Tada užtenka nagrinėti vienmatį procesą, t.y.,

$$x = x_1, \quad V' = \{x_1: 0 \leq x_1 \leq 2\}, \quad D_2 = 0, \quad D_3 = 0.$$

(ii) $a'_1 = 1, a'_2 = 1, a'_3 \gg 1$. Tada užtenka nagrinėti dvimatį procesą, t.y.,

$$x = (x_1, x_2), \quad V' = \{(x_1, x_2): 0 \leq x_1 \leq 2, 0 \leq x_2 \leq 1\}, \quad D_3 = 0.$$

Lygtis, sudarančias matematinį modelį (1)–(3) sprendėme baigtinių skirtumų metodu. Abejais atvejais difuzijos-reakcijos sritį skaidome tolygiai visomis kryptimis. Vienmačiu atveju sudarome neišreikštinę (simetrinę) skirtuminę schemą (tiesinę ieškomų funkcijų c_i atžvilgiu). Dvimačiu atveju sudarome neišreikštinę kintamųjų krypčių skirtuminę schemą (tiesinę ieškomų funkcijų c_i atžvilgiu). Jų sprendimui naudojome srautinės perkelties metodą [7, pp. 597–600].

3. Rezultatai

Difuzijos koeficientų D_j bei greičio konstantos k reikšmės nėra tiksliai žinomos. Todėl, naudodami skaitmeninį modelį, ištyrėme minėtų reikšmių parinkimą.

Visų pirmą reikšmės turi būti parenkamos taip, kad būtų išlaikytas puslaikis $t_{1/2} = 4$ val. (puslaikiu $t_{1/2}$ vadinamas laiko intervalas, per kurį sureaguoja pusė pradinio medžiagų kiekio). Antras kriterijus – difuzija arba reakcija neturi dominuoti itrio aliuminio granato sintezės metu. Sakysime, kad sintezės metu dominuoja difuzijos (reakcijos) procesas, jei

$$\frac{\int_0^2 c_3(x, t^*) dx}{\int_1^2 c_1(x, t^*) dx + \int_0^1 c_2(x, t^*) dx} \leq \varepsilon_{\text{dif}} \quad (\geq \varepsilon_{\text{reak}}), \quad (5)$$

čia t^* :

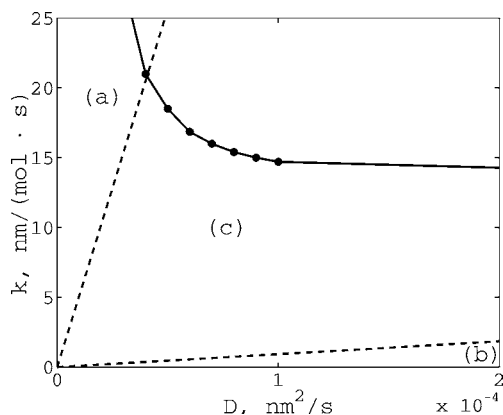
$$\int_1^2 c_1(x, t^*) dx + \int_0^1 c_2(x, t^*) dx = \max_{0 \leq t \leq t_{1/2}} \left(\int_1^2 c_1(x, t) dx + \int_0^1 c_2(x, t) dx \right).$$

Visuose skaitiniuose eksperimentuose laikėme, kad

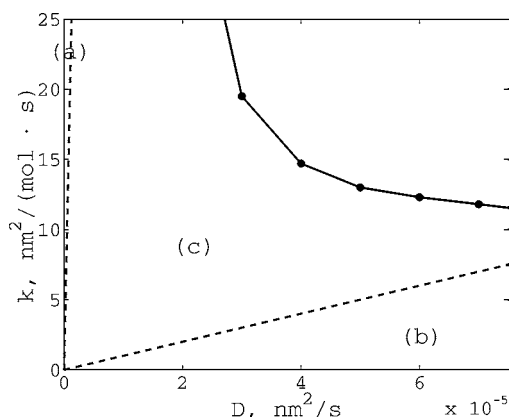
$$\varepsilon_{\text{dif}} = 0,25, \quad \varepsilon_{\text{reak}} = 0,75,$$

$$D_1 = D_2 \equiv D,$$

$$c_1^0 = \begin{cases} 3 \cdot 10^{-6}, & 0 \leq x_1 \leq 1, \\ 0, & 1 < x_1 \leq 2; \end{cases} \quad c_2^0 = \begin{cases} 0, & 0 \leq x_1 \leq 1, \\ 5 \cdot 10^{-6}, & 1 < x_1 \leq 2; \end{cases} \quad c_3^0 = 0.$$



1 pav. D ir k sąryšis vienmačiu atveju (jei D ir k priklauso kreivei, tai sintezės puslaikis lygus 4 val). Difuzijos ir reakcijos dominavimo sritys: (a) reakcijos dominavimo sritis, (b) difuzijos dominavimo sritys, (c) difuzija ir reakcija konkuruoja.



2 pav. D ir k sąryšis dvimačiu atveju (jei D ir k priklauso kreivei, tai sintezės puslaikis lygus 4 val). Difuzijos ir reakcijos dominavimo sritys: (a) reakcijos dominavimo sritis, (b) difuzijos dominavimo sritys, (c) difuzija ir reakcija konkuruoja.

Skaičiavimo rezultatai pateikti 1 ir 2 pav. Išsines kreivės 1 ir 2 pav. apibrėžia difuzijos koeficiento D ir reakcijos greičio konstantos k sąryšį. Tai yra, kai difuzijos koeficientas D ir reakcijos greičio konstanta k priklauso šioms kreivėms, tai sintezės puslaikiai lygūs 4 val. Remiantis (5) apibrėžimu, 1 ir 2 pav. yra pavaizduotos difuzijos ir reakcijos dominavimo sritys.

Literatūra

- [1] J.T. Vega-Duran, O. Barbosa-Garcia, L.A. Diaz-Torres, M.A. Meneses-Nava, Effects of energy back transfer on the luminescence of Yb and Er ions in YAG, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2032–2034 (2000).

- [2] C.J. Harlan, A. Kareiva, D.B. MacQueen, R. Cook, A.R. Barron, Yttrium-doped alumoxanes: A Chimie Douce route to $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and $Y_4Al_2O_9$ (YAM), *Adv. Mater.*, **9**, 68–71 (1997).
- [3] D.A. Atwood, B.C. Yearwood, The future of aluminum chemistry, *J. Organomet. Chem.*, **600**, 186–197 (2000).
- [4] T. Isobe, M. Omori, S. Uchida, T. Sato, T. Hirai, Consolidation of Al_2O_3 – $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) eutectic powder prepared from induction-melted solid and strength at high temperature, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **22**, 2621–2625 (2002).
- [5] Y. Liu, Z.-F. Zhang, B. King, J. Halloran, R.M. Laine, Synthesis of yttrium aluminum garnet from yttrium and aluminum isobutyrate precursors, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 385–394 (1996).
- [6] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol-gel methods, *J. Mater. Chem.*, **9**, 3069–3079 (1999).
- [7] А.А. Самарский, *Теория разностных схем*, Издание второе, исправленное, Наука, Москва (1983).

Computer simulation of synthesis of yttrium aluminum garnet

F. Ivanauskas, A. Kareiva, B. Lapcun

A mathematical model of synthesis of yttrium aluminum garnet is presented and used for computer simulation of the synthesis. The model is based on the reaction-diffusion equations. The model takes into consideration structure of the initial reaction's components. The digital simulation was carried out using the finite difference technique. Relations between rates of reaction and diffusion was investigated.