

В. А. Маслов, В. В. Воронов, Р. П. Ермаков,
В. В. Щербаков, В. А. Усачев,
Н. Э. Кононенко, П. П. Федоров

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ YAG : Nd³⁺ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Методом рентгенофазового анализа с расчетом величин областей когерентного рассеяния и микродеформаций исследовано образование нанопорошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом. Синтез прекурсоров осуществляли золь-гель методом из нитратных или ацетатно-нитратных растворов с добавлением ряда органических соединений, а также аммиака. Учитывая степень монофазности, крупность частиц и коэффициент вхождения неодима в структуру граната, наиболее подходящими добавками к нитратным или ацетатно-нитратным прекурсорам являлись: лимонная кислота, этиленгликоль, А-ПАВ, мочевины, аммиак.

E-mail: nina495@mail.ru

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, прекурсор, лазерная керамика, нанопорошки, нанокерамика.

Активированный неодимом (Nd) иттрий-алюминиевый гранат (Y₃Al₅O₁₂ (YAG)) — YAG: Nd — один из самых распространенных лазерных материалов, обладающий высокой механической и химической стойкостью, превосходными термическими и оптическими свойствами. Монокристаллические активные элементы из YAG широко используются с 70-х годов прошлого столетия при изготовлении твердотельных лазеров для научных, промышленных, медицинских и оборонных целей [1—3].

Однако, несмотря на постоянное совершенствование технологии выращивания монокристаллов, некоторые недостатки монокристаллических активных элементов серьезно ограничивают рост эффективности и особенно мощности разрабатываемых лазерных систем. В первую очередь низкая концентрация активатора — Nd, который входит в структуру граната при выращивании из расплава (не более 1 ат. %). Для мощных лазеров особенно заметна неоднородность оптических элементов, вызванная зональным (гранным) характером роста монокристаллических булей как методом Чохральского, так и методом горизонтальной направленной кристаллизации. Оптические неоднородности, в том числе полосчатость и неравномерное распределение Nd по объему оптических элементов, тем сильнее отражаются на эффективности, чем большую мощность требуется получить на выходе лазера (необходим повышенный размер элементов).

В 1995 г. Икесуэ А. с коллегами впервые сообщили [4] о лазерной генерации, полученной на оптической керамике YAG: Nd. В этой связи появилась перспектива серьезного прорыва в развитии разработок мощных лазеров — замена монокристаллических активных элементов на поликристаллические активные элементы. За период после первой публикации [4] созданы керамические лазерные материалы на основе YAG, которые не уступают монокристаллическим по механическим и химическим параметрам, а их оптические, термические и генерационные характеристики даже лучше [5—11]. Керамика особенно подходит для изготовления больших по размеру элементов, что важно при производстве мощных лазеров.

Отдельно стоит вопрос о предельной концентрации активаторов, в частности неодима в керамических образцах, поскольку от содержания активаторов обычно зависит и его эффективность. Известно, что нанопорошки Nd : YAG с концентрацией неодима выше 8 ат. % были получены японской фирмой Konoshima Chemical Company, занимающей лидирующее положение в мире по производству лазерной керамики на основе YAG [8]. По данным Г.В. Зиминной с коллегами [12], нанопорошки иттрий-алюминиевого граната, синтезированные из нитратно-ацетатных растворов, при соосаждении прекурсора под действием гидроксида аммония с последующим отжигом при температуре 1 000 °С могут содержать до 19 мол. % Nd₂O₃. При этом в соответствии с рис. 1 образуется ограниченный твердый раствор (Y_{1-x}Nd_x)₃Al₅O₁₂, причем параметр решетки его возрастает от 12,00 до 12,05 Å при увеличении *x* от 0 до 0,19.

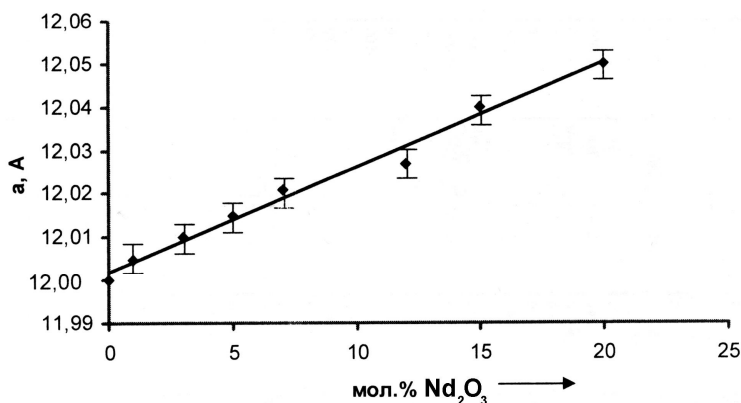


Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки твердого раствора (Y_{1-x}Nd_x)₃Al₅O₁₂ от содержания Nd₂O₃

Важным фактором при изготовлении оптической (лазерной) керамики является качество исходного порошка, который в условиях синтеза (высокого давления и температуры), превращается в однородную поликристаллическую массу.

К исходному порошку предъявляются следующие требования:

- 1) однородность по фазовому составу;
- 2) закругленная, ближе к сферической форма частиц;
- 3) однородность по гранулометрическому составу (размер частиц не выше 50 нм);
- 4) отсутствие агрегатов.

Следует отметить, что в настоящее время, с момента появления работы [4], опубликовано несколько сотен работ ученых из 15 стран мира по исследованию низкотемпературного синтеза нанопорошков иттрий-алюминиевого граната. Самыми популярными методами являются: метод соосаждения (для синтеза порошков используют только неорганические вещества); золь-гель и пиролитический методы (с целью полимеризации растворов или увеличения температуры пиролиза к неорганическим солям иттрия и алюминия добавляют органические соединения — карбоновые кислоты, гликоли и ряд других) [4—6, 10—15]. В случае сочетания исходных нитратных растворов с органическими добавками при пиролизе прекурсоров наблюдается процесс окисления органики нитратными ионами, вследствие чего происходящие процессы часто интерпретируются как горение (sol-gel low temperature combustion method).

На формирование так называемых прекурсоров керамики, которые являются сложными химическими соединениями, влияют многие факторы. В частности, в работе [13] подробно рассмотрено влияние различных факторов процесса (концентрации комплексообразователя, температуры золеобразования, продолжительности и скорости перемешивания, времени старения и pH растворов) на формирование прекурсоров на основе нитрата алюминия и ацетата иттрия с комплексообразователями — янтарной, лимонной, щавелевой кислотами, этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА), этиленгликолем. Авторы получили порошки граната отжигом всех прекурсоров. В этилендиаминтетрауксусной кислоте, этиленгликоле, янтарной и лимонной кислотах выход граната составил 100 %, в остальных случаях преобладают побочные фазы ($YAlO_3$, $Y_4Al_2O_9$).

Несмотря на большое количество работ по изготовлению порошков гранатов и оксидов лантаноидов, нет ясности в составе прекурсора, последовательности превращений, которые претерпевают комплексные соединения солей неодима, иттрия, алюминия в процессе образования золь, гелей, ксерогелей, выдержки и сушки растворов, отжига прекурсоров при различных температурах, прежде чем сформируется оксидный порошок.

В исследуемых системах, весьма сложных по составу, образуется множество соединений, в том числе смешанных органо-неоргани-

ческих, часто неизвестных исследователям, которые сложно интерпретировать по причине их рентгеноаморфности, нестойкости, гигроскопичности.

В настоящей работе поставлена задача сравнить влияние различных оксидов органических веществ, широко используемых в практике низкотемпературного синтеза в качестве комплексообразователей или восстановителей (топлива), на состав прекурсоров, фазовый, гранулометрический состав оксидных порошков в системе $Y_2O_3 — Nd_2O_3 — Al_2O_3$.

Методика экспериментов. В качестве исходных веществ использовали оксиды неодима и иттрия с содержанием основного вещества 99,999 %; органические соединения: лимонную, янтарную, щавелевую кислоты с содержанием основного вещества $\geq 99,0$ %; этиленгликоль (99,5 %); А — ПАВ (99,0 %); глицин (99,0 %); ТЭА (99,0 %); желатин (99,0 %); мочевины (99,0 %) фирм Alfa Aesar, Fluka, Aldrich. Отечественные исходные реагенты: нитрат алюминия квалификации хч, азотная кислота квалификации чда, уксусная кислота квалификации хч. Следует отметить, что все исходные вещества были подобраны с учетом соответствующих физико-химических показателей, допустимых для выполнения поставленной задачи в настоящей работе.

Для проведения экспериментов оксиды иттрия и неодима (5 ат. %) растворяли в 50%-ной азотной или уксусной кислотах, добавляли азотнокислый алюминий в расчете на конечный продукт $Y_{2,85}Nd_{0,15}Al_{5,0}O_{12}$, раствор перемешивали, нагревали до 60 °С до достижения его прозрачности и однородности.

В синтезах использовали два типа растворов: нитратно-нитратные (ННГ, нитрат иттрия/неодима — нитрат алюминия) и ацетатно-нитратные (АНГ, ацетат иттрия/неодима — нитрат алюминия). Исходные навески составляли 2,0 г на стехиометрию YAG. В водные растворы, помещенные в стеклянные стаканчики, добавляли 50 %-ные водные растворы органических веществ или 10%-ной NH_4OH в массовом соотношении 1 : 1 к массе граната. Только в случае добавления 10%-ного NH_4OH раствор имел pH = 11—12, во всех остальных растворах значение pH варьировалось от 5 до 7. Растворы тщательно перемешивали сначала с помощью обычной мешалки, затем на ультразвуковой установке при одновременном нагреве 60 °С в течение 2 ч. В установке использовали излучатель УЗДН-А при напряжении питания 1 кВ и частоте возбуждения 7...9 кГц.

Сушку растворов до консистенции порошка или густого геля (ксерогеля) проводили при 110 °С. Далее образцы помещали в платиновые стаканчики и отжигали в трубчатой печи при 950...1 050 °С в течение 0,5...2 ч.

С целью осветления порошков для удаления остаточного аморфного углерода проводили дополнительный отжиг порошков на воздухе при 950...1 060 °С.

Синтезированные порошкообразные прекурсоры и порошки после отжига исследовали с помощью поляризационного микроскопа для выявления анизотропных кристаллических фаз.

Фазовый состав порошков определяли методом рентгеновской дифракции. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах ДРОН-4 и УДР-63, излучение λ CuK α .

Параметры рентгеновских пиков — положение максимума, определение площади и ширины — оценивали с помощью программы MicroCAL Origin. Погрешность расчета параметров решетки, как правило, не превышает 0,002 Å.

По уширению линий на рентгенограммах за вычетом инструментальной поправки был определен размер областей когерентного рассеяния (D), который можно сопоставить со средним размером нанокристалликов граната. Кроме того, по уширению линий оценивали величины микродеформаций (e), отражающие структурное совершенство наночастиц граната, полученного отжигом прекурсоров.

Расчеты D и e проводились по следующему алгоритму:

- 1) вычитание дуплета K- α_2 методом Дж. Гангюли;
- 2) вычитание инструментального вклада методом гармонического анализа;
- 3) разделение вкладов в уширение, связанное с малыми величинами D и микродеформациями e , по методике Лэнгфорда;
- 4) вычисление D и e по формуле Селякова—Шеррера.

Анализ результатов. В результате проведенных экспериментов по синтезу порошков гранатов из нитратных и нитратно-ацетатных растворов с добавлением органических комплексообразователей, раствора аммиака или восстановителей на основе органических веществ во всех случаях получены нанопорошки со структурой граната. Характеристики порошков гранатов представлены в таблице.

При использовании прекурсоров с лимонной кислотой, мочевиной, этиленгликолем и ряда других получены однофазные порошки граната (рис. 2, а). В случае использования А-ПАВ для нитратного раствора получен гранат $Y_3Al_5O_{12}$ со следами дополнительной фазы, скорее всего перовскитной ($YAlO_3$) (рис. 2, б). Добавление раствора аммиака к нитратно-ацетатному раствору приводит, судя по рентгенограмме, к монофазной кристаллизации граната с диаметром частиц около 66 нм.

При использовании органических кислот (лимонной, янтарной и щавелевой) для комплексообразования в нитратно-ацетатном растворе получены, судя по рентгенограммам, монофазные порошки

Характеристики порошков гранатов

Комплексообразователь	ННГ				АНГ-1, 950 °С				АНГ-2, 1 050 °С			
	<i>a</i> , Å	Дополнительные фазы	<i>D</i> , нм	<i>e</i> , 10 ⁻³	<i>a</i> , Å	Дополнительные фазы	<i>D</i> , нм	<i>e</i> , 10 ⁻³	<i>a</i> , Å	Дополнительные фазы	<i>D</i> , нм	<i>e</i> , 10 ⁻³
Лимонная кислота	12,029	—	46	2,2	12,027	—	67	1,7	12,018	—	52	<0,1
Янтарная кислота	—	—	—	—	12,022	—	300	3,3	—	—	—	—
Щавелевая кислота	—	—	—	—	12,025	—	150	2,0	—	—	—	—
Этиленгликоль	12,023	Следы	48	1,7	12,030	—	56	2,5	12,017	—	46	0,45
А-ПАВ	—	—	—	—	12,043	Следы	20	1,5	12,054	Следы	95	1,0
10%-ный раствор аммиака	—	Следы	—	—	12,026	—	66	<0,1	—	—	—	—
Глицин	12,032	Следы	45	1,5	—	—	—	—	12,060	—	64	1,4
ТЭА	12,043	Следы	62	4	—	—	—	—	12,031	—	58	2,1
Желатин	12,077	Следы	62	1,5	—	—	—	—	12,009	Следы	46	3,6
Мочевина	12,069	—	33	<0,1	—	—	—	—	12,044	Следы	32	<0,1

$(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ с большими, чем при использовании раствора аммиака, размерами частиц, достигающими 300 нм (в случае применения янтарной кислоты).

Параметры элементарной ячейки порошков выше, чем у чистого иттрий-алюминиевого граната. Судя по данным работы [12], сформированные твердые растворы содержат 7...10 мол. % Nd_2O_3 в структуре $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$.

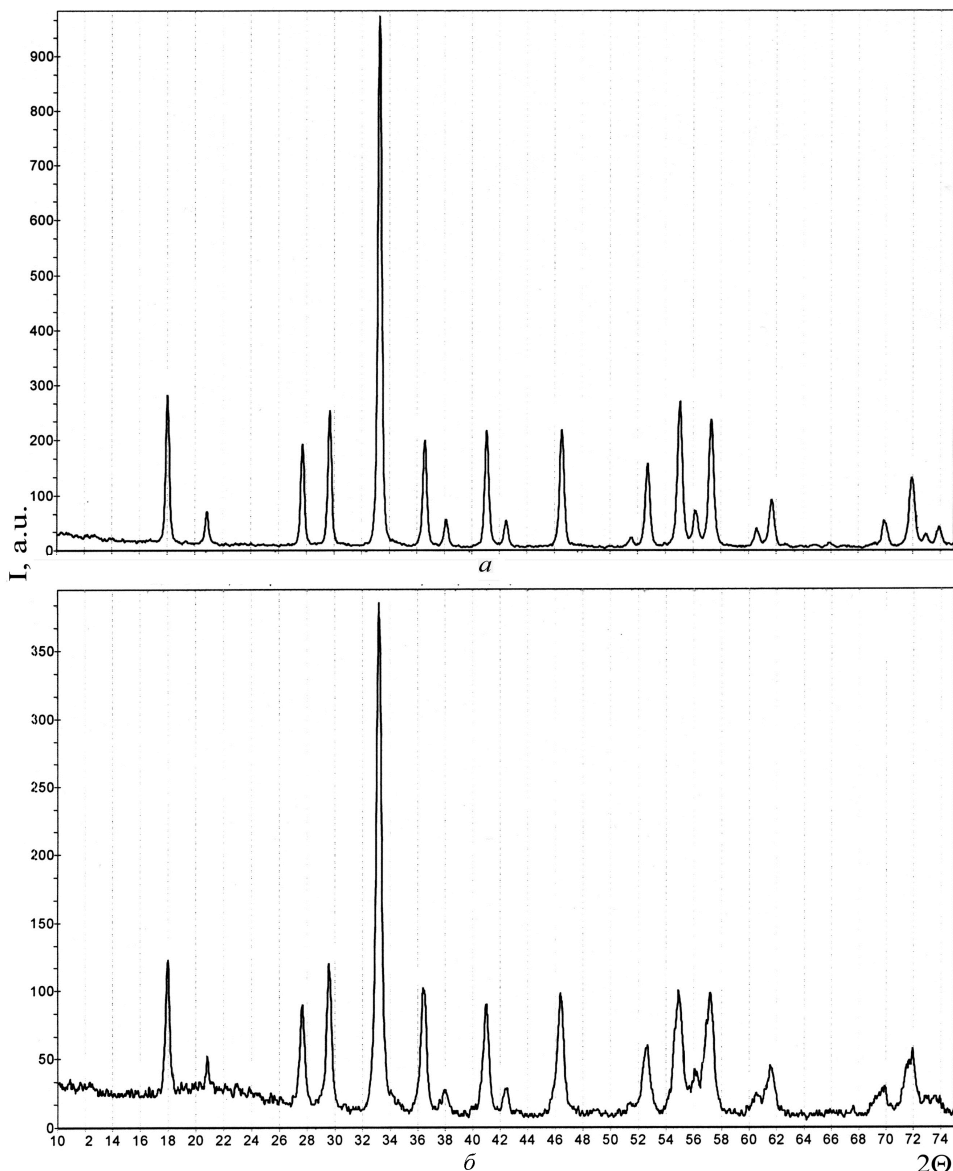


Рис. 2. Рентгенограмма порошков, полученных при синтезе граната из ацетатно-нитратных растворов при добавлении:

а — лимонной кислоты (образец АНГ-1—1, чистая фаза граната); *б* — А-ПАВ (образец АНГ-1—5, следы второй фазы)

Добавление этиленгликоля в нитратный раствор приводило к кристаллизации YAG со следами дополнительной (YAP) фазы, тогда как в нитратно-ацетатном растворе получена монофазная кристаллизация граната. Влияние температуры отжига на параметр элементарной ячейки труднообъяснимо. Размер частиц во всех случаях с использованием этиленгликоля составил около 50 нм.

Использование известных восстановителей (глицин, ТЭА) при добавлении к нитратным растворам позволило получить гранат с очень высокими параметрами элементарной ячейки от 12,032...12,043 Å, правда, со следами промежуточных фаз. Размер частиц 45 нм и 62 нм.

Мочевина и А-ПАВ, используемые для нитратных растворов, приводили к монофазной кристаллизации граната с самыми маленькими по сравнению с другими добавками размерами наночастиц — 33 и 20 нм. Для нитратно-ацетатных растворов использование этих комплексообразователей приводило к кристаллизации граната с дополнительными фазами. Использование мочевины позволило осуществить кристаллизацию, как из нитратных, так и нитратно-ацетатных растворов граната. При этом достигнуты самые большие в сравнении с другими, изучаемыми в данной работе, параметры элементарной ячейки.

Добавление желатина в нитратно-ацетатный раствор позволило получить нанопорошок граната с наименьшим по сравнению с другими добавками параметром элементарной ячейки, соответствующим неактивированному $Y_3Al_5O_{12}$ гранату.

Необходимо отметить, что зафиксированы низкие значения микрореформаций (ϵ), что проявляется при сравнении, например, с данными по нано- Y_2O_3 [16]. Это свидетельствует о хорошей кристалличности продуктов.

Безусловно, проведенные эксперименты дают лишь качественные представления о степени влияния добавок, так называемых комплексообразователей, восстановителей и других веществ на свойства конечного продукта — легированного неодимом граната. Однако полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии химического состава прекурсоров на конечную продукцию — порошки гранатов. Исследование этих малоизученных, как правило, рентгеноаморфных соединений представляет большой интерес.

Таким образом, во всех нитратных и ацетатно-нитратных водных растворах с используемыми органическими добавками и раствором аммиака после отжига прекурсоров при 950...1 050 °C получены порошки иттрий-алюминиевого граната с частицами размером 20...300 нм.

Во всех составах, кроме желатин-содержащих прекурсоров, судя по параметрам решетки, получены активированные неодимом порошки YAG.

Учитывая степень монофазности, крупность частиц и коэффициент вхождения неодима в структуру граната, наиболее подходящими добавками к нитратным или ацетатно-нитратным прекурсорам являются: лимонная кислота, этиленгликоль, А-ПАВ, мочеви́на, раствор аммиака.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский А. А. Лазерные кристаллы. – М.: Наука, 1975. – 256 с.
2. Ueda K. Scaling laws of disk lasers // The 3rd Laser Ceramics Symposium. – Paris, France, Oct. 8–10, 2007. Conference Abstracts. – P. IO–C-1.
3. Mah T., Parthasarathy N. A., Lee H. D. Polycrystalline YAG: structural or functional // J. Ceram. Process. Res. – 2004. – Vol. 5. – P. 369–379.
4. Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. Fabrication and optical properties of high — performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid — state lasers // J. Amer. Ceram. Soc. – 1995. – Vol. 78. – Issue 4. – P. 1033–1040.
5. Lu J., Ueda K., Yagi H. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystalline ceramics — a new generation of solid state laser and optical materials // J. Alloys Comp. – 2002. – Vol. 341. – P. 220–225.
6. Каминский А. А., Кравченко В. В., Копылов Ю. Л. Novel polycrystalline laser material: $Nd^{3+}: Y_3Al_5O_{12}$ ceramics fabricated by the high-pressure colloidal slip casting (HPCSC) method // Phys. Stat. Sol. (a). – 2007. – Vol. 204. – No. 7. – P. 2411–2415.
7. Ikesue A., Aung Y. L. Ceramic laser materials // Nature Photonics. – 2008. – Vol. 2. – No. 12. – P. 721–727.
8. Багаев С. Н., Каминский А. А., Копылов Ю. Л., Кравченко В. В. Оксидная лазерная керамика: технология и перспективы // гранты РФФИ 07-02-00057, 07-02-12033 и программа РАН «Фемтосекундная оптика и новые оптические материалы».
9. Sanghera J., Shaw B., Kim W. Ceramic Laser Materials // Proc. SPIE. – 2011. – Vol. 7912. – P. 79121Q-1.
10. High efficiency, high power QCW diode-side-pumped Nd:YAG ceramic laser at 1064 nm based on domestic ceramic / Y. Wang, B. Wang, Y. Bo et al. // Chin. Opt. Lett. – 2010. – Vol. 8. – Issue 12. – P. 1144–1146.
11. Fabrication and laser performance of highly transparent Nd:YAG ceramics from well-dispersed Nd:Y₂O₃ nanopowders by freeze-drying / H. Gong, J. Zhang, D.-Y. Tang et al. // J. Nanopart. Res. – 2011. – Vol. 13. – No. 9. – P. 3853–3860.
12. Синтез и исследование алюмоиттриевых гранатов, легированных неодимом и иттербием / Г.В. Зими́на, А.В. Новоселов, И.Н. Смирнова // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т. 55 – № 12. – С. 1945–1948.
13. Aqueous sol — gel synthesis route for the preparation of YAG: Evaluation of Sol-Gel process by mathematical regression model / A. Katelnikovas, J. Barkauskas, F. Ivanauskas et al. // J. Sol-Gel Sci. Techn. – 2007. – Vol. 41. – P. 193–201.
14. Li J. G., Ikegami T., Lee J. H. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant // J. Euro. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 20. – P. 2395–2405.

15. Preparation of YAG: Ce³⁺ phosphor by sol-gel low temperature combustion method and its luminescent properties / X.H. Yan, S.-S. Zheng, R.-M. Yu et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2008. – Vol. 18. – P. 648–653.
16. Эволюция ансамблей наночастиц оксида иттрия / П.П. Федоров, В.В. Воронов, В.К. Иванов и др. // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 9–10. – С. 77–84.

Статья поступила в редакцию 17.09.2012