

П. П. Федоров, В. А. Маслов, В. А. Усачев,
Н. Э. Кононенко

СИНТЕЗ ЛАЗЕРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА $Y_3Al_5O_{12}$

Разработка лазерной керамики, по спектрально-генерационным характеристикам не уступающей монокристаллам, — одна из наиболее значимых инноваций в области лазерных материалов последних лет. Приведен обзор методов получения нанопорошков алюмоиттриевого граната — прекурсора лазерной керамики.

E mail: ppfedorov@yandex.ru

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

Иттрий-алюминиевый гранат — $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), легированный лантаноидами или переходными металлами, является наиболее широко используемым материалом для изготовления активных элементов твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов, работающих как в непрерывном, так и в импульсном режимах. Монокристаллы YAG имеют высокую механическую прочность, хорошую химическую стабильность, превосходные термические и оптические характеристики. Однако при проектировании твердотельных лазерных систем разработчики столкнулись с тем, что повышение их эффективности и мощности ограничивается свойствами монокристаллической матрицы. И в первую очередь это относится к иттрий-алюминиевому гранату, легированному неодимом, — YAG:Nd. Монокристаллы YAG, несмотря на значительное совершенствование технологий их выращивания (метод Чохральского и др.), имеют ряд недостатков, обусловленных неравномерным легированием (зональность кристаллических буль и др.). Это приводит к неоднородности оптических характеристик, тем больших, чем больше размеры оптических элементов.

Одно из наиболее значимых достижений последних лет — создание лазерной керамики на основе YAG, по своим спектрально-генерационным характеристикам не уступающей монокристаллам, а по ряду параметров превосходящей их [1—5]. Лазерная керамика изготавливается из нанопорошков. Внутри зерен микронных размеров имеется полосчатая наноструктура, обусловленная, по-видимому, процессами двойникования [3].

В настоящее время наиболее разработано получение оксидной нанокерамики, пригодной для изготовления активных элементов

твердотельных лазеров нового поколения большой мощности (более 100 кВт в непрерывном режиме) [5]. Такие лазеры имеют ряд преимуществ по сравнению с используемыми сейчас газовыми химическими лазерами. Они могут стать основой для разработки мощных лазеров импульсно-периодического действия для термоядерных электростанций.

Традиционная схема получения прозрачной керамики состоит из нескольких последовательных технологических стадий: синтез порошкообразного материала, компактирование, уплотнение (спекание, прессование). Важным моментом процесса изготовления является получение порошков с характеристиками, удовлетворяющими ряду требований, таких как ограничения по размеру (до нескольких сотен нанометров), сферическая форма частиц, монодисперсность, отсутствие жестких агломератов, однородность химического состава, высокая чистота по лимитирующим примесям.

Кроме того, YAG является перспективной матрицей для разработки сцинтилляторов и люминофоров. Для создания источников белого света одним из перспективных является использование YAG, легированного церием — YAG:Ce³⁺ в сочетании с голубыми диодами (blue light emission diodes LED-450 nm) [6].

Нанопорошки граната представляют особый интерес, так как переход к наночастицам в ряде случаев повышает световыход люминесценции. Особые спектроскопические свойства наночастиц, содержащих ионы лантаноидов, обусловлены следующими обстоятельствами: отсутствие фононов низких энергий и низкая плотность фононов, что ведет к кардинальному изменению динамики передачи энергии; изменение локальной симметрии катионов в малых кластерах и на поверхности частиц; малые штарковские расщепления из-за уменьшения силы кристаллического поля. Для сохранения полезного наноразмерного эффекта в изделиях используют или пленки, или полупрозрачную (просвечивающую) нанокерамику, состоящую из наноразмерных зерен.

Исследование системы Y₂O₃ — Al₂O₃. В системе Y₂O₃ — Al₂O₃ образуются три соединения: гранат Y₃Al₅O₁₂ (YAG), YAlO₃ (YAP) и Y₄Al₂O₉ (YAM). Гранат плавится конгруэнтно при (1 930 ± 10) °С, Y₄Al₂O₉ — при 2 020 °С. Гранат с Al₂O₃ образует эвтектику (1 760 °С).

Для системы характерно наличие метастабильных состояний. При исследовании охлаждения расплава Y₂O₃ — Al₂O₃ [7] вместо образования граната наблюдалась кристаллизация метастабильной эвтектики Al₂O₃ + YAlO₃ с температурой (1 710 ± 10) °С и составом Y₂O₃ (28 мол. %). К такой кристаллизации ведет даже незначительный перегрев расплава [8].

Гранат кристаллизуется в кубической сингонии, пр. группа $Ia3d$, Z 8, параметр решетки 12,01 Å, плотность 4,55 г/см³. Иттрий находится в додекаэдрических (октаэдрических) позициях симметрии D_2 (c -позиции), алюминий занимает октаэдрические a -позиции симметрии C_{3i} и тетраэдрические d -позиции симметрии D_2 . Количество иттрия в a -позициях кристаллов YAG может составлять до 1,5 % их общего числа. Таким образом, более точная формула граната имеет вид $Y_3(Y_xAl_{2-x})Al_3O_{12}$. Величина x зависит от температуры синтеза. Прецизионные данные структурных исследований монокристаллов [9] не выявили вхождения редкоземельных элементов (РЗЭ) в позиции алюминия. Возможно замещение алюминия в октаэдрических позициях на трехвалентные катионы меньшего, чем иттрия, ионного радиуса, например, $R = Ga, In, Sc$, вплоть до образования соединений $Y_3R_2Al_3O_{12}$.

Нестехиометрия YAG невелика, особенно если сравнить ее с галлиевыми гранатами. С понижением температуры равновесная нестехиометрия уменьшается. При температуре синтеза керамики гранат можно рассматривать как стехиометрическое соединение. Тем не менее фаза граната, синтезируемая осаждением из водных растворов с последующей прокалкой прекурсора, может сильно варьировать по составу, что отражается в изменении параметра решетки. Это объясняется реализацией метастабильной нестехиометрии, причем состав гранатовой фазы может доходить до $Y_3(Y_2)Al_3O_{12}$.

Алюминат иттрия $YAlO_3$ (YAP) кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. группа $Pnma$, параметры решетки $a = 5,179$, $b = 5,329$, $c = 7,370$ Å. Структура является производной перовскитовой структуры. Известна неустойчивая гексагональная модификация $YAlO_3$ (YAH), пр. группа $P6_3/mmc$, которая часто появляется в качестве промежуточной фазы при низкотемпературном синтезе граната [10, 11]. Впервые она получена в результате испарения нитратных растворов. Для этой фазы характерна широкая область гомогенности. Значения параметров решетки меняются от $a = 3,678$, $c = 10,46$ Å ($c/a = 2,844$) для состава $Y_3Al_5O_{12}$ до $a = 3,678$, $c = 10,54$ Å ($c/a = 2,866$) для состава $YAlO_3$.

Для прикладных задач необходимо получать не чистую фазу граната, а легированную различными активаторами, в частности редкоземельными ионами. При этом важно, что с увеличением ионного радиуса РЗЭ устойчивость структуры граната понижается, и для РЗЭ цериевой группы (в частности, для неодима) эта структура становится неустойчивой. Образуется ограниченный твердый раствор $Y_{3-x}Nd_xAl_3O_{12}$ ($x \leq 0,14$). При выращивании монокристаллов из расплава коэффициент распределения Nd составляет около 0,33, причем значительно зависит от ориентации кристалла. Существенные проблемы получения однородного монокристалла возникают уже при

$x = 0,01$, хотя успешное легирование монокристаллов осуществлено до $x = 0,014$.

Лазерная керамика, выпускаемая фирмой Konoshima Chemical Co. Ltd., содержит до 9,5 ат. % неодима ($x = 0,095$).

Получение порошков YAG — твердофазный синтез. Указанные выше причины обусловили пристальный интерес к получению порошков алюмоиттриевого граната, в том числе с нано- и субмикроразмерами частиц. Для этого использованы практически все методы мягкой химии.

Твердофазный синтез YAG требует высоких температур и продолжительного времени. В работе [12] прокаленные порошки Y_2O_3 и Al_2O_3 с удельной поверхностью 34...45,0 м²/г подвергали совместно истиранию в стержневой мельнице в этиловом спирте. Независимо от мольного соотношения твердофазное взаимодействие развивается в три этапа:

- 1) $2Y_2O_3 + Al_2O_3 = Y_4Al_2O_9$
- 2) $Y_4Al_2O_9 + Al_2O_3 = 4YAlO_3$
- 3) $3YAlO_3 + Al_2O_3 = Y_3Al_5O_{12}$

Продукт реакции локализован на поверхности зерен Y_2O_3 или алюмината, наиболее насыщенного Y_2O_3 . Фаза граната образуется последней. Начало взаимодействия для стехиометрии граната, фиксируемое методом электропроводности, соответствовало 600 °С. Методом рентгенофазового анализа (РФА) первичное образование YAM фиксировали с 950 °С. Гранат синтезировали из стехиометрической смеси при 1 600 °С за 20 ч. Аналогичные результаты приведены в работе [13], однако однофазный гранат получен лишь при температуре 1 800 °С.

В работе [14] для получения нанолуминофоров YAG нанопорошок $\gamma-Al_2O_3$ диспергировали в деионизированной воде, добавляя растворы хлоридов иттрия и европия. Раствор титровали аммиаком, перемешивая до полного осаждения иттрия при pH = 8. Осадки центрифугировали, сушили. Осажденные слои Y_2O_3 были аморфными, при нагревании происходила их кристаллизация и затем взаимодействие с Al_2O_3 с образованием соединений, в том числе и граната.

Синтез YAG осаждением из водных растворов. Осаждение из водных растворов проводят путем введения в раствор солей иттрия и алюминия в соотношении 3 : 5, анионов, которые образуют малорастворимые соли, с последующим нагреванием осадка, приводящим к его разложению и удалению летучих компонентов. В качестве исходных растворимых солей можно использовать нитраты, хлориды, сульфаты, в качестве осадителей — водный раствор гидроксида аммония или бикарбонат аммония. Это — методы гетерогенного осаждения. Возможно также гомогенное осаждение с использованием мочевины.

Весьма существенно, что при осаждении прекурсора граната из водных растворов образуется рентгеноаморфный гидратированный осадок основных солей. Содержание воды в нем зависит от условий осаждения и сушки. Такое соосаждение носит характер химической реакции. В частности, при нейтрализации кислых нитратных растворов в присутствии алюминия не образуется кристаллический основной нитрат иттрия $Y_2(OH)_5(NO_3) \cdot nH_2O$, осаждение которого характерно при нейтрализации растворов нитрата иттрия.

Осаждение аммиаком подробно исследовано в ряде работ [11, 15—17], в которых использовались нитратные растворы. Получали аморфный осадок, который при нагревании до ~ 900 °С кристаллизовался. Первичная кристаллическая фаза (YAH или YAP) быстро переходила в гранат. На термограммах осадка отчетливо наблюдаются два экзотермических эффекта, например, при скорости нагрева 10 град/мин — при 924,5 и 990 °С соответственно [11].

В работе [13] исследовано покапельное сливание 0,5 М растворов нитратов алюминия и иттрия и 1 М раствора гидроксида аммония при непрерывном перемешивании и контроле pH. Осадки промывали дистиллированной водой и высушивали при 150...200 °С. На дериватограммах отмечали ступенчатую потерю массы и два экзотермических эффекта — при 957 и 1 017 °С соответственно. Посредством высокотемпературного РФА показано, что начиная с 800 °С кристаллизуется алюмоиттриевый гранат, при 950 °С и выше появляются линии неидентифицированной фазы, количество которой увеличивается с ростом температуры. После охлаждения образца до комнатной температуры на рентгенограмме наблюдали только линии YAG.

В последующих работах для получения слабоагломерированных нано- и субмикрочастиц, пригодных для получения керамики, использовали разбавленные 0,02 М исходные растворы.

В работе [16] показано, что состав прекурсора при аммиачном соосаждении из нитратных растворов алюминия и иттрия приблизительно соответствует $Al(OH)_3 \cdot 0,3Y_2(OH)_5(NO_3) \cdot 3H_2O$. Состав зависит от условий смешивания исходных растворов: прямого способа, когда аммиачный раствор покапельно вводили в раствор соли, и реверсивного, когда титровали нитратный раствор. Авторы статьи [16] считают, что pH раствора при смешивании должен поддерживаться в интервале 9,9—11,8. При 850 °С прекурсор является рентгеноаморфным, при 900...950 °С вместе с YAG обнаружены следы YAH. При отжиге выше 1 000 °С YAG образуется без промежуточных фаз. Размер округлых частиц порошка составлял около 50 нм, а порошок заметно агломерирован.

Упомянутый выше метод использован также для получения порошка граната, легированного РЗЭ, в первую очередь неодимом

$Y_{3-x}Nd_xAl_3O_{12}$ с содержанием Nd до $x = 0,06$ [16], а также Ce [17], Tb [18].

Для изменения морфологии частиц использовали добавки в исходный раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких как желатин [18], а также этанол, изобутанол, ацетон, толуол [19]. Для осаждения допустимо использовать водно-спиртовой раствор (30% этанола) аммония.

Наиболее комплексно процесс *осаждения гидрокарбонатом аммония* проанализирован в ряде работ [16, 20]. Раствор, состоящий из нитратов алюминия и иттрия, смешивали с раствором NH_4HCO_3 (АНС), при добавлении (титровании) как осадителя (нормальный вариант), так и нитратного раствора (обратный вариант). Использование АНС снижает температуру кристаллизации граната до $900\text{ }^\circ\text{C}$ (ниже, чем с аммиаком) и улучшает спекаемость керамики. Важно, чтобы значение pH раствора сохранялось в интервале 7,84—7,96. В этом случае в прекурсор валового состава $NH_4AlY_{0,6}(CO_3)_{1,9}(OH)_2 \cdot 0,8H_2O$ образуется алюминийсодержащий аммониевый даусонит $NH_4Al(OH)_2CO_3$. Сушку осадка проводили после смешивания его с этанолом в токе азота. Отжиг порошка осуществляли при $900\text{ }^\circ\text{C}$, при этой температуре выявлена кристаллизация YAG без сопутствующих фаз. Размер частиц граната округлой формы не превышал 35 нм, после отжига при $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ — 130 нм.

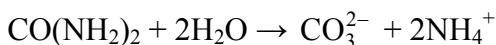
В работах [16, 20] представили результаты, полученные при использовании смешанного сульфатно-нитратного раствора $NH_4Al(SO_4)_2$ и $Y(NO_3)_3$. Изучено влияние концентрации осадителя NH_4HCO_3 , температуры реакций, скорости титрования, молярного соотношения осадителя к катионам на состав прекурсора. Наиболее подходящий для получения нанокристаллических порошков YAG прекурсор, по мнению авторов, состоит из аммониевого даусонита $NH_4Al(OH)_2CO_3$ как источника алюминия и карбоната иттрия $Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$. Он образуется при использовании обратного варианта смешивания с осадителем, температура смешивания $\geq 25\text{ }^\circ\text{C}$, концентрация NH_4HCO_3 — 1,5 М, скорость титрования ≤ 5 мл/мин, избыток по отношению к катионам более 7,5. В этом случае монофазная кристаллизация YAG происходит при отжиге прекурсора уже при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Отклонение параметров от указанных выше может привести к образованию гидроксидов алюминия ($AlO(OH)$ или $Al(OH)_3$), а также основного карбоната иттрия $Y(OH)CO_3$. В этом случае повышается температура кристаллизации прекурсора и появляются промежуточные фазы ($YAlO_3$). Монофазный гранат формируется только при $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$, порошок при этом состоит из заметно агломерированных частиц.

Другие результаты получены в работе [21] при исследовании процесса формирования прекурсоров при нормальном и обратном вариан-

те введения осадителя NH_4HCO_3 в нитратный ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$) и сульфатно-нитратный ($\text{NH}_4\text{AlSO}_4 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$) растворы. Лучшие результаты получены при использовании нитрата как исходного реактива для алюминия при покапельном (нормальном) введении гидрокарбоната аммония. При $900\text{ }^\circ\text{C}$ отмечена монофазная кристаллизация YAG в виде порошка с частицами размером $20\text{...}30\text{ нм}$.

Осаждение прекурсора граната с помощью NH_4HCO_3 возможно с использованием ультразвукового перемешивания, добавок ПАВ, а также получения YAG, легированного церием.

Известен способ *гомогенного осаждения* оксидов из кислых растворов, основанный на использовании мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в качестве осадителя. При нагревании до $80\text{...}90\text{ }^\circ\text{C}$ мочевина в водных растворах разлагается (гидролизует) с выделением аммиака:



который создает щелочную среду для образования осадка.

В работе [22] использовали нитратные растворы алюминия и иттрия, в которые добавляли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Реакцию осаждения проводили при $95\text{ }^\circ\text{C}$ при pH 4,5—6,5. При отжиге прекурсора, представляющего собой основной сульфат-карбонат алюминия-иттрия, при температурах от 600 до $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$, помимо граната, наблюдали образование небольшого количества YAM. При $1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ образовывался однофазный порошок граната с частицами размером $0,5\text{...}3\text{ мкм}$. Синтез керамики в вакууме при $1\ 500\text{...}1\ 700\text{ }^\circ\text{C}$ позволил получить образцы керамики с пропусканием до 60% в видимом диапазоне.

Некоторые исследовательские группы использовали мочевину для осаждения прекурсора граната из нитратных и сульфатных растворов, а также из растворов хлоридов алюминия и иттрия с добавленным $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в соотношении $3 : 5 : 5$. Во всех случаях отмечен сложный фазовый состав прекурсора, необходимость высоких температур его обработки для получения однофазных порошков граната (до $1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$) и прозрачной керамики (до $1\ 700\text{ }^\circ\text{C}$).

Золь-гель метод синтеза YAG. Pechini — один из первых исследователей, применивших в 1967 г. золь-гель метод для получения поликристаллических оксидных покрытий. Метод основан на том, что соединения металлов с органическими молекулами типа хелатов образуют с участием солей неорганических кислот полимеризующиеся водные растворы (золи), которые при обезвоживании превращаются в ксерогели. Гели комплексных соединений разлагаются при $100\text{—}600\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием прекурсора, который при нагреве до относительно невысоких температур кристаллизуется в виде оксидов.

Основные параметры золь-гель процесса получения YAG из нитратно-ацетатного раствора и их влияние на конечный продукт рассмотрены в работе [23]. В качестве комплексообразователей сравнивались хелатообразующие органические соединения: двухосновные карбоновые кислоты — щавелевая, малоновая, янтарная; многоосновные карбоновые кислоты — лимонная, этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА), а также этиленгликоль. Варьировались: температура растворения (60...80 °С), время перемешивания (1...10 ч), скорость перемешивания (100...1000 об/мин), рН (3,5—7,5), концентрация реагентов (0,0025...0,025 моль/л), концентрация органических комплексообразователей (0,2...0,7 моль/л), порядок смешивания составляющих раствора, температура формирования геля (55...95 °С), длительность процесса гелеобразования при испарении (1...10 ч), температура сушки (90...110 °С), температура и длительность обжига порошка. Установлено, что наиболее важными параметрами являются: рН растворов, состав и концентрация комплексообразователя, температура и длительность процесса гелеобразования. При использовании всех комплексообразователей получены порошки YAG с частицами размером 0,3...15 мкм. Только в случае использования щавелевой и малоновой кислот выход граната составлял менее 100 %.

Для получения порошков YAG золь-гель методом из карбоновых кислот в качестве комплексообразователя применяют, в первую очередь, лимонную кислоту. Многие исследовательские лаборатории использовали цитратные гели [24]. Прекурсор синтезировали в виде золя из нитратов алюминия и иттрия с добавлением металлического алюминия, к которому добавляли водный раствор лимонной кислоты. Раствор выпаривали при температуре 90...100 °С. Разложение прекурсора при температуре, близкой к 900 °С, сопровождаемое экзотермическим эффектом, приводило к монофазной кристаллизации YAG.

В научно-исследовательских работах, проведенных южно-корейскими учеными, цитратный гель, полученный из нитратов алюминия, иттрия, лимонной кислоты в мольном отношении 1 : 3, разлагали при 600 °С. Кристаллизация YAG начиналась при 800 °С и заканчивалась при 900 °С, после выдержки в течение 6 ч. После спекания при 1 600 °С плотность керамики составляла 95,2 %.

Исследователям из Шанхайского института керамики в 2003 г. удалось получить прозрачный гель из водного раствора нитратов алюминия, иттрия, европия и лимонной кислоты при нагреве до 60 °С и выше до 80 °С. В процессе нагрева имел место пиролиз с бурным выделением газов, гель приобрел желтоватый оттенок. При отжиге на воздухе при 800 °С в течение 2 ч происходила кристаллизация граната без промежуточных фаз. Отжиг при 900 °С привел к образованию порошка YAG : Eu (5 ат. %) с размером частиц 30 нм.

Таннер [25] получил наночастицы $YAG:Ce^{3+}$ методом осаждения из нитратных растворов, к которым добавляли лимонную кислоту, а также акриламид и N, N'-метилден-бисакриламид, в качестве полимеризующих агентов. Для инициирования процесса полимеризации добавляли персульфат аммония. Нагревание раствора при 80 °С приводило к образованию геля, который высушивали при 100 °С в течение 12 ч. Раздробленный прекурсор кальцинировали при 800 °С в течение 4 ч, а затем при 900 °С, 1000 °С и 1100 °С в течение 2 ч. При 900 °С начиналась кристаллизация чистого $YAG:Ce^{3+}$. Размер наночастиц граната составлял 25...31 нм.

Ряд исследователей для получения как чистых, так и легированных порошков YAG в качестве комплексообразователей использовали этиленгликоль, как правило, в комбинации с лимонной кислотой.

При проведении экспериментов ученые Польской Академии наук водный раствор хлорида алюминия, нитратов иттрия и эрбия смешивали с водным раствором лимонной кислоты и этиленгликоля в мольном соотношении 5 : 3 : 50 : 20. Раствор нагревали до 80 °С в течение нескольких часов, гель сушили при 100 °С в течение недели. Отжиг при температуре 800 °С и выше в течение 12 ч приводил к формированию граната без дополнительных фаз. Размер частиц зависел от температуры отжига и варьировался от 20 нм при 900 °С до 67 нм при 1 200 °С. В исследовательских лабораториях США практически при тех же условиях получены нанопорошки YAG , легированные тулием и неодимом (содержание Nd^{3+} до 4 ат.%), при этом было увеличено относительное содержание лимонной кислоты и гликоля. Прозрачную керамику получили из нанопорошка граната при низкой температуре (450 °С) и высоком давлении (8 ГПа). Было обнаружено, что количество лимонной кислоты в составе комплексообразователя на процесс формирования прекурсора не влияет. При отжиге прекурсора при 800 °С гранат сосуществует с YAP , выше 1 000 °С получен однофазный порошок YAG .

Золь-гель метод, при котором в качестве полимеризующего агента используют гликоли, обладающие хелатными свойствами, широко применяется для синтеза YAG многими исследователями. В частности, ученые Мичиганского университета в Энн Эрборе использовали для получения порошка $YAG:Ce^{3+}$ ацетат иттрия, нитраты алюминия и церия вместе с этиленгликолем. Обнаружено, что ацетат-нитратно-гликолятный водный раствор переходил в гелеобразное состояние при интенсивном перемешивании при 60...70 °С. После отжига при 900 °С получены однофазные порошки граната с частицами размером 5...15 мкм.

Американский ученый Mehmet A. Gülgün для синтеза золь-прекурсора YAG применял длинно-цепочечные полимеры: поливи-

ниловый спирт (PVA) и полиэтиленгликоль (PEG). Исходный раствор состоял из нитратов алюминия и иттрия, в который добавлялся раствор полимеров. После испарения воды формировался светлокоричневый гель, который высушивали и перетирали в ступке. Комплексное разложение прекурсора, судя по данным дифференциального термического анализа (ДТА), происходило в несколько стадий. При температуре свыше 900 °С (отжиг 1 ч) наблюдалась монофазная кристаллизация YAG.

Следует отметить, что синтез YAG золь-гель методом сопровождается образованием нанокристаллического углерода в виде побочной фазы. Наличие этой примеси неприемлемо с точки зрения получения лазерной керамики, поэтому получающиеся порошки требуют дополнительного отжига на воздухе для выжигания углерода.

Пиролиз концентрированных растворов. В работе [26] порошок граната был получен путем медленного нагревания смеси гидратированных нитратов иттрия и алюминия. Данные дериватографии свидетельствуют об образовании соединения $3Y(NO_3)_3 \cdot 5Al(NO_3)_3$ при температуре около 140 °С, которое разлагается в несколько этапов до кристаллического YAG при 400 °С. В работе [27] водный раствор $Al(NO_3)_3$ и $Y(NO_3)_3$ при температуре 70 °С доводили до вязкого состояния и нагревали. Экзо-эффект кристаллизации YAG наблюдали при 870...950 °С. Был получен порошок YAG с частицами размером около 35 нм. Добавление мочевины в исходный раствор не дало положительного эффекта.

Ряд работ посвящен исследованию синтеза порошков YAG путем добавления в исходные нитратные растворы различных органических соединений, играющих роль топлива, окисляемого нитратным ионом. В качестве топлива использовали глицин [27], триэтаноламин, карбогидразид, тетраэтоксисилан. Получение однофазных порошков требовало нагрева выше 1 000 °С. Перспективным является микроволновый вариант нагрева раствора.

Исследователи Мичиганского университета под руководством Y. Liu составляли прекурсор YAG путем смешивания в воде необходимых количеств формиата алюминия и ацетата иттрия вместе с небольшим количеством муравьиной кислоты, этиленгликоля и изобутанола (для «стабилизации» раствора). Раствор выпаривали и затем высушивали в вакуумной камере при температуре 100 °С. При нагревании кристаллизация YAG происходила при 800 °С без побочных фаз. При 930...1 000 °С наблюдалось окисление остаточного свободного углерода, при этом цвет порошка из серого переходил в белый.

Распылительная сушка. Исследование синтеза граната при распылении растворов в печи (сушильной камере), нагретой до 500...1100 °С (spray pyrolysis), проводилось неоднократно. Изучался

пиролиз аэрозолей нитратов, алкоголятов [28], хлорид-нитратов при дополнительном воздействии ультразвука [29].

Этот метод позволяет получать однородные сферические частицы размером 0,5...2 мкм, состоящие из наночастиц. Малая продолжительность процесса не позволяет химическим реакциям синтеза пройти до конца, требуется дополнительный отжиг порошков. В частности, однофазный микропорошок YAG получен из нитратных растворов металлов, этиленгликоля и лимонной кислоты методом (spray pyrolysis), с последующей термообработкой при 650...1 200 °С в течение 1 ч. ДТА свидетельствовал об испарении воды и этиленгликоля (эндо-эффект при 100 °С), разложении нитратов (эндо-эффект при 350...600 °С), кристаллизации YAG (экзо-эффект при 800 °С). Два небольших экзо-эффекта при температурах 1 025 и 1 075 °С исследователи связывают с окислением остаточного углерода. Размер сферических частиц порошка граната составлял менее 2 мкм.

Гидротермальный метод. В гидротермальных условиях синтез YAG из смеси оксидов проводят при температуре 500...600 °С, давлении до 170 МПа в 6...10 %-ном растворе минерализаторов (K_2CO_3 и Na_2CO_3). Нижняя граница температур синтеза при давлении 130 МПа составляет 280...300 °С [30]. В работе [31] изучены кинетика и механизм кристаллизации порошка YAG при гидротермальной и термопаровой обработке стехиометрической смеси оксидов в диапазоне температур 200...400 °С и давлении 1,5...26 МПа. Образование YAG происходило через промежуточную стадию $Y(OH)_3$, при этом глиноземная составляющая была рентгеноаморфна. Индукционный период появления YAG составлял 1 ч при 300 °С и 6 ч при 270 °С. Образующийся YAG содержал 7...5 % воды, параметр элементарной ячейки синтезированных образцов был завышен (12,052 Å) и понижался после нагрева до 1 200 °С.

В некоторых случаях прекурсор, полученный из нитратного раствора алюминия и иттрия титрованием NH_4HCO_3 , подвергают гидротермальной обработке при температуре 280 °С и давлении 10 МПа. При этом YAG кристаллизуется вместе с небольшим количеством YAP. При повышении температуры до 290 °С получен монофазный порошок граната со сферическими зёрнами размером около 60 нм. Частичное замещение воды на этанол способствует монофазной кристаллизации YAG.

Неводные растворители и сольвотермальный метод. Сольвотермальный метод получения оксидов металлов с использованием органических растворов, нагреваемых в автоклаве выше температуры их кипения, применяется для синтеза YAG [32].

Кристаллизация смешанного в стехиометрии YAG алюмоиттриевого состава исследовалась [32] при использовании изопророксида алюминия, гидксида, псевдобемита (гидролизированный изопророксид

алюминия), ацетата и оксида иттрия, а также этиленгликоля или бутенгликоля. Лучшие результаты (образование YAG без побочных фаз) получены при реакции изопропоксида алюминия и ацетата иттрия в бутенгликоле при 280...300 °С в течение 2 ч.

По той же методике [33] синтезированы $Gd_3Al_5O_{12}$, YAG, $Yb_3Al_5O_{12}$. Для устранения небольшого количества побочных фаз, сопутствующих гранатам, после выемки из автоклава применялся дополнительный отжиг при 1 000 °С. Частицы полученных порошков гранатов имеют округлую форму и размеры 30...100 нм. Параметры решетки завышены, что обусловлено наличием примесных гидроксильных групп.

Ацетат иттрия и изопропоксид алюминия, растворенные в бутенгликоле [34] или 1,4-бутаноле [35], использовали для синтеза YAG при 300 °С. Добавка лимонной кислоты позволила уменьшить размер частиц до 4 нм [6].

Гидролиз металлоорганических соединений (алкоксидный процесс). Несмотря на сложность алкоксидного процесса получения оксидов, этот метод может стать экономичным при получении высокочистых веществ. В качестве прекурсоров для получения порошков оксида алюминия и редкоземельных оксидов используют алкоголяты как одноатомных, так и более сложных спиртов, например, $Al(O-iBu)_3$ — триизобутоксид алюминия [36, 37]. Иттрий часто вводится в виде ацетата. Алкоголяты алюминия и иттрия могут быть получены растворением хлоридов в этаноле [38].

В работе [39] изопропоксида $Al(OC_3H_7)_3$ и $Y(OC_3H_7)_3$, растворенные в 2-пропаноле, гидролизовали путем добавления избытка воды, содержащей этанол. Продукт подвергали сушке в вакууме при 80 °С. При нагревании осадка наблюдали два экзо-эффекта (при 920 и 1014 °С), соответствующих кристаллизации YAN и граната. Наблюдалось наличие небольшой примеси YAM. В модифицированном процессе $Y(OC_3H_7)_3$ предварительно смешивали в эквимолярном количестве с этилацетоацетатом $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$. При нагревании высушенный продукт гидролиза представляет собой чистый YAG (один экзо-эффект на термограмме при 921 °С).

В работе [40] синтезировали прекурсор YAG медленным растворением Y_2O_3 в золе, составленном из триизобутоксида алюминия $Al(OiBu)_3$ и муравьиной кислоты ($HCOOH$). При нагревании до 40 °С был образован прозрачный золь, который осаждали раствором NH_4OH при $pH = (9,5 \pm 0,1)$. Осадок был отфильтрован в изопропанол, высушен и отожжен. Отжиг при 900 °С привел к образованию граната с примесью $YAlO_3$, отжиг при 1 000 °С — монофазного YAG.

В работе [41] изопропоксид алюминия гидролизовали в горячей воде при перемешивании в течение 0,5 ч. Прозрачный золь образо-

вывался при добавлении HNO_3 в качестве катализатора, после чего добавляли раствор $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. Полученный прозрачный золь сушили несколько дней при $40\text{ }^\circ\text{C}$ для получения геля. Отжиг при $850\text{ }^\circ\text{C}$ привел к кристаллизации YAG без посторонних фаз, размер частиц составлял 20...30 нм.

Наночастицы YAG могут быть синтезированы и другими методами, такими как газофазные реакции на горячей стенке [42, 43]; окислительным обжигом гомогенной смеси органических солей [44], методом лазерной абляции.

Синтез керамики. Несмотря на затрудненность твердофазного синтеза граната, такая технология позволила в 1995 г. впервые получить лазерную генерацию на YAG:Nd-керамике [1]. Синтез YAG проводили при $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ с добавлением тетраэтоксисилана (ТЭОС). Керамику синтезировали в вакууме при $1\ 700\text{...}1\ 850\text{ }^\circ\text{C}$. Кристаллизация YAG начиналась при $850\text{ }^\circ\text{C}$; промежуточная фаза YAP превращалась в гранат при $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$. Аналогичную методику использовали несколько исследовательских групп [45—48].

Технология фирмы Konoshima Chemical Company включает процессы шликерного литья с последующим спеканием компакта в вакууме [2]. Такая методика не позволяет получать заготовки толщиной более 1 см. Этот недостаток можно преодолеть при использовании шликерного литья под давлением [4].

Для интенсификации процесса применяется горячее прессование. Процесс можно интенсифицировать различными способами, в том числе за счет использования импульсного постоянного тока (метод искрового плазменного спекания) [49]. Наилучшие результаты дает изостатическое прессование [5].

Попытки изготовления керамики прессованием аморфного прекурсора, без перевода его в кристаллическую форму [50] не позволили получить продукт «лазерного качества». Изготовление просвечивающей керамики с нанометровым размером зерен требует специальной методики компактирования порошков [17].

В работе [49] исследовано разложение керамики YAG при высоком давлении. Нанокристаллы YAG превращаются в YAlO_3 , причем давление превращения намного ниже, чем для монокристаллов.

Таким образом, низкотемпературный синтез порошков алюмоиттриевого граната может быть осуществлен различными способами. Характерной особенностью является то, что прекурсор граната в самых разных процессах синтеза образуется в рентгеноаморфном состоянии. Как правило, образование граната является многоступенчатым процессом и сопровождается образованием промежуточных фаз, в том числе метастабильного YAH. Нанопорошки YAG, в том числе легированные PЗЭ, являются коммерческими продуктами и доступны на рынке.

Однако получение лазерной керамики — самостоятельные задачи, решение которых требует разработки сложных технологических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ikesue A., Yoshida K. Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics // *J. Mater. Sci.* – 1999. – Vol. 34. – P. 1189–1195.
2. 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.
3. Каминский А. А., Акчурин М. Ш., Гайнутдинов Р. В. Микротвердость и вязкость разрушения лазерных Y_2O_3 и $Y_3Al_5O_{12}$ нанокристаллических керамик // *Кристаллография.* – 2005. – Т. 50. – № 5. – С. 935–939.
4. Kaminsky A. A., Kravchenko V. B., Kopylov Y. L. 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.
5. Sanghera J., Shaw B., Kim W. Ceramic Laser Materials // *Proc. SPIE.* – 2011. – Vol. 7912. – P. 79121Q-1.
6. Asakura R., Isobe T., Kurokawa K. Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ nanoparticles synthesized by glycothermal reaction // *Journal of Luminescence.* – 2007. – Vol. 127. – P. 416–422.
7. Сокайне В., Lent B. Complexity in Solidification Behavior of Molten $Y_3Al_5O_{12}$ // *J. Crystal Growth.* – 1974. – Vol. 46. – P. 371–378.
8. Caslavsky J. L., Viechnicki D. J. Melting behavior and metastability of yttrium aluminum garnet (YAG) and $YAlO_3$ determined by optical differential thermal analysis // *J. Mater. Sci.* – 1980. – Vol. 15(7). – P. 1709–1718.
9. Черная Т. С., Горева Т. М., Ахметов С. Ф. Нейтронографическое уточнение атомной структуры $Y_{2,25}Lu_{0,75}Al_5O_{12}$ // *Кристаллография.* – 1989. – Т. 34. – № 2. – С. 323–326.
10. Yamagushi G., Takeoka K., Hirota K. YAG : Ce³⁺ nanoparticles // *J. Mater. Sci.* – 1992. – Vol. 27. – P. 1261.
11. Sim S. M., Keller K. A., Mah T. I. Phase Formation in Yttrium Aluminum Garnet Powders Synthesized by Chemical Methods // *J. Mater. Sci.* – 2000. – Vol. 35. – No. 3. – P. 713–717.
12. Нейман А. Я., Ткаченко Е. В., Квичко Л. А. Условия и макромеханизм твердофазного синтеза алюминатов иттрия // *Неорганическая химия.* – 1980. – Т. 25. – № 9. – С. 2340–2345.
13. Глушкова В. Б., Егорова О. Н., Кржижановская В. А. Взаимодействие оксидов иттрия и алюминия // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1983. – Т. 19. – № 1. – С. 95–99.
14. Chen X. Y., Yang L., Cook R. E. Crystallization, phase transition and optical properties of the rare-earth-doped nanophosphors synthesized by chemical deposition // *Nanotechnology.* – 2003. – Vol. 14. – Issue 6. – P. 670–674.
15. 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.

16. Caponetti E., Enzo S., Lasio B. Co-precipitation synthesis of neodymium-doped yttrium aluminium oxides nanopowders: Quantitative phase investigation as a function of joint isothermal treatment conditions and neodymium content // *Opt. Mater.* – 2007. – Vol. 29. – P. 1240–1243.
17. Chudoba T., Teyssier M., Lojkowski W. Optimization of conditions of preparation of YAG nanopowders for sintering of translucent ceramics // *Solid State Phenomena.* – 2007. – Vol. 128. – P. 41–46.
18. Zhou Jianguo, Zhao Fengying, Wang Xin. Template synthesis and luminescent properties of nano-sized YAG:Tb phosphors // *Journal of Luminescence.* – 2006. – Vol. 119–120. – P. 237–241.
19. Mouzon J., Odén M., Tillenebt O., Jorand Y. J. Effect of Drying and Dewatering on Yttria Precursors with Transient Morphology // *Amer. Ceram. Soc.* – 2006. – Vol. 89. – P. 3094–3100.
20. Li J. G., Ikegami T., Lee J. H. Characterization of yttrium aluminate garnet (YAG) precursors synthesized via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant // *J. Mater. Res.* – 2000. – Vol. 15. – No. 11. – P. 2375–2386.
21. Chiang C-C., Tsai M-S., Hon M-H. Preparation of Cerium-Activated GAG Phosphor Powders Influence of Co-doping on Crystallinity and Luminescent Properties // *J. Electrochemical. Soc.* – 2007. – Vol. 154. – No. 10. – P. 326–329.
22. Ramanathan S., Roy K., Bhat Y. J. Transparent YAG from powder prepared by homogeneous precipitation reaction — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ // *Mater. Sci. Lett.* – 2001. – Vol. 20. – P. 2119–2121.
23. 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.
24. Lu Q. M., Dong W. S., Wang H. J., Wang X. K. A Novel Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet from Metal — Inorganic Precursors // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2002. – Vol. 85. No. 2. – P. 490–492.
25. Tanner P. A., Fu L., Ning L. Soft synthesis and vacuum ultraviolet spectra of YAG:Ce³⁺ nanocrystals: reassignment of Ce³⁺ energy levels // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 19–216213 (14 pp).
26. Messier D. R., Gazza G. E. Synthesis of MgAl₂O₄ and Y₃Al₅O₁₂ by thermal decomposition of hydrated nitrate // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* – 1972. – Vol. 51. – P. 692–697.
27. Kakade M. B., Ramanathan S., Ravindran P. V. Yttrium aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate — urea solution combustion reactions — a comparative study // *J. Alloys Comp.* – 2003. – Vol. 350. – P. 123–129.
28. Nyman M., Caruso J., Hampden – Smith M. J., Kodas T. T. Comparison of solid — state and spray — pyrolysis synthesis of yttrium aluminate powders // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1997. – Vol. 80. – Issue 5. – P. 1231–1238.
29. Галахов А. В., Виноградов Л. В., Антипов В. И. Наноструктурированные аэрозольные порошки алюмоиттриевого граната для лазерной поликристаллической керамики // *Перспективные материалы.* – 2009. – № 3. – С. 33–37.
30. Милль Б. В. Гидротермальный метод получения иттрий-алюминиевого граната // *Кристаллография.* – 1967. – Т. 12. – С. 158.

31. Ивакин Ю. Д., Данчевская М. Н., Янечко П. А., Муравьева Г. П. Кинетика и механизм низкотемпературного синтеза иттрий-алюминиевого граната // 2000. Вестник МГУ. – Сер. Химия. – Т. 41. – № 2. – С. 89–92.
32. Inoue M. Glycothermal synthesis of metal oxides // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. 1291–1303.
33. Hosokawa S., Tanaka Y., Iwamoto S., Inoue M. Defect structure of rare earth aluminum garnets obtained by glycothermal method // J. Alloys Comp. – 2008. – Vol. 451. – P. 309–313.
34. Kasuya R., Isobe T., Kuma H. J. Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG:Ce³⁺ nanophosphors // J. Alloys Comp. – 2006. – Vol. 408–412. – P. 820–823.
35. Noda K., Asakura R., Isobe T. Glycothermal synthesis and magnetic properties of YIG/YAG nanoparticles // Solid State Phenomena Journal. – 2007. – Vol. 124–126. – P. 863–866.
36. Gowda G. J. Synthesis of Yttrium Aluminate by the Sol — Gel Process // Mater. Sci. Lett. – 1986. – Vol. 5. – No. 1. – P. 1029–1032.
37. Hay R. S. Phase Transformations and Microstructure Evolution in Sol-Gel Derived Yttrium — Aluminum Garnet Films // J. Material Res. – 1993. – Vol. 8. – Issue 3. – P. 578–604.
38. Pereira P. F., Caiut J. M. Microwave synthesis of YAG : Eu by sol-gel methodology // Journal of Luminescence. – 2007. – Vol. 126. N 2. – P. 378–382.
39. Sim S. M., Keller K. A., Mah T. L. Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods // J. Mat. Sci. – 2000. – Vol. 35. – No. 3. – P. 713–717.
40. Han K. R., Koo H. J., Lim C. S. A Simple Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet by Dissolving Yttria Powder in Alumina Sol // J. Amer. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82. – Issue 6. – P. 1598–1600.
41. Sun Zhihong, Yuan Duorong, Li Haoqiang. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol-gel method // J. Alloys Comp. – 2004. – Vol. 379. – P. L1–L3.
42. Heiko P., Kaps H., Gleich T. Vapour Phase of Nanocrystalline in-situ YAG: Ce // Solid State Phenomena Journal. – 2007. – Vol. 128. – P. 7–12.
43. Cai Jing. Preparation and characterization of cerium doped YAG nanoparticles // Thesis Master of Science. Athens, Georgia (USA). – 2002. – P. 1–49.
44. Rabinovitch Y., Karolak F., Bogicevic C. Preparation of transparent ceramics of YAG dope by lanthanides // Patent WO2005100281 (A1) (France). – 2005.
45. Su C., Zhang H., Han H. Preparation of Neodymium-Doped Yttrium Aluminum Garnet Transparent Ceramics by Homogeneous Precipitation Method // J. Rare Earths. – 2005. – Vol. 23. – No. 6. – P. 716–720.
46. Zhang Huashan, Jing Min, Su Chunhui. Application of Stereology on Neodymium-Doped Yttrium Aluminum Garnet (Nd :YAG) Transparent Ceramics // J. Rare Earths. – 2006. – Vol. 24. – Issue 5. – P. 538–542.

47. Lee Sang-Ho, Kochawattana S., Messing G. L. Solid-State Reactive Sintering of Transparent Polycrystalline Nd :YAG Ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 89. – Issue 6. – P. 1945–1950.
48. Zhang Huashan, Hui Han, Su Chunhui, Zhang Hongbo. Effect of heat treatment on crystallization of Nd :YAG ceramics // Journal of Wuhan University of Technology -Mater. Sci. Ed. – 2007. – Vol. 22. – Issue 2. – P. 333–336.
49. Hreniak D., Gierlotka S., Lojkowski W. High-pressure induced structural decomposition of RE-doped YAG nanoceramics // Solid State Phenomena Journal. – 2005. – Vol. 106. – P. 17–22.
50. Sellappan P., Jayaram V., Chokshi A. H., Divakar C. Synthesis of bulk, dense, nanocrystalline yttrium aluminum garnet from amorphous powders // J. Amer. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 90. – Issue 11. – P. 3638–3641.

Статья поступила в редакцию 17.09.2012