

Получение нанопорошков Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{Y}, \text{La}, \text{Yb}, \text{Nd}$) со сферическими частицами и лазерных керамик на их основе

С.Н.Багаев, А.А.Каминский, Ю.Л.Копылов, В.Б.Кравченко,
А.В.Толмачев, В.В.Шемет, Р.П.Явецкий

Рассмотрены проблемы агломерации нанопорошков иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), полученного путем химического соосаждения прекурсоров из водных растворов и их последующей прокалики. Для изготовления образцов лазерной керамики ИАГ и Y_2O_3 с высоким оптическим пропусканием и воспроизводимыми характеристиками разработаны методики получения неагломерированных нанопорошков чистых и легированных Y_2O_3 путем гомогенного химического осаждения. Проведено компактирование таких нанопорошков Y_2O_3 с La и Yb, а также смеси Y_2O_3 : Nd и ряда коммерческих нанопорошков оксида алюминия, выбраны оптимальные методики компактирования, методом твердофазного синтеза получены образцы керамики (Y, La, Yb) $_2\text{O}_3$ и ИАГ: Nd с высоким оптическим пропусканием на длине волны 1 мкм.

Ключевые слова: лазерная керамика, нанопорошки, иттрий-алюминиевый гранат, оксид иттрия, сферические наночастицы, оптическое пропускание.

1. Введение

За последние годы достигнуты значительные успехи в создании оксидных лазерных керамик и увеличении (до значений свыше 100 кВт) мощности излучения в квазинепрерывном режиме работы твердотельных лазеров, использующих активные элементы из оксидных керамик, главным образом на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) и оксидов иттрия и редкоземельных элементов. Этой тематике посвящены сотни оригинальных работ и много обзоров (напр., [1–12]). В то же время детали технологии получения таких керамик с высоким оптическим качеством и вопросы воспроизводимости параметров образцов до сих пор изучены явно недостаточно. Проблемы заключаются, в частности, в том, что исходными материалами для получения этих керамик являются нанопорошки с малым (примерно от 5 нм) размером частиц и, следовательно, с очень большой поверхностью, способностью поглощать посторонние примеси, а также с сильной зависимостью свойств от условий получения.

Есть два различных подхода к получению оксидных керамик – это высокотемпературное неактивное спекание заранее синтезированных (например, путем химического соосаждения) нанопорошков готовых соединений,

в том числе ИАГ с легирующими добавками ([2, 4–12] и ссылки в них), и высокотемпературный твердофазный синтез при спекании смеси нанопорошков исходных оксидов – иттрия, алюминия и добавок активаторов ([1] и ссылки в [3–6, 8–12]). Оба подхода имеют свои преимущества и недостатки. При химическом соосаждении прекурсоров ИАГ очень большой проблемой для метода неактивного спекания является агломерация нанопорошков, полученных при термообработке прекурсоров [13, 14]. На рис.1 показан вид нанопорошка ИАГ, полученного прокаликой при 1100 °С в течение 2 ч прекурсора, осажденного из смеси растворов нитратов Y, Al и Nd. Видны многочисленные агломераты – объединения двух и более частиц с исходным размером 50–80 нм в большие частицы, размер которых может достигать нескольких микрон и которые могут иметь форму разветвленных кораллов (рис.2).

Использование хлоридных растворов (вместо нитратных) значительно уменьшает степень агломерации нано-

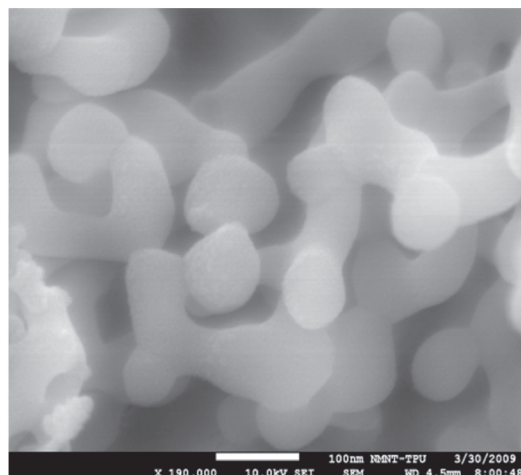


Рис.1. Нанопорошок ИАГ: Nd, полученный прокаликой при 1100 °С в течение 2 ч прекурсора, осажденного из нитратных растворов.

С.Н.Багаев. Институт лазерной физики СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 13/3;

e-mail: bagayev@laser.nsc.ru

А.А.Каминский. Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, Россия, 119333 Москва, Ленинский просп., 59;

e-mail: kaminalex@mail.ru

Ю.Л.Копылов, В.Б.Кравченко, В.В.Шемет. Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН, Россия, Московская обл., 141190 Фрязино, пл. Акад. Введенского, 1; e-mail: ylk215@ire216.msk.su, vbk219@ire216.msk.su

А.В.Толмачев, Р.П.Явецкий. Институт монокристаллов НАНУ, Украина, 61001 Харьков, просп. Ленина, 60

Поступила в редакцию 24 декабря 2012 г, после доработки – 7 февраля 2013 г.

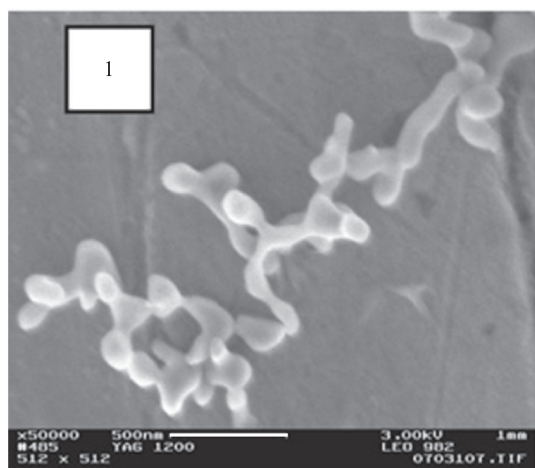


Рис.2. Кораллоподобная частица ИАГ [13].

порошков (рис.3), и полученные на их основе керамики имеют на порядок меньшую концентрацию пор, чем керамики на основе нанопорошков ИАГ, полученных из нитратных растворов. Однако достигнутые результаты все же не являются оптимальными с точки зрения оптического пропускания керамики и воспроизводимости их характеристик. Для улучшения технологии процесса было решено перейти к нанопорошкам оксидов с минимально возможной агломерацией, а лучше всего – с ее полным отсутствием. Для оксидов редкоземельных элементов методом получения таких порошков явилось гомогенное осаждение оксидов, которое дает неагломерированные сферические наночастицы.

Нанопорошки оксидов редкоземельных металлов со сферической морфологией частиц активно исследуются для применения в фотонике, биомедицине, оптике и оптоэлектронике, сцинтилляционной технике и т.д. Сферическая морфология исходных частиц и низкая дисперсия по размерам благоприятны для целого ряда практических применений [13], в частности для создания двумерных или трехмерных люминесцентных материалов – экранов дисплеев [15], опалоподобных фотонных кристаллов [16], композитных оптических материалов (напр., [17–19]) или оптической нанокерамики [20,21]. Сфери-

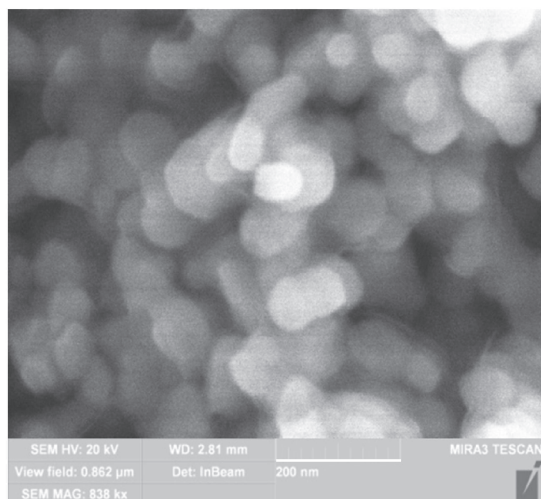


Рис.3. Порошок ИАГ, полученный соосаждением из хлоридных растворов при температуре 1100 °С в течение 2 ч.

ческие частицы могут быть упакованы в компакты с плотностью 74%, близкой к идеальной плотнейшей упаковке моноразмерных сфер [22]. Как следствие, компакты из частиц сферической морфологии обладают более низкими температурами спекания, что позволяет получить мелкозернистую керамику с улучшенными физико-механическими и оптическими свойствами. Поскольку спекание нанопорошков существенно зависит от морфологии и способа укладки частиц, то применение частиц сферической формы дает ряд преимуществ перед частицами произвольной формы. Так, монодисперсные поликристаллические частицы сферической морфологии более активны при спекании по сравнению с монокристаллическими сферами аналогичных размеров [23]. Очевидно, что применение сферических частиц даже нанометрового размера позволяет добиться более плотной и однородной упаковки частиц в компакте по сравнению с частицами произвольной формы. Применение частиц различных диаметров дает возможность получить высокоплотные заготовки за счет заполнения пустот между крупными частицами более мелкой фракцией порошка [24, 25].

2. Методика эксперимента

Для получения наносфер Y_2O_3 и $Y_2O_3:Nd^{3+}$ (1 ат.%) мы использовали метод гомогенного химического осаждения из водных растворов азотнокислых солей иттрия и неодима [26]. Растворы нитратов готовили растворением Y_2O_3 (ИтО-В) и Nd_2O_3 (ИтО-В) при нагревании в азотной кислоте, взятой с небольшим избытком. Концентрация раствора иттрия варьировалась в интервале 0.005–0.5 моль/л. В качестве осадителя использовался раствор карбамида с концентрацией 0.3–4.0 моль/л. Маточный раствор нагревали на водяной бане до температуры 90 °С и выдерживали в течение 2 ч при постоянном перемешивании. Затем суспензию охлаждали до 50 °С и отфильтровывали на мембранном фильтре. Полученный осадок промывали не менее четырех раз деионизированной водой и один раз этиловым спиртом, высушивали при температуре 25 °С и прокаливали при температуре 600–1300 °С для его перевода в фазу оксида.

Сферические нанопорошки, полученные методом химического осаждения, компактировались с помощью одноосного сухого прессования, сухого прессования с последующим квазиизостатическим холодным прессованием, изостатическим холодным прессованием, методом шликерного литья. Эти методики описаны в [14].

Спекание компактов проводилось в вакуумной высокотемпературной печи при давлении 3×10^{-4} Па и температуре от 1600 до 1750 °С. Прозрачные образцы керамики получались при температуре, близкой к 1650 °С. Для устранения пор время выдержки при максимальной температуре достигало 10–15 ч.

3. Результаты и их обсуждение

На рис.4 представлено влияние концентрации исходных реагентов на размер сферических частиц полученного при гомогенном химическом осаждении аморфного прекурсора – смешанного гидроксокарбоната иттрия $Y_{1-x}Nd_x(OH)CO_3 \cdot nH_2O$. Концентрация азотнокислого иттрия варьировалась в интервале 0.005–0.03 моль/л при постоянной концентрации карбамида, а концентрация карбамида – в интервале 0.3–4.0 моль/л при постоянной

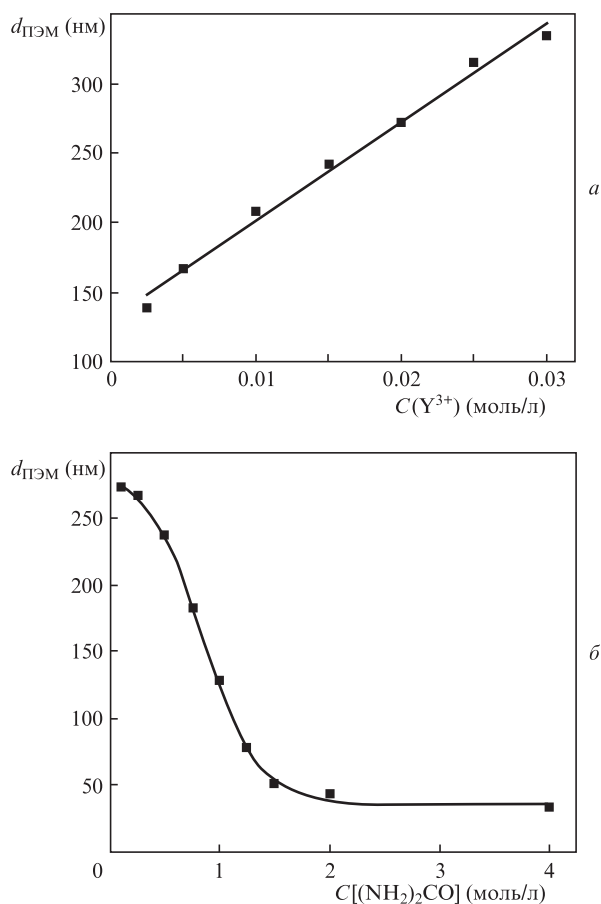


Рис.4. Зависимость среднего диаметра частиц прекурсора, полученных с помощью ПЭМ, от концентрации ионов Y^{3+} (концентрация карбамида 0.5 моль/л) (а) и карбамида (концентрация ионов Y^{3+} 0.015 моль/л) (б).

концентрации ионов иттрия. Из рис.4 следует, что исходные концентрации реагентов оказывают определяющее влияние на средний диаметр частиц прекурсора. С увеличением концентрации ионов иттрия в исходном растворе от 0.005 до 0.02 моль/л средний диаметр частиц фазы-предшественника линейно возрастает от 125 до 335 нм (рис.4,а). В области концентраций ниже 0.02 моль/л сферы прекурсора являются неагломерированными, дисперсия частиц по размеру не превышает 9%. В диапазоне концентраций ионов иттрия выше 0.02 моль/л дисперсия частиц по размеру возрастает и достигает 67% при концентрации 0.03 моль/л. Кроме того, при концентрациях $C(\text{Y}^{3+}) > 0.02$ моль/л существенно увеличивается агрегация частиц порошка, индивидуальные частицы квазисферической морфологии формируют агрегаты, достигающие линейных размеров в несколько микрометров. Зависимость диаметра частиц от концентрации карбамида $C[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ приведена на рис.4,б. Изменение концентрации карбамида от 0.3 до 2.0 моль/л сопровождается уменьшением среднего диаметра частиц прекурсора от 270 до 150 нм, который остается постоянным при дальнейшем повышении концентрации карбамида. В исследованном диапазоне концентраций карбамида дисперсия по размеру частиц $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ составляет не более 10%, при этом частицы сохраняют сферическую форму. Таким образом, варьирование условий осаждения позволяет управлять формой, размером и дисперсией сферических частиц прекурсора оксида иттрия.

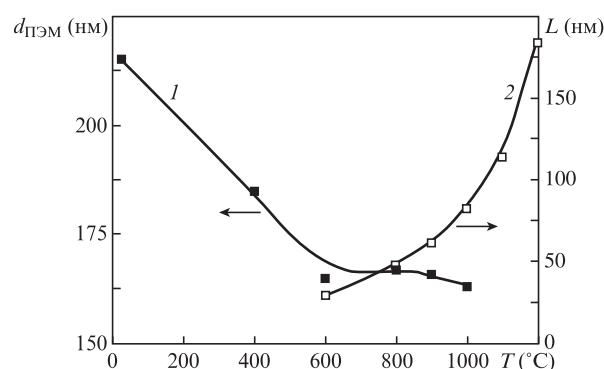


Рис.5. Зависимости диаметра частиц $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ (1 ат.%) (1) и размера кристаллитов (2) от температуры прокаливания.

На рис.5 приведены зависимости среднего диаметра сфер и размера индивидуальных кристаллитов (области когерентного рассеяния) от температуры прокаливания. Диаметр сфер определяли из данных, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), как минимум для 200 частиц. На кривой зависимости среднего диаметра частиц от температуры прокаливания можно выделить два участка – вплоть до температуры 600 °C происходит интенсивное уменьшение диаметра частиц, выше этой температуры диаметр практически не изменяется. Нагрев прекурсора $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ до 600 °C сопровождается уменьшением среднего диаметра частиц приблизительно на 23% \pm 1%, что связано с удалением промежуточных продуктов реакции при термическом разложении смешанного основного карбоната (общая потеря массы составляет около 40%). Как свидетельствуют данные рентгенофазового, дифференциально-термического анализов и ИК спектроскопии, указанная температура соответствует температуре формирования оксида иттрия [26]. Таким образом, кристаллизация частиц $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ в процессе термолитиза прекурсора сопровождается стабилизацией их диаметра.

Как видно из рис.5, увеличение температуры прокаливания частиц $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ до 1200 °C сопровождается ростом размера кристаллитов. В диапазоне температур прокаливания 600–900 °C размер кристаллитов изменяется практически по линейному закону, тогда как при более высоких температурах угол наклона кривой значительно увеличивается. Данные процессы связаны с морфологической устойчивостью сферических частиц – в диапазоне температур 600–900 °C увеличение размера кристаллитов происходит без нарушения морфологии, т.е. кристаллиты растут путем объединения в пределах индивидуальной частицы сферической формы. В области температур выше 900 °C происходят более интенсивные процессы рекристаллизации, обусловленные взаимодействием между соседними частицами. В результате сферическая морфология частиц нарушается.

Эволюция морфологии частиц $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ в зависимости от температуры прокаливания приведена на рис.6. Как было показано ранее, кристаллизация твердого раствора замещения $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ сопровождается уменьшением среднего диаметра кристаллитов приблизительно на 20% (рис.6,а,б). При температуре прокаливания 1000 °C между соседними частицами начинают формироваться контактные перешейки (рис.6,в), т.е. увеличение температуры отжига усиливает тенденцию частиц к агрегации. Сферическая морфология частиц устойчива вплоть до

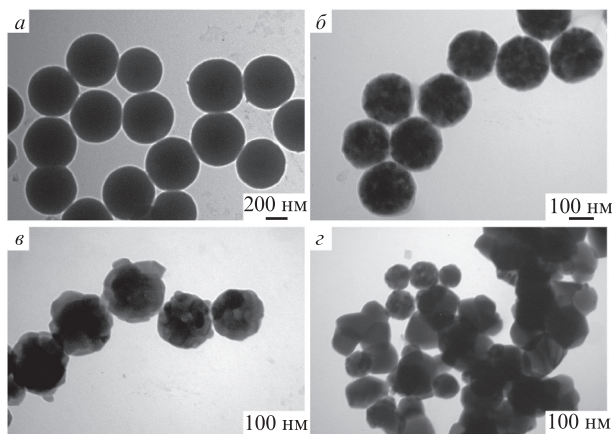


Рис.6. ПЭМ-изображения прекурсора (а) и наносфер $Y_2O_3:Nd^{3+}$ (1 ат. %), прокаленных при 800 °C (б), 1000 °C (в) и 1200 °C (г).

температур 900–1000 °C, выше которых наблюдается интенсивная рекристаллизация и объединение индивидуальных частиц путем массопереноса через образовавшиеся контактные перешейки в «жесткие» агломераты (рис.6,г). Повышение температуры прокаливания сферических частиц в интервале от комнатной до 1200 °C сопровождается изменением их морфологии и фазового состава согласно следующей схеме: аморфные сферы $(Y_{1-x}Nd_x)(OH)CO_3 \cdot nH_2O \rightarrow$ промежуточные аморфные или кристаллические продукты \rightarrow поликристаллические сферы $(Y_{1-x}Nd_x)_2O_3 \rightarrow$ агрегаты из монокристаллических частиц $(Y_{1-x}Nd_x)_2O_3$.

С использованием сферических частиц $(Y, Yb)_2O_3$ были получены оптические керамики с достаточно высоким коэффициентом пропускания (рис.7). В рамках стандартной для нанопорошков методики компактирования (одноосное прессование, затем квазиизостатическое прессование при давлении 250 МПа) наилучшее пропускание (более 83% в области 1 мкм) получено при добавке к сферическим наночастицам $(Y, Yb)_2O_3$ примерно 10% помолотого порошка обычного реактива La_2O_3 . Керамика из наносферок $(Y, La, Yb)_2O_3$ имела несколько меньшее пропускание, что показывает необходимость подбора в этом случае измененной методики компактирования.

Образцы нанопорошков $Y_2O_3:Nd$ со сферической формой частиц, содержащие до 4 ат. % неодима, были использованы для получения керамики ИАГ:Nd. В каче-

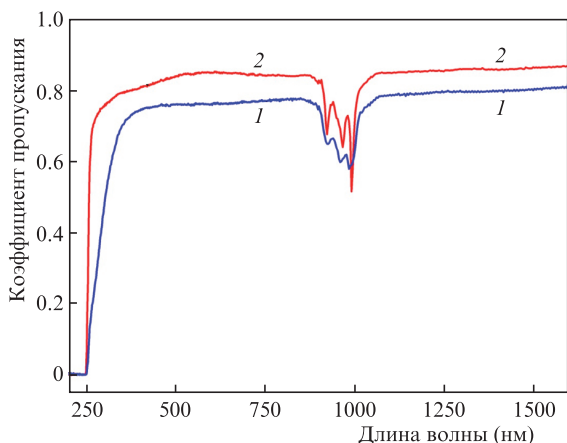


Рис.7. Оптическое пропускание керамики $(Y, La, Yb)_2O_3$, полученной с использованием только наносферок $(Y, La, Yb)_2O_3$ (1) и смеси наносферок $(Y, Yb)_2O_3$ и помолотого порошка La_2O_3 (2).

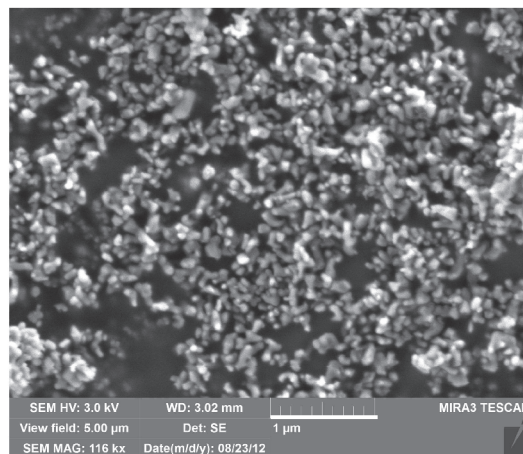


Рис.8. Порошок Al_2O_3 (Baikovski, Франция).

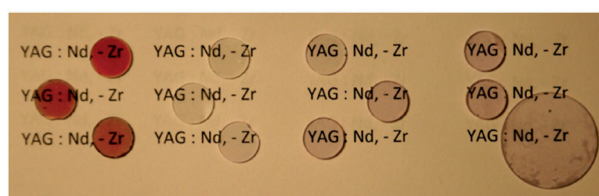


Рис.9. Внешний вид образцов керамики ИАГ:Nd. Диаметр маленьких образцов 10 мм.

стве источника оксида алюминия после испытания ряда коммерческих нанопорошков оксида алюминия был взят нанопорошок Al_2O_3 (Baikovski, Франция). На рис.8 приведена микрофотография образца этого порошка. Видно, что агломерация частиц в нем практически очень мала, а средний размер частиц составляет порядка 100–150 нм. На рис.9 дана фотография образцов керамики ИАГ с неодимом, полученных с использованием этих нанопорошков. Окрашивание части образцов ИАГ в красный цвет связано с наличием технологической примеси оксида циркония и образованием при спекании ионов трехвалентного циркония. Эта окраска исчезает после отжига образцов на воздухе.

На рис.10 приведен спектр оптического пропускания одного из образцов керамики ИАГ:Nd после отжига на воздухе. Коэффициент пропускания при толщине образца 1 мм практически у всех образцов был не менее 81%, а у ряда образцов превышал 83% вблизи 1 мкм, что гово-

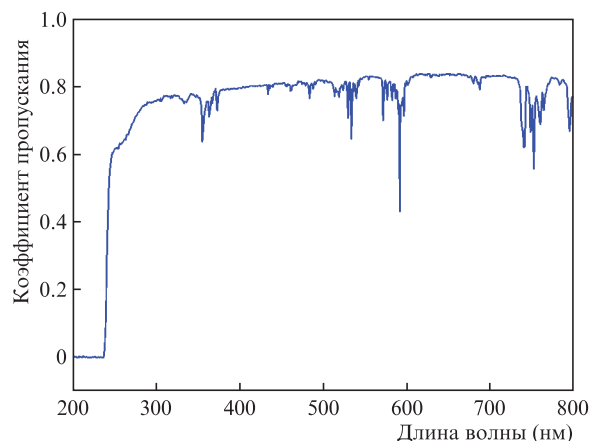


Рис.10. Спектр оптического пропускания образцов керамики ИАГ:Nd. Температура спекания 1615 °C, средний размер зерен 2 мкм.

рит о хорошей воспроизводимости технологии. Резкий подъем пропускания в коротковолновой части спектра указывает на низкую концентрацию пор. Определенная под микроскопом концентрация пор составляла единицы ppm.

Таким образом, разработанная методика получения исходных неагломерированных нанопорошков оксида иттрия обеспечивает получение образцов лазерных керамик Y_2O_3 и ИАГ высокого оптического качества. Разумеется, методика может быть использована и для других редкоземельных оксидов. Так, частицы сферической морфологии со средним диаметром 50–350 нм и дисперсией по размеру не выше 10% могут быть получены методом гомогенного соосаждения для системы $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$, перспективной по своему составу для создания прозрачных люминофоров [27, 28].

4. Заключение

Рассмотрены проблемы агломерации нанопорошков иттрий-алюминиевого граната, полученного путем химического соосаждения прекурсоров из водных растворов и их последующей прокалки. Агломерация приводит к возникновению пор в образцах лазерной керамики ИАГ, увеличенным потерям на пропускание света и плохой воспроизводимости характеристик образцов. Для получения образцов лазерной керамики ИАГ и оксида иттрия с высокой прозрачностью и хорошей воспроизводимостью характеристик разработаны методики получения неагломерированных нанопорошков чистых и легированных оксидов иттрия путем гомогенного химического осаждения. Полученные нанопорошки имеют почти идеальную сферическую форму, при этом размер частиц может контролироваться условиями эксперимента. Проведено компактирование таких нанопорошков Y_2O_3 с La и Yb, а также смеси Y_2O_3 :Nd и ряда коммерческих нанопорошков оксида алюминия, выбраны оптимальные нанопорошки и методики компактирования, методом твердофазного синтеза при вакуумном спекании получены образцы керамики $(\text{Y}, \text{La}, \text{Yb})_2\text{O}_3$ с La и ИАГ с неодимом с высоким оптическим пропусканием в области 1 мкм.

Авторы из ИМК НАНУ (А.В.Т. и Р.П.Я.) выражают благодарность Ю.И.Пазюре за помощь в приготовлении экспериментальных образцов. Данная работа частично поддержана программой Президиума РАН «Экстремаль-

ные световые поля и их приложения», РФФИ (гранты № 11-02-90465- Укр_ф_а, 10-02-00705-а и 11-02-офи-м-2011) и ГФФИ (проект № Ф40.7/061).

1. Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1033(1995).
2. Lu J., Lu J., Murai T., et al. *OSA Tops. Adv. Sol.-State Lasers*, **68**, 507 (2002).
3. Ikesue A., Aung Y.L., Taira T., et al. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **36**, 397 (2006).
4. Kaminskii A.A. *Laser & Photon. Rev.*, **1**, 93 (2007).
5. Ikesue A., Aung Y.L. *Nature Photon.*, **2**, 721 (2008).
6. Taira T.C.R. *Physics*, **8** (2), 138 (2007).
7. Garanin S.G., Dmitriuk A.V., Zhilin A.A., et al. *J. Opt. Techn.*, **77**, 52 (2010).
8. Sanghera J., Kim W., Villalobos G., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **8039**, 803903-1-8 (2011).
9. Sanghera J., Bayya Sh., Villalobos G., et al. *Opt. Mater.*, **33**, 511 (2011).
10. Garanin S.G., Dmitriuk A.V., Zhilin A.A., et al. *J. Opt. Techn.*, **78**, 60 (2011).
11. Taira T. *Opt. Mater. Express*, **1**, 1040 (2011).
12. Boulon G. *Opt. Mater.*, **34**, 499 (2012).
13. Kopylov Yu.L., Kravchenko V.B., Bagayev S.N., et al. *Opt. Mater.*, **31**, 707 (2009).
14. Bagayev S.N., Kaminskii A.A., Kopylov Yu.L., Kravchenko V.B. *Opt. Mater.*, **33**, 702 (2011).
15. Cho S.H., Kwon S.H., Yoo J.S., et al. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3143 (2000).
16. Lin S.-E., Yu B.-Y., Shuye J.-J., Wei W.-C.J. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **91**, 3976 (2008).
17. Pritula I., Bezkravnaya O., Kolybayeva M. *Mater. Chem. Physics*, **129**, 777 (2011).
18. Pritula I.M., Kosinova A.V., Vorontsov D.A., et al. *J. Crystal Growth*, **355**, 26 (2012).
19. Grachev V.G., Vrable I.A., Malovichko G.I., et al. *J. Appl. Phys.*, **112**, 014315 (2012).
20. Fukabori A., Yanagida T., Pejchal J., et al. *J. Appl. Phys.*, **107**, 073501 (2010).
21. Podowitz S.R., Gaume R., Feigelson R.S. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **93**, 82 (2010).
22. Rhodes W.H. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **64**, 19 (1981).
23. Slarnovich E.B., Lange F.F. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73**, 3368 (1990).
24. Coble R.L. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **56**, 461 (1973).
25. Lange F.F. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **72**, 3 (1989).
26. Pazura Yu.I., Baumer V.N., Deyneka T.G., et al. *Funct. Mater.*, **17**, 107 (2010).
27. Babayevskaya N.V., Deyneka T.G., Mateychenko P.V., et al. *J. Alloys and Compounds*, **507**, L26 (2010).
28. Dulina N.A., Deineka T.G., Yavetskiy R.P., et al. *Ceram. Intern.*, **37**, 1645, (2011).