

С. С. Ли¹, Т. Одум-Вубах², Б. Й. Цзэн¹ (✉), Ц. Л. Хуан² (✉)

¹ Отделение химического машиностроения, Колледж по охране окружающей среды и биотехнике Путяньского университета, г. Путянь провинции Фуцзянь, КНР

² Отделение химического и биохимического машиностроения, Колледж химии и химического машиностроения, г. Сямынь провинции Фуцзянь, КНР

УДК 621.762.244:66.065.5]:661.862+661.864.1+661.865.7

ПРОСТОЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА (Nd:YAG) ПУТЕМ ПРОДУВКИ (БАРБОТИРОВАНИЯ) АММИАКОМ

Разработан простой способ синтеза нанопорошка алюмоиттриевого граната (Nd:YAG) с присадкой из Nd³⁺ путем совместного осаждения при продувке (барботировании) аммиаком. Для исследования полученных образцов использовали различные методы, такие как термогравиметрия / дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская порошковая дифракция, инфракрасная спектроскопия на основе преобразования Фурье и растровая электронная микроскопия. Результаты показали, что стехиометрические порошки Nd:YAG можно получить путем кальцинации прекурсора при 900 °С в течение 2 ч. Кроме того, было обнаружено, что замедленная скорость подачи аммиака (5–10 мл/мин) благоприятна для образования хорошо структурированных порошков Nd:YAG со средней крупностью частиц ~70 нм. В разработанной нами технологии не используется ручное титрование для синтеза мультиосновных оксидов (multibasic oxides), благодаря чему эту технологию можно с легкостью применять в промышленных масштабах.

Ключевые слова: Nd:YAG, совместное осаждение, аммиак, порошки, керамика, синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря отличным оптическим и механическим свойствам монокристаллов алюмоиттриевого граната с присадкой из неодима (Nd:YAG) их широко используют в качестве твердотельных лазерных веществ [1]. Обычно монокристаллы Nd:YAG выращивают с помощью традиционного метода Чохральского, который не только технически сложен, но и чрезвычайно дорог. Вырастить высококачественные крупные монокристаллы Nd:YAG этим методом очень трудно. В последние годы большое внимание уделялось прозрачной лазерной керамике из Nd:YAG, поскольку она обладает целым рядом преимуществ, а именно низкой себестоимостью, быстротой изготовления, высокой концентрацией легирующей примеси, крупностью и др. [2–8]. Хорошо известно, что в ходе получения прозрачной лазерной керамики из Nd:YAG наиболее важен синтез высококачественных поликристаллических порошков Nd:YAG [9, 10]. Поэтому огромные усилия прилагаются в направлении изготовления хорошо

структурированных поликристаллических порошков Nd:YAG, которые можно затем использовать в качестве исходных материалов для синтеза поликристаллической керамики.

Обычно порошки Nd:YAG изготавливаются с помощью твердотельной реакции из соответствующих порошкообразных оксидов. Но этот метод требует высоких температур обжига и продолжительных сроков выдерживания [11]. По сравнению с твердотельными реакциями методы влажного химического синтеза характеризуются не только такими преимуществами, как низкая температура синтеза и непродолжительный обжиг, но и тем, что в ходе их использования можно получить однородную смесь ионов металла на атомном уровне. Поэтому в последние годы экстенсивно изучались несколько методов влажного химического синтеза с целью получения высококачественных порошков Nd:YAG [3, 12–23]. Среди этих методов наиболее простым и дешевым способом синтеза является совместное осаждение, причем для получения порошков Nd:YAG использовали такие осадители, как аммиачная вода [24, 25] и аммиачный карбонат водорода [9, 10, 16]. Обычно для получения стехиометрических порошков Nd:YAG применяется технология обратного титрования в ходе процесса совместного осаждения [25]. При этом

✉
Б. Й. Цзэн
E-mail: zhengbingyun@gmail.com
Ц. Л. Хуан
E-mail: cola@xmu.edu.cn

раствор нитрата металла каплями добавляется в осадители. Но в ходе титрования образуется излишняя локальная концентрация ионов металла, что неблагоприятно для образования однородных порошков Nd:YAG. Кроме того, в ходе процесса подачи каплей обычно возникает необходимость в ручном титровании, что, в свою очередь, приводит к непостоянству скорости подачи каплей, а также к невозможности использования такого метода в промышленных масштабах. Следовательно, необходима разработка новой технологии синтеза порошков Nd:YAG.

Аммиак — это широко используемый промышленный газ, легко растворяющийся в воде с образованием $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая затем медленно выделяет ионы OH^- . В нашей работе газ аммиак NH_3 использовался в качестве осадителя в ходе синтеза наноструктурированных стехиометрических порошков Nd:YAG методом продувки (барботирования), а не с помощью обычно применяемой технологии обратного титрования. Важно то, что скорость подачи аммиака можно легко регулировать с помощью анемометра. Следовательно, продувка аммиаком в отличие от ручного титрования, упрощает последовательность действий, благодаря чему эту технологию можно использовать в промышленных масштабах. Насколько нам известно, пока не было сообщений о синтезе порошков Nd:YAG методом продувки (барботирования) аммиаком. В данной работе представлены результаты синтеза и характеристики нанопорошков Nd:YAG, полученных методом совместного осаждения с помощью продувки аммиаком.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Подготовка

В качестве сырья для синтеза порошков Nd:YAG были использованы $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (степень чистоты >99,9 %), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (степень чистоты >99,9 %), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (степень чистоты >99,9 %) и газ аммиак NH_3 (аналитической марки). Сначала были получены концентрированные растворы путем растворения $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Концентрацию Y^{3+} , Al^{3+} и Nd^{3+} в нитратных растворах определяли спектрофотометрическим методом плазмы с индуктивной связью (ICP). Полученные концентрированные растворы солей смешивали в соответствующем объеме согласно стехиометрии 1,0 ат. % Nd:YAG ($\text{Nd}_{0,03}\text{Y}_{2,97}\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Затем в раствор был подан газ NH_3 . Скорость подачи составляла 5, 10 и 20 мл/мин. При этом происходило неинтенсивное перемешивание. Процесс проходил при комнатной температуре. В ходе всего процесса контролировали pH с помощью устройства для его измерения. Когда pH достиг величины 8,8, полученный осадок прекурсора был профильтрован, отмыт, подвергнут сушке при 60 °C в течение дня и затем обожжен при раз-

личных температурах в течение 2 ч, в результате чего были получены нужные образцы. В течение всего процесса синтеза в окружающую среду не попало даже малейшего количества аммиака благодаря его хорошей растворимости в воде.

Методы определения свойств и средства измерения

Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) исходного прекурсора проводили при 1000 °C и скорости нагрева 10 °C/мин. Измерения осуществляли с помощью термоанализатора марки NETZSCH STA 449C. Образование кристаллов в прекурсор, подвергаемому тепловой обработке при различных температурах, отслеживали с помощью рентгеновского дифрактометра марки MAC Science MXP21VАНF. Инфракрасная спектроскопия на основе преобразования Фурье (FT-IR) осуществлялась спектрометром марки TENSOR-27 FT-IR фирмы «Bruker». При этом использовали диск из KBr. Морфология полученных порошков Nd:YAG была изучена на сканирующем электронном микроскопе S-4300 фирмы «Хитачи», Токио, Япония.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение Nd:YAG

При вдувании аммиака в смесь растворов нитрата иттрия, нитрата алюминия и нитрата неодима происходят следующие химические реакции:



Буква M в этих формулах означает ионы металла Y^{3+} , Al^{3+} и Nd^{3+} . По равновесным реакциям (1) и (2) можно заметить, что ионы OH^- выделяются медленно и равномерно. При этом желательно избегать излишней концентрации локальных ионов OH^- , так как это отрицательно воздействует на образование беспримесной фазы Nd:YAG. На рис. 1 представлен график pH как функция времени реакции после того, как аммиак был подан в раствор нитрата металла (концентрация $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 моль/л). Можно заметить, что при различной скорости подачи аммиака (5, 10 и 20 мл/мин) образуется заметное плато в результате выпадения осадка, причем его образование начинается при уровне pH ~4,1 и заканчивается при pH ~4,9. С учетом амфотерности $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно сделать вывод, что плато между этими двумя показателями соответствует процессу осаждения Al^{3+} . Плато, имеющееся между pH ~7,0 и ~8,2, возникло в результате осаждения Y^{3+} , так как $\text{Al}(\text{OH})_3$ в аммиачной воде не растворяется [26]. В то же время это свойство $\text{Al}(\text{OH})_3$ также способствует образованию стехиометрических порошков Nd:YAG.

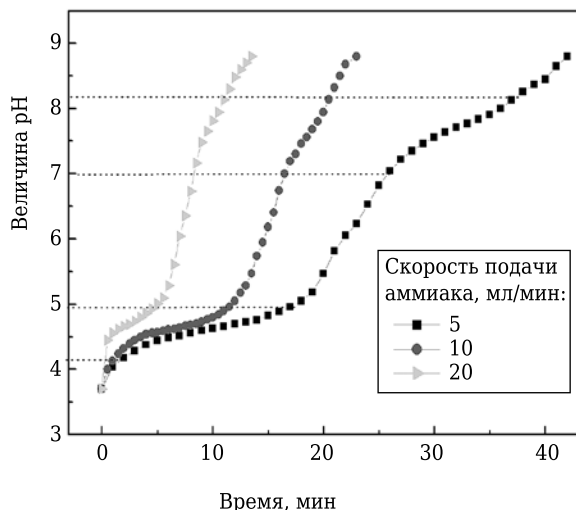


Рис. 1. Графики pH – время при различной скорости подачи аммиака

Свойства порошка

На рис. 2 представлены результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии прекурсора. На графике ДСК обнаруживаются два основных пика. Широкий эндотермический пик, центрированный при 202 °С, сопровождается потерей массы в количестве примерно 40 %, что объясняется удалением молекул воды. Резкий экзотермический пик обнаруживается при 920 °С. Он обусловлен кристаллизацией фазы алюмоиттриевого граната (YAG). После этого не наблюдается значительной потери массы, что означает отсутствие изменений фазового состава.

На рис. 3 показан спектр, полученный методом рентгеновской дифракции порошков, обожженных при различных температурах в течение 2 ч (скорость подачи аммиака 10 мл/мин для всех порошков). Заметно, что при 800 °С полученные образцы были аморфными, так как явных пиков обнаружено не было. По мере повышения температуры обжига до 900 °С порошки явно демонстрируют характерные дифракционные пики, что согласуется с кристаллической структурой YAG (номер карточки ICSD 20090), причем никаких промежуточных примесных фаз выявлено не было. Таким образом, можно утверждать, что кристаллизация фазы YAG произошла при 900 °С, что хорошо согласуется с вышеупомянутыми результатами ТГ и ДСК. Дальнейший нагрев порошка до 1000 °С не привел к изменению фазового состава по сравнению с тем, который наблюдался при 900 °С. Только дифракционные пики стали уже и выше. Это объясняется увеличением размера кристаллитов и улучшением кристалличности при более высоких температурах. На рис. 4 также представлен спектр рентге-

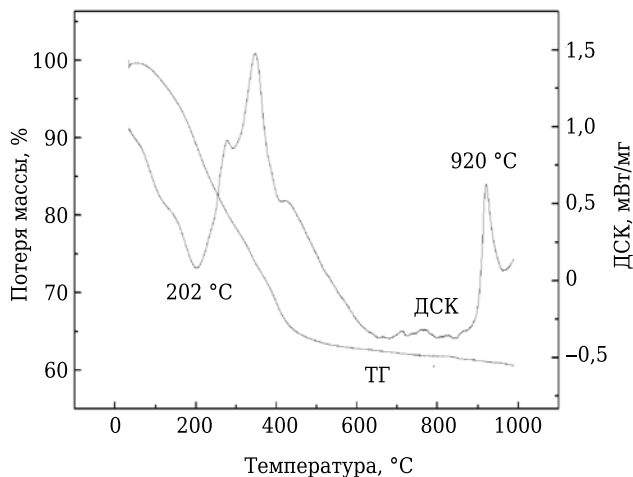


Рис. 2. Следы прекурсора, обнаруженные при исследовании методом термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

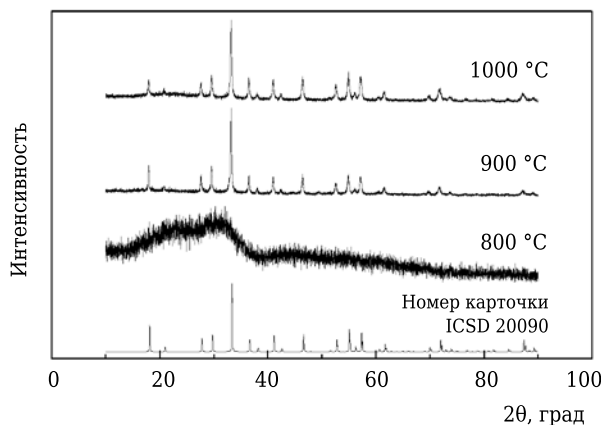


Рис. 3. График, полученный при исследовании методом рентгеновской дифракции порошков Nd:YAG, обожженных при различных температурах. Скорость подачи аммиака 10 мл/мин для всех образцов

новской дифракции порошков, полученных при других скоростях подачи аммиака. Было обнаружено, что при различных скоростях подачи аммиака (5 и 20 мл/мин) также можно получить порошки Nd:YAG с беспримесной фазой, если соответствующие прекурсоры обожжены при 900 °С в течение 2 ч.

Для дальнейшего описания процесса кристаллизации было проведено исследование исходного прекурсора и порошков, нагретых до различных температур, методом инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье. Полученные спектры представлены на рис. 5. Пик широкой полосы поглощения на 3450 см⁻¹ объясняется валентными колебаниями гидроксильных групп (O–H). Небольшая полоса на ~1640 см⁻¹ соответствует характерной изгибной моде молекулы воды H–O–H. Еще один заметный пик,

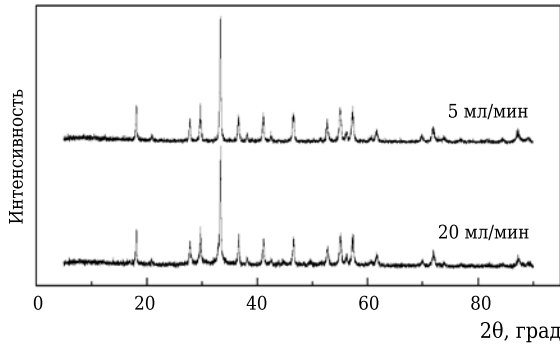


Рис. 4. График, полученный при исследовании методом рентгеновской дифракции порошков Nd:YAG, полученных при различной скорости подачи аммиака. Температура обжига 900 °С для всех образцов

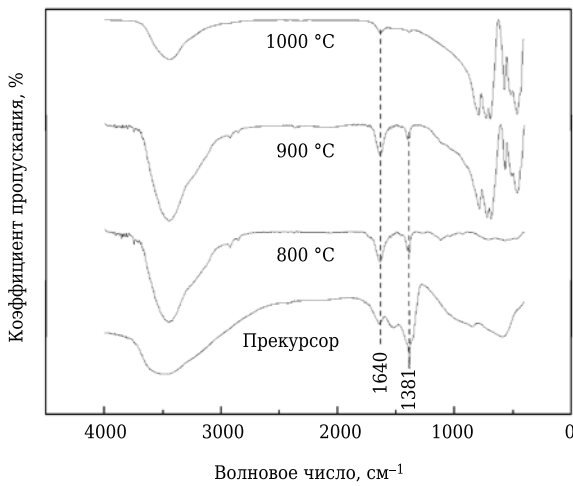


Рис. 5. Спектр, полученный методом преобразования Фурье — инфракрасной спектроскопии (FT-IR) исходного прекурсора и порошков, нагретых до различных температур

расположенный на $\sim 1381 \text{ см}^{-1}$, вероятно, возник в результате разложения NO_3^- . При повышении температуры обжига с 800 до 1000 °С пик поглощения NO_3^- постепенно ослабевает и становится едва заметным при 1000 °С, что означает окончание процесса разложения NO_3^- . Кроме того, при 900 °С и выше вибрационные характеристики соединений металл - кислород — Al-O, Y-O и Y-O-Al вытягиваются в диапазоне $\sim 400\text{--}800 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает образование беспримесной фазы YAG. Это хорошо согласуется с вышеприведенными результатами рентгеновской дифракции, представленными на рис. 3.

На рис. 6 показана микроструктура (микрофотографии получены на сканирующем электронном микроскопе) синтезированных порошков алюмоиттриевого граната с присадкой неодима (Nd:YAG). Порошки изготовлены при скорости подачи аммиака 5, 10 и 20 мл/мин. Видно, что скорость подачи аммиака значительным образом влияет на морфологию получаемых по-

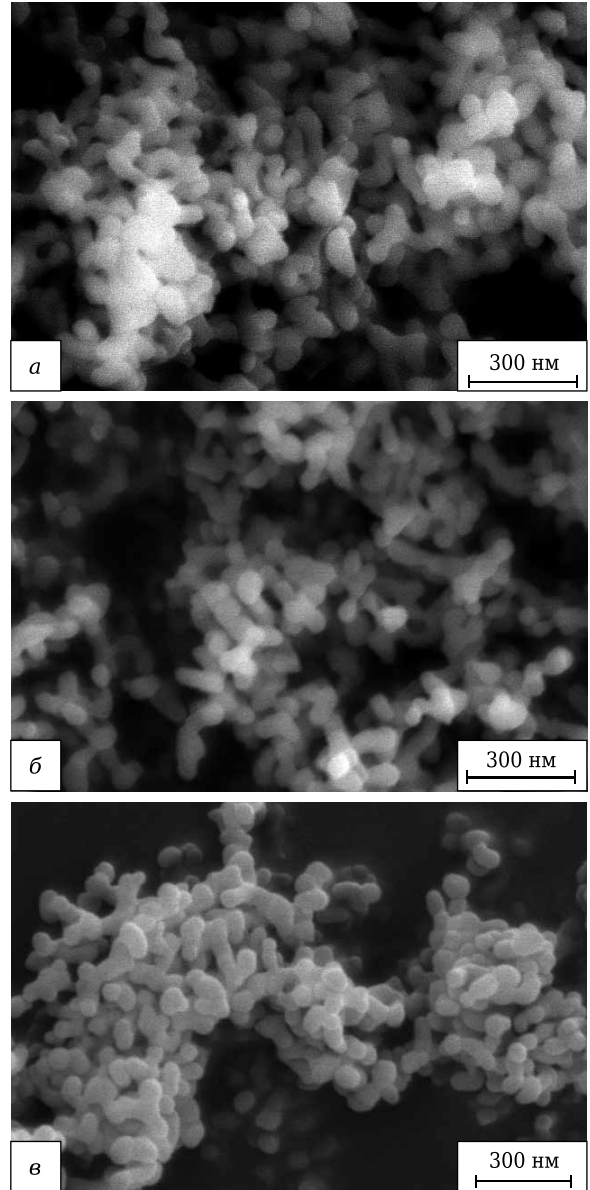


Рис. 6. Микроструктура, полученная на сканирующем электронном микроскопе, порошков Nd:YAG, синтезированных при разной скорости подачи аммиака, мл/мин: а — 5; б — 10; в — 20

рошков. При более медленной скорости подачи аммиака, составляющей 5 и 10 мл/мин (см. соответственно рис. 6, а и б), оба порошка Nd:YAG получились хорошо диспергированными, рассыпчатыми. Средний размер частиц $\sim 70 \text{ нм}$. Этот результат почти совпадает с результатами, полученными при изготовлении порошков Nd:YAG с помощью аммиачной воды в качестве осадителя, о чем сообщают в своем докладе Ли и др. [25]. Однако при увеличении скорости подачи аммиака до 20 мл/мин происходит сильная агломерация, что видно на рис. 6, в. Следовательно, чтобы получить хорошо структурированные порошки Nd:YAG, необходимо подавать аммиак более медленно (5–10 мл/мин).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен простой способ синтеза методом совместного осаждения порошков алюмоиттриевого граната с присадкой неодима Nd:YAG с помощью продувки (барботирования) аммиаком. Бесприемные порошки Nd:YAG получают кальцинацией прекурсора при 900 °С. Скорость подачи аммиака значительным образом влияет на морфологию получаемых порошков. При медленной подаче

аммиака со скоростью 5 и 10 мл/мин образуются хорошо структурированные порошки Nd:YAG со средним размером частиц ~70 нм. Технология проста в применении и может широко использоваться в промышленных масштабах.

* * *

Авторы выражают признательность Фонду естественных наук Китая (грант No. 21206079) за финансовую поддержку.

Библиографический список

1. **Sharma, A.** Modelling and optimization of cut quality during pulsed Nd:YAG laser cutting of thin Al-alloy sheet for straight profile / *A. Sharma, V. Yadava* // Optics & Laser Technology. — 2012. — Vol. 44, № 1. — P. 159–168.
2. **Ikesue, A.** Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers / *A. Ikesue* // Opt. Mater. — 2002. — Vol. 19, № 1. — P. 183–187.
3. **Liu, W. L.** Preparation of spray-dried powders leading to Nd:YAG ceramics: The effect of PVB adhesive / *W. L. Liu, W. X. Zhang, J. Li* [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38, № 1. — P. 259–264.
4. **Guo, W.** Fabrication and laser behaviors of Nd:YAG ceramic microchips / *W. Guo, Y. Cao, Q. Huang* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31, № 13. — P. 2241–2246.
5. **Lu, J.** Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂) nanocrystalline ceramics-new generation of solid state laser and optical materials / *J. Lu, K.-i. Ueda, H. Yagi* [et al.] // J. Alloys Compd. — 2002. — Vol. 341, № 1/2. — P. 220–225.
6. **Ikesue, A.** Synthesis and Performance of Advanced Ceramic Lasers / *A. Ikesue, Y. L. Aung* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 6. — P. 1936–1944.
7. **Ikesue, A.** Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers / *A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata* [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, № 4. — P. 1033–1040.
8. **Ikesue, A.** Ceramic laser materials / *A. Ikesue, Y. L. Aung* // Nature photonics. — 2008. — Vol. 2, № 12. — P. 721–727.
9. **Li, X. X.** Co-precipitation synthesis and two-step sintering of YAG powders for transparent ceramics / *X. X. Li, B. Zhen, T. Odoom-Wubah* // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 7. — P. 7983–7988.
10. **Li, J.** Co-precipitation synthesis route to yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics / *J. Li, F. Chen, W. Liu* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 11. — P. 2971–2979.
11. **Ikesue, A.** Fabrication of polycrystal line, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method / *A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, № 1. — P. 225–228.
12. **Gong, H.** Crystallization kinetics and characterization of nanosized Nd:YAG by a modified sol-gel combustion process / *H. Gong, D.-Y. Tang, H. Huang* [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2013. — Vol. 362. — P. 52–57.
13. **Wang, L.** The effect of precipitant concentration on the formation procedure of yttrium aluminum garnet (YAG) phase / *L. Wang, H. Kou, Y. Zeng* [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38, № 5. — P. 3763–3771.
14. **Lv, Y.** Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd:YAG powders by the urea homogeneous precipitation method / *Y. Lv, W. Zhang, H. Liu* [et al.] // Powder Technol. — 2012. — Vol. 217. — P. 140–147.

15. **Li, J.** Nanostructured Nd:YAG powders via gel combustion: The influence of citrate-to-nitrate ratio / *J. Li, Y. Pan, F. Qiu* [et al.] // Ceram. Int. — 2008. — Vol. 34, № 1. — P. 141–149.
16. **Sang, Y.** Chemical composition evolution of YAG coprecipitate determined by pH during aging period and its effect on precursor properties / *Y. Sang, Y. Lv, H. Qin* [et al.] // Ceram. Int. — 2011. — Vol. 38, № 2. — P. 1635–1641.
17. **Li, X. X.** Preparation of uniformly dispersed YAG ultrafine powders by co-precipitation method with SDS treatment / *X. X. Li, W. Wang* // Powder Technol. — 2009. — Vol. 196, № 1. — P. 26–29.
18. **Chen, D.** Sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline YAG powder from metal-organic precursors / *D. Chen, E. H. Jordan, M. Gell* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 8. — P. 2759–2762.
19. **Zhang, X.** Synthesis of monodisperse and spherical YAG nanopowder by a mixed solvothermal method / *X. Zhang, H. Liu, W. He* [et al.] // J. Alloys Compd. — 2004. — Vol. 372, № 1. — P. 300–303.
20. **Zarzecka, M.** YAG powder synthesis by the modified citrate process / *M. Zarzecka, M. Bućko, J. Brzezińska-Miecznik* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, № 2. — P. 593–597.
21. **Saladino, M. L.** Synthesis of Nd:YAG nanopowder using the citrate method with microwave irradiation / *M. L. Saladino, G. Nasillo, D. Chillura Martino* [et al.] // J. Alloys Compd. — 2010. — Vol. 491, № 1. — P. 737–741.
22. **Rabinovitch, Y.** Freeze-dried nanometric neodymium-doped YAG powders for transparent ceramics / *Y. Rabinovitch, C. Bogicevic, F. Karolak* [et al.] // J. Mater. Process. Technol. — 2008. — Vol. 199, № 1. — P. 314–320.
23. **Durrani, S.** Growth of Nd-doped YAG powder by sol spray process / *S. Durrani, K. Saeed, A. Qureshi* [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. — 2011. — Vol. 104, № 2. — P. 645–651.
24. **Su, J.** Preparation and characterization of Y₃Al₅O₁₂ (YAG) nano-powder by co-precipitation method / *J. Su, Q. Zhang, C. Gu* [et al.] // Mater. Res. Bull. — 2005. — Vol. 40, № 8. — P. 1279–1285.
25. **Li, J.-G.** Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant / *J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20, № 14. — P. 2395–2405.
26. **Chen, G.** Chemical encyclopedia [in Chinese] / *G. Chen*. — Beijing : Chemical Industry Press, 1996. — 938 p. ■

Получено 01.04.14

© С. С. Ли, Т. Одум-Вубах, Б. Й. Цзэн, Ц. Л. Хуан, 2014 г.

© Пер. — С. Н. Клявлиной (ООО «Комбинат «Магнезит»)