

Сяо Го Цао, Цзя Ван, Ци Бай Ву, Хай Янь Чжан, Цзянь Донг

Отделение материаловедения и энергии Гуандунского технологического университета,
г. Гуанчжоу, провинция Гуандун, Китай

УДК 666.3-492.2:666.368(510)

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ИЗГОТОВЛЕНИЕ НАНОПОРОШКА ДЛЯ АЛЮМОИТТРИЕВОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ Yb, ПРОЗРАЧНОЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРА

Методом химического соосаждения был изготовлен прозрачный керамический нанопорошок из алюмоиттриевого граната с добавкой Yb (Yb:YAG). В качестве осадителя был применен двууглекислый аммоний, а в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) — полиэтиленгликоль. Благодаря добавке полиэтиленгликоля можно снизить слипание и размер частиц приготовленного порошка из Yb:YAG. Морфология, термостойкость и фазовая структура нанопорошка были изучены на сканирующем электронном микроскопе (SEM). Были проведены также термогравиметрическое исследование и дифференциальный термический анализ (TG-DTA), исследование методом рентгеновской дифракции (XRD) и инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье. Установлено, что хорошо кристаллизованный нанопорошок можно получить путем обжига предшественников при 900 °C в течение 3 ч. Средний размер частиц порошка из Yb:YAG составил 100–200 нм. При содержании полиэтиленгликоля 2,0 об. % был получен диспергированный порошок со сферическими частицами диаметром 100 нм.

Ключевые слова: химическое соосаждение, нанопорошок из алюмоиттриевого граната с добавкой Yb (Yb:YAG), поверхностно-активное вещество (ПАВ), полиэтиленгликоль.

ВВЕДЕНИЕ

Алюмоиттриевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$) имеет структуру граната, обладает отличной химической стойкостью, хорошей оптической стойкостью и сопротивлением ползучести при высоких температурах [1–4]. Отдельные кристаллы привлекали большое внимание еще в начале 60-х годов XX века ввиду их важности для производства флуоресцентных материалов и твердотельных лазеров. Однако при изготовлении граната возникают трудности [5]. Например, очень трудно добавить Nd в количестве более 1 % в качестве люминесцентного элемента в отдельном кристалле алюмоиттриевого граната (YAG). Алюмоиттриевая керамика обладает большими преимуществами, чем алюмоиттриевые кристаллы. Для ее получения не требуется особой технологии. Можно изготавливать крупные образцы с добавкой высоких концентраций (> 1 %) редких земель. Алюмоиттриевую керамику можно получать с помощью твердофазовой реакции [6, 7], золь-гель методом [8, 9] и методом соосаждения [10–13]. Метод соосаждения был разработан и широко используется для изготовления алюмоиттриевых порошков с беспримесными чистыми фазами. Некоторые исследования [14, 15] показали, что беспримесные алюмоиттриевые порошки

можно легко получить при относительно низкой температуре обжига (< 1000 °C) методом соосаждения.

Показано, что лазер из алюмоиттриевого граната с добавкой Yb (Yb:YAG laser) обладает некоторыми преимуществами по сравнению с лазером из YAG с добавкой Nd, а именно: низкой тепловой нагрузкой, продолжительным сроком службы верхнего состояния, большой шириной поглощения вокруг диапазона лазерного излучения InGaAs, относительно большим сечением излучения, высокими теплопроводностью и способностью накопления энергии [16]. Прозрачная керамика из Yb:YAG привлекает все больше внимания.

В настоящем исследовании хорошо диспергированные порошки из Yb:YAG были синтезированы методом соосаждения с применением полиэтиленгликоля в качестве ПАВ. Было изучено влияние разного количества полиэтиленгликоля на получение алюмоиттриевого порошка. Изготовленный прозрачный керамический нанопорошок был исследован на сканирующем электронном микроскопе, были проведены дифференциальный термический анализ TG-DTA и исследование на рентгеновском дифрактометре (XRD).

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов были взяты $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %, фирма «Tianjin Fine Chemicals», Китай) и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %, той же фирмы). Водные нитратные растворы из Yb^{3+} были изготовлены путем растворения Yb_2O_3 в разбавленной азотной кислоте при помешивании и нагреве. Смешанные растворы Al^{3+} , Y^{3+} и Yb^{3+} были изготовлены путем растворения определенного количества нитратов металлов в молярном отношении $\text{Yb}:\text{Y}:\text{Al} = m:(3-m):5$, а жидкостный коэффициент полиэтиленгликоля в приготовленных растворах удерживался на уровне 0,5, 1,0, 2,0 и 4,0 %, соответственно. Осадок был синтезирован путем добавления по каплям 1 М раствора NH_4HCO_3 в нитратный раствор при постоянном перемешивании. Молярное отношение всех ионов металлов составило 10:1. После титрования суспензии были выдержаны в течение 48 ч, профильтрованы и отмыты сначала в дистиллированной воде, а затем в этаноле. Полученный продукт был высушен при 120 °C в течение 3 ч. Алюмоиттриевые предшественники с добавкой Yb ($\text{Yb}:\text{YAG}$ precursors) были обожжены при различных температурах в течение 3 ч в воздухе.

Процесс образования фаз алюмоиттриевого порошка с добавкой Yb отслеживался с помощью рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре модели D/MAX фирмы «Rigaku», Япония. Дисперсное состояние и морфологию порошка $\text{Yb}:\text{YAG}$ исследовали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N фирмы JEOL, Япония. Были изучены термические характеристики предшественников $\text{Yb}:\text{YAG}$ с помощью $TG\text{--}DTA$ -анализа (анализатор $TG\text{--}DTA$, SDT-2960, TA, США) в диапазоне от комнатной температуры до 1150 °C при скорости нагрева 10 °C /мин на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты $TG\text{--}DTA$ -анализа предшественника YAG с добавкой 2 % Yb показаны на рис. 1. В диапазоне 100–250 °C наблюдается эндотермический пик, появление которого объясняется испарением молекул воды. Соответствующие потери массы 45 % видны на TG -кривой. Большие потери массы предшественника (52 %) происходят при температуре ниже 450 °C. Широкий эндотермический пик появляется в диапазоне 250–850 °C в результате разложения карбоната, нитрата и иона гидроксила [17, 18]. Выше 850 °C потери массы не видны. Четкий экзотермический пик при 975 °C на DTA -кривой указывает на кристаллизацию алюмоиттриевого граната.

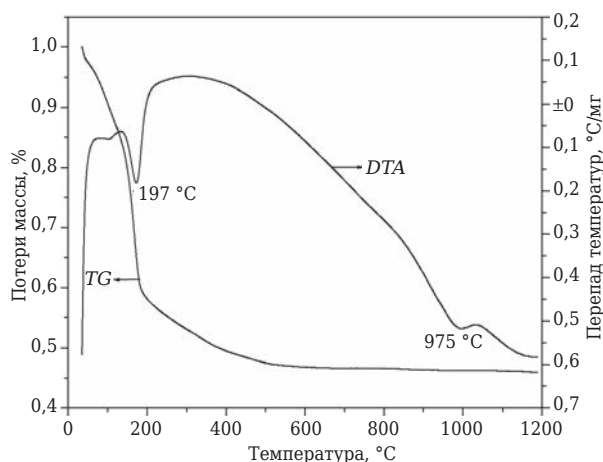


Рис. 1. Результаты $TG\text{--}DTA$ -анализа предшественника YAG с добавкой 2 % Yb

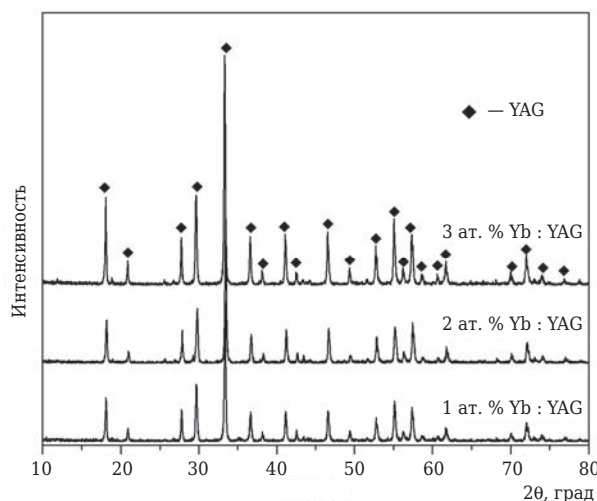


Рис. 2. Рентгенограммы алюмоиттриевых порошков с добавкой 1, 2, 3 % Yb, обожженных при 1100 °C в течение 3 ч

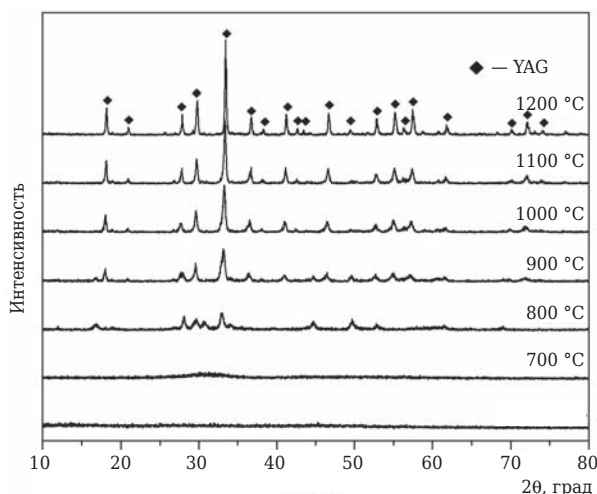


Рис. 3. Рентгенограммы алюмоиттриевого порошка с добавкой 2 % Yb, обожженного при различных температурах

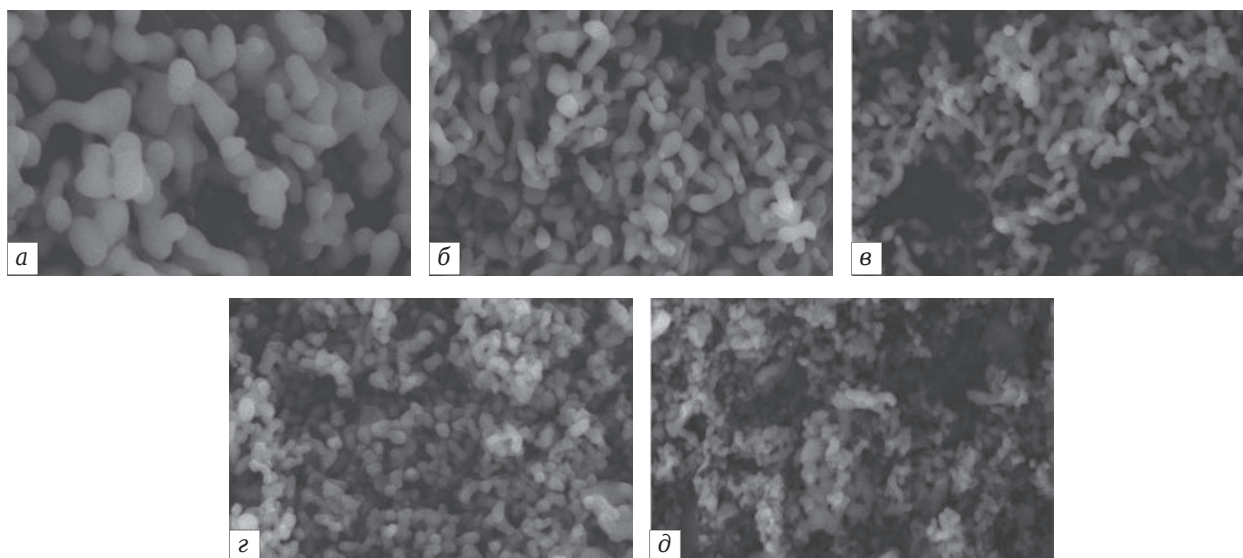


Рис. 4. SEM-микрофотографии порошков YAG, синтезированных методом соосаждения: *a* — без полиэтиленгликоля в качестве ПАВ; *б–д* — с полиэтиленгликолем в количестве 0,5 (*б*), 1,0 (*в*), 2,0 (*г*), 4,0 % (*д*)

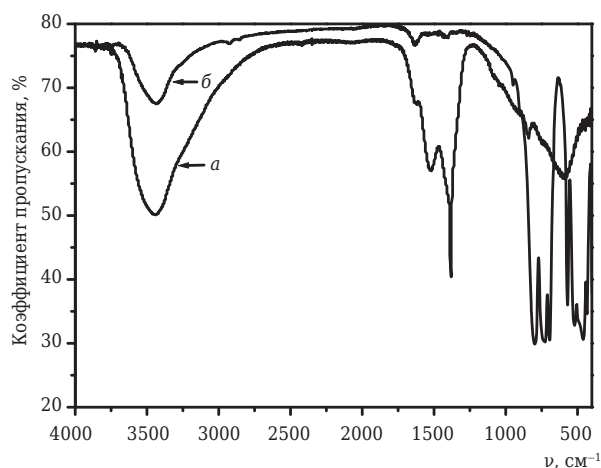


Рис. 5. Инфракрасный спектр предшественника (*a*) и алюмоиттриевого порошка с добавкой 2,0 % Yb, обожженного при 1100 °С в течение 3 ч (*б*)

На рис. 2 показаны рентгенограммы алюмоиттриевых порошков с добавкой 1, 2 и 3 % Yb. Порошки были обожжены при 1200 °С в течение 3 ч. Все обнаруженные пики характерны для YAG; никаких других фаз не обнаружено.

На рис. 3 показаны рентгенограммы предшественника и алюмоиттриевых порошков с добавкой 2 % Yb. Порошки были обожжены при различных температурах в течение 3 ч. Поскольку явных дифракционных пиков не наблюдается, можно сделать вывод, что предшественник и порошки из предшественника, обожженные ниже 800 °С, являются по природе аморфными. Самый большой характерный пик Yb:YAG имеет довольно слабую интенсивность, что указывает на кристаллизацию аморфного YAG. По мере повышения температуры обжи-

га до 900 °С появляются высокие острые пики, что указывает на улучшение кристалличности YAG. Следовательно, Yb:YAG кристаллизуется напрямую из аморфной фазы без всяких промежуточных фаз. Температура кристаллизации ниже, чем та, что определялась при DTA-анализе, потому что экзотермический пик при этом анализе зачастую отстает от кристаллизации в результате гистерезиса температуры [15]. При дальнейшем нагреве порошков до 900 °С наблюдается постоянное улучшение формы пиков и их интенсивности, что указывает на рост кристаллов порошков Yb:YAG по мере повышения температуры; однако изменений в фазовом составе нет.

На рис. 4 показаны микрофотографии порошков Yb:YAG. Порошки были синтезированы методом соосаждения с применением разного количества полиэтиленгликоля в качестве ПАВ. Зерновой состав порошков YAG, обожженных при 1200 °С, значительно меняется в зависимости от количества полиэтиленгликоля. Большая часть частиц без полиэтиленгликоля имеет размер в диапазоне 100–300 нм (рис. 4, *a*). При содержании полиэтиленгликоля 0,5 % размер частиц составляет 100–200 нм, а при содержании 1,0 и 2,0 % наблюдаются сферические частицы диаметром 100 нм (см. рис. 4, *б, в* и *г*). Однако при увеличении количества полиэтиленгликоля до 4,0 % происходит сильное слипание частиц (см. рис. 4, *д*).

На рис. 5 представлен спектр инфракрасной спектроскопии с трансформацией по Фурье предшественника и порошков YAG с добавкой 2 % Yb, обожженных при 1200 °С в течение 3 ч. Широкий пик поглощения при 3000–3700 см⁻¹

[9] и пик поглощения примерно при 1650 см^{-1} [19] можно объяснить вибрацией О–Н воды. Два пика поглощения в образцах, термообработанных при 1200°C , становятся слабее. Следует отметить, что два остаточных пика поглощения, возможно, объясняются поглощением влаги во время тестирования. Пики поглощения примерно при 1522 и 1384 см^{-1} можно объяснить вибрацией О–N в нитрате. Широкие, накладываются друг на друга пики в нижней полосе частот ($500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) объясняются присутствием инфракрасных вибраций Al–O и Y–O [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанокристаллический порошок Yb:YAG был синтезирован с применением полиэтиленгликоля методом соосаждения бикарбонатом аммония. Предшественники напрямую превращены в чистую беспримесную фазу YAG при температуре примерно 900°C . Результаты показали, что разное количество добавки полиэтиленгликоля значительно влияет на дисперсное состояние конечного порошка Yb:YAG. Оптимальное количество полиэтиленгликоля для приготовления хорошо диспергированных сферических порошков Yb:YAG со средним размером частиц 100 нм составляет $2,0\%$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Cockayne, B.** The uses and enigmas of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ phase system / B. Cockayne // J. Less Common Met. — 1985. — № 144. — P. 199–206.
2. **Geusic, J. E.** Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium, gallium and gadolinium garnets / J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert // Appl. Phys. Lett. — 1964. — № 4. — P. 182–184.
3. **Li, C.** Scattering effect and laser performance for the Nd:YAG transparent ceramics / C. Li, W. Liu, H. Gao [et al.] // Appl. Phys. B-Lasers O. — 2011. — № 104. — P. 625–631.
4. **Wen, L.** Fabrication of transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method / L. Wen, X. Sun, W. Ma // J. Chinese Ceram. Soc. — 2003. — № 31. — P. 819–822.
5. **Lu, J.** Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd : YAG ceramics / J. Lu, M. Prabhu, J. Song [et al.] // Appl. Phys. B-Lasers O. — 2000. — № 71. — P. 469–473.
6. **Ikesue, A.** Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers / A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida // J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — № 78. — P. 1033–1040.
7. **Esposito, L.** Reactive sintering of YAG-based materials using micrometer-sized powders / L. Esposito, A. L. Costa, V. Medri // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — № 28. — P. 1065–1071.
8. **Yang, L.** Synthesis of YAG powder by the modified sol-gel combustion method / L. Yang, T. Lu, H. Xu, N. Wei // J. Alloy. Compd. — 2009. — № 484. — P. 449–451.
9. **Sun, Z. H.** Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol-gel method / Z. H. Sun, D. R. Yuan, H. Q. Li [et al.] // J. Alloy. Compd. — 2004. — № 379. — P. L1–L3.
10. **Li, X.** Synthesis of Nd^{3+} doped nano-crystalline yttrium aluminum garnet (YAG) powders leading to transparent ceramic / X. Li, Q. Li, J. Wang, H. Liu // Opt. Mater. — 2007. — № 29. — P. 528–531.
11. **Tong, S.** Synthesis of YAG powder by alcohol-water co-precipitation method / S. Tong, T. Lu, W. Guo // Mater. Lett. — 2007. — № 61. — P. 4287–4289.
12. **Li, X.** Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method / X. Li, H. Liu, J. Y. Wang [et al.] // Mater. Lett. — 2004. — № 58. — P. 2377–2380.
13. **Yang, R.** Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powder by homogeneous precipitation combined with supercritical carbon dioxide or ethanol fluid drying / R. Yang, J. Qin, M. Li, G. Liu // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — № 28. — P. 2903–2914.
14. **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. — № 20. — P. 2395–2405.
15. **Li, X.** Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent / X. Li, H. Liu, J. Y. Wang [et al.] // Opt. Mater. — 2004. — № 25. — P. 407–412.
16. **Xu, X. D.** Spectroscopic and thermal properties of Cr, Yb : YAG crystal / X. D. Xu, Z. W. Zhao, H. H. Wang [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2004. — № 262. — P. 317–321.
17. **Li, J.** Synthesis of nanosized Nd : YAG powders via gel combustion / J. Li, Y. Pan, F. Qiu [et al.] // Ceram. Int. — 2007. — № 33. — P. 1047–1052.
18. **Liu, W. B.** Synthesis of Nd:YAG powders leading to transparent ceramics: The effect of MgO dopant / W. B. Liu, W. X. Zhang, J. Li [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — № 31. — P. 653–657.
19. **Saraswati, V.** Structural evolution in alumina gel / V. Saraswati, G. V. N. Rao, G. V. Rama Rao // J. Mater. Sci. — 1987. — № 22. — P. 2529–2534.
20. **Fu, Y. P.** Preparation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties / Y. P. Fu // J. Alloy. Compd. — 2006. — № 414. — P. 181–185. ■

Получено 25.01.13

© Сяо Го Цао, Цзя Ван, Ци Бай Ву, Хай Янь Чжан,
Цзянь Донг, 2013 г.

Пер. — С. Н. Клявлиня
(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2013 г.