

*Канд. хим. наук В. Н. Баумер, канд. хим. наук О. М. Вовк,  
А. Г. Дорошенко, Д. Ю. Косьянов,  
канд. техн. наук Н. А. Матвеевская, З. П. Сергиенко,  
д-р техн. наук А. В. Толмачев,  
канд. физ.-мат. наук Р. П. Явецкий  
(НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,  
г. Харьков, Украина)*

## **Особенности формирования монофазных нанопорошков $Y_3Al_5O_{12}:Nd$**

### **Введение**

Оптические керамики обладают набором практически важных оптических, физико-механических, электрических и других свойств для применения в фотонике, оптоэлектронике, сцинтилляционной технике и т. д.

Благодаря уникальному сочетанию физических свойств, таких как прозрачность в широком диапазоне длин волн, высокая коррозионная и температурная стойкость, высокие прочностные характеристики, оптическая керамика алюмоиттриевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) является перспективным полифункциональным материалом для использования в окнах технологических установок и аппаратов, оболочек натриевых ламп высокого давления и др. [1]. Легированная керамика YAG:Nd является превосходным материалом для создания активных элементов лазеров с высокой средней мощностью и по ряду параметров превосходит монокристаллы аналогичного состава [2]. В передовых технологиях получения оптической керамики YAG:Nd важнейшее место отводится синтезу нанопорошков как исходного сырья для последующей консолидации. Стехиометрия нанопорошка YAG:Nd является одним из ключевых параметров для синтеза беспористых поликристаллических материалов YAG:Nd, обладающих оптической прозрачностью [3–4]. Даже малые отклонения нанопорошка от стехиометрии могут приводить к формированию примесных фаз в спеченной керамике. Данные фазы, обладающие другой плотностью и имеющие отличную от матрицы кристаллическую структуру, генерируют дополнительные центры рассеяния света в керамике, ухудшающие ее прозрачность.

Метод химического осаждения из водных растворов с последующим прокаливанием осадка для перевода его в кристаллическую фазу является наиболее перспективным способом получения нанопорошков YAG:Nd, так как позволяет путем варьирования параметров осаждения управлять кинетикой реакции и получать нанопорошки YAG:Nd заданной морфологии и состава [5—7]. Эволюция микроструктуры неорганических материалов, синтезированных путем термолиза прекурсора, зачастую происходит путем протекания многостадийных превращений, которые включают разнообразные формы метастабильности, такие как нанокристалличность, формирование неравновесных или аморфных фаз, расширение пределов взаимной растворимости компонентов и др. [8]. Поэтому понимание путей трансформации траектории фазового состава в зависимости от условий формирования прекурсора является ключом к управлению стехиометрией, дефектным составом и свойствами конечного нанокристаллического порошка, а следовательно, и оптической керамики. Несмотря на многочисленные публикации по синтезу нанопорошков YAG:Nd методом химического соосаждения с последующим прокаливанием аморфного полупродукта, аспекты управления фазовым и химическим составом нанопорошков алюмоиттриевого граната описаны явно недостаточно. Целью работы было установление путей формирования монофазных нанопорошков YAG:Nd в процессе термически активированной эволюции фазы-предшественника, полученной методом обратного химического соосаждения из водных растворов.

### Экспериментальная часть

Нанопорошки YAG:Nd<sup>3+</sup> (1 ат. %) получали методом обратного химического соосаждения. В качестве исходных растворов солей использовали алюмоаммонийные квасцы Al(NH<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O (осч), нитраты иттрия Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и неодима Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Нитраты были приготовлены растворением Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (осч) и Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (осч) в концентрированной азотной кислоте. В качестве осадителя использовали гидрокарбонат аммония NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>. Кислотность реакционной среды варьировали в интервале 6,5—8,0. Полученный осадок прекурсора YAG:Nd старился при комнатной температуре в течение 0—24 ч, подвергался вакуумной фильтрации и 4-кратной промывке деионизированной водой, абсолютным изопропиловым спиртом, а затем высушивался при комнатной температуре в течение 48 ч. Порошки YAG:Nd различной

дисперсности и морфологии были получены в результате прокаливания прекурсора в интервале температур 1000—1300 °С.

Фазовый состав порошков определяли с помощью порошкового дифрактометра SIEMENS D-500 с использованием геометрии Брегга—Брентано и монохроматического медного излучения. Количественный фазовый анализ был выполнен методом Ритвельда с использованием программы «Full Prof». Удельную поверхность порошков определяли методом Брунауэра—Эмметта—Теллера (БЭТ). Морфологию нанопорошков исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-125 (SELMИ, Украина). Компактирование нанопорошков YAG:Nd проводили методом одноосного прессования. Плотность компактов определяли геометрическим методом.

### Результаты и их обсуждение

Одними из ключевых параметров синтеза, определяющих химический состав и химическую гомогенность формирующегося прекурсора YAG:Nd, являются величина pH среды и время старения осадка прекурсора. В зависимости от кислотности реакционной среды и времени старения осадка, осаждение солей  $Al^{3+}$  гидрокарбонатом аммония может приводить к формированию бемита  $AlO(OH)$  или давсонита аммония  $NH_4Al(OH)_2CO_3$ . Осаждение солей иттрия приводит к образованию основного или нормального карбонатов иттрия  $Y(OH)CO_3$  или  $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ , а солей  $Nd^{3+}$  — к образованию основного карбоната неодима  $Nd(OH)CO_3$  [6]. Для изучения влияния водородного показателя реакционной среды на однородность химического состава прекурсора и фазовый состав конечных нанопорошков YAG:Nd была проведена серия экспериментов по осаждению исходных солей гидрокарбонатом аммония, в которых pH варьировали в диапазоне от 6,5 до 8. Время старения осадков прекурсоров было постоянным и составляло 1 ч. Высушенные осадки отжигали при температуре 1000 °С, после чего определяли фазовый состав нанопорошков YAG:Nd. На рис. 1 приведены данные рентгенофазового анализа нанопорошков YAG:Nd в зависимости от pH среды осаждения прекурсора YAG:Nd. Проведение соосаждения при pH = 7,5 позволяет получить однородный по химическому составу прекурсор, последующая прокалка которого приводит к формированию монофазного нанопорошка YAG:Nd. Понижение либо повышение pH в процессе осаждения приводит к образованию в прокаленных нанопорошках примесной фазы  $Y_4Al_2O_9$  (YAM).

Наличие в нанопорошке YAG:Nd примесных фаз, обогащенных иттрием или алюминием, является следствием неполного осаждения катионов из раствора в процессе формирования прекурсора, т. е. нарушением отношения  $Y : Al = 0,6$  для иттрий-алюминиевого граната на стадии прототипирования прекурсора. Мы полагаем, что при  $pH \leq 7,0$  и при  $pH \geq 8,0$  ионы алюминия из осадка частично переходят в раствор в виде аквакомплексов  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  [9] и  $[Al(OH)_4]^-$  [10], соответственно. Неполное осаждение ионов алюминия из раствора сопровождается формированием обогащенной иттрием фазы YAM в конечном продукте (рис. 1). При  $pH = 7,5$  происходит полное и одновременное осаждение ионов  $Y^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  из раствора с образованием прекурсора предположительного состава  $NH_4AlY_{0,6}(CO_3)_x(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$  [6; 11], низкотемпературная кристаллизация которого позволяет синтезировать монофазный нанопорошок YAG:Nd.

Для изучения влияния времени старения осадка на фазовый состав конечных нанопорошков YAG:Nd была проведена серия экспериментов по старению прекурсора в течение 0, 1, 2, 6 и 24 ч. Величина pH среды в процессе осаждения была фиксированной ( $pH = 7,5$ ). На рис. 2 приведены микроснимки и электронная микродифракция прекурсоров, полученных при различном времени старения. Прекурсор, выдержанный в течение 1 ч, состоит из сферических частиц со средним диаметром из интервала 10—30 нм (рис. 2, а). При увеличении времени старения прекурсора до 24 ч наблюдается изменение морфологии частиц и фиксируется образование агрегатов, достигающих размеров в сотни нанометров (рис. 2, в). Механизм агрегирования частиц прекурсора при старении осадка в водных растворах может быть связан с явлением физической адсорбции. Под действием сил ван-дер-ваальсова притяжения первичные частицы подстраи-

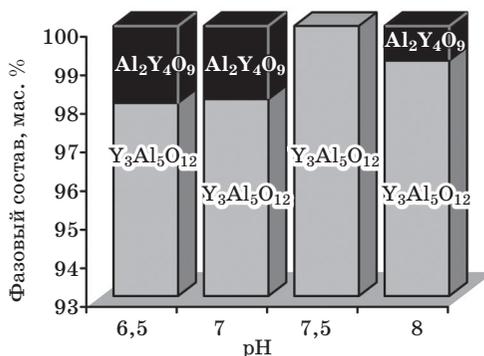


Рис. 1. Фазовый состав нанопорошков YAG:Nd, полученных прокалкой фазы-предшественника при  $T = 1000^\circ C$  в течение 2 ч, в зависимости от значения pH среды осаждения прекурсоров

ваются друг к другу и формируют агрегаты за счет образования прочных водородных связей между соседними частицами.

Известно, что время старения осадка оказывает решающее влияние на химическую гомогенность прекурсора и, следовательно, на фазовый состав многокатионных соединений, к которым относится алюмоиттриевый гранат. Частичная кристаллизация прекурсора алюмоитриевого граната сопровождается нарушением соотношения катионов как в исходном полупродукте, так и в синтезированном нанопорошке. Осадки, выдержанные менее 1 ч, были аморфными, так как снимки микродифракции электронов содержат только размытые уширенные кольца (рис. 2, б). Согласно [6; 11], состав аморфной фазы-предшественника может быть представлен как  $\text{NH}_4\text{AlY}_{0,6}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Увеличение времени старения больше 1 ч приводит к частичной кристаллизации прекурсора и появлению примесных кристаллических фаз, о чем свидетельствует появление индивидуальных точечных рефлексов на снимке электронной микродифракции (рис. 2, г). Идентификация примесных фаз затруднена из-за отсутствия надежных кристаллографических данных о расшифрованных структурах карбонатных соединений иттрия

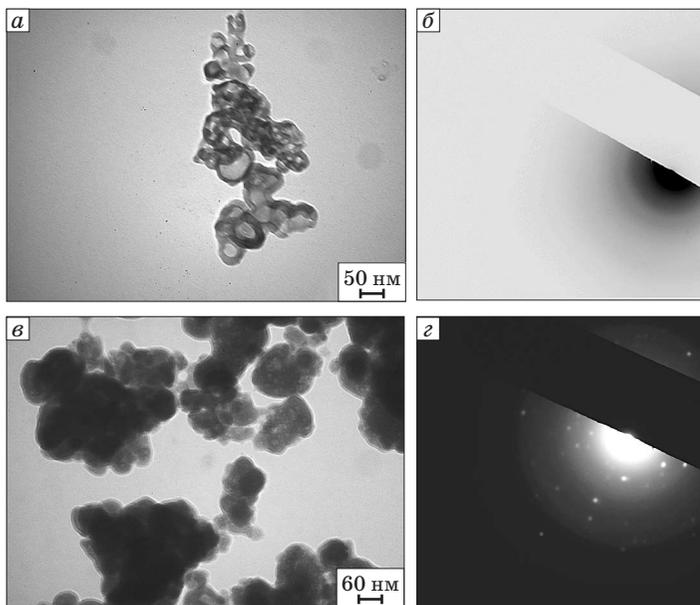


Рис. 2. Микрофотографии (а, в) и электронная микродифракция (б, г) осадков прекурсоров, выдержанных в водном растворе в течение 1 ч (а, б) и 24 ч (в, г)

и алюминия. Можно предположить, что прекурсор, полученный при времени старения 24 ч, представляет собой смесь аморфной  $\text{NH}_4\text{AlY}_{0,6}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и кристаллических фаз давсонита  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  и/или карбоната иттрия  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [6].

Наличие кристаллических фаз в прекурсоре приводит к образованию примесных фаз  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и YAM при дальнейшем температурном отжиге, причем их содержание в конечном продукте увеличивается со временем старения прекурсора (рис. 3). Мы полагаем, что разложение сложной аморфной соли прекурсора при старении сопровождается конкурирующими процессами кристаллизации давсонита аммония  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  и его гидролиза в растворе, что приводит к расстехиометрии по алюминию и формированию фазы, обогащенной иттрием (YAM).

Образование фазы  $\text{Y}_2\text{O}_3$  возможно при термоллизе примесных кристаллических фаз карбонатных соединений иттрия. Таким образом, оптимальными условиями синтеза прекурсора, обеспечивающего получение монофазного нанопорошка YAG:Nd в процессе термического отжига, являются  $\text{pH} = 7,5$  и время старения 1 ч.

Для определения оптимальной температуры кристаллизации нанопорошков YAG:Nd прекурсоры, синтезированные при  $\text{pH} = 7,5$  и времени старения 1 ч, отжигали на воздухе в интервале температур 1100—1300 °С. Отжиг аморфного прекурсора при 1100 °С приводит к формированию слабосвязанных агломератов, состоящих из первичных сферических наночастиц YAG:Nd со средним диаметром  $64 \pm 20$  нм, дисперсия частиц по размерам составляет около 30 % (рис. 4, а). При увеличении температуры отжига до 1200 °С происходит увеличение среднего размера частиц нанопорошка до  $88 \pm 28$  нм (рис. 4, б). Термический отжиг при 1300 °С сопровождается необратимыми изменениям в морфологии частиц (рис. 4, в). Наряду с увеличением среднего размера частиц YAG:Nd до  $107 \pm 33$  нм происходит формирование



Рис. 3. Фазовый состав нанопорошков YAG:Nd, полученных прокалкой фазы-предшественника при  $T = 1000$  °С в течение 2 ч, в зависимости от времени старения осадка прекурсора

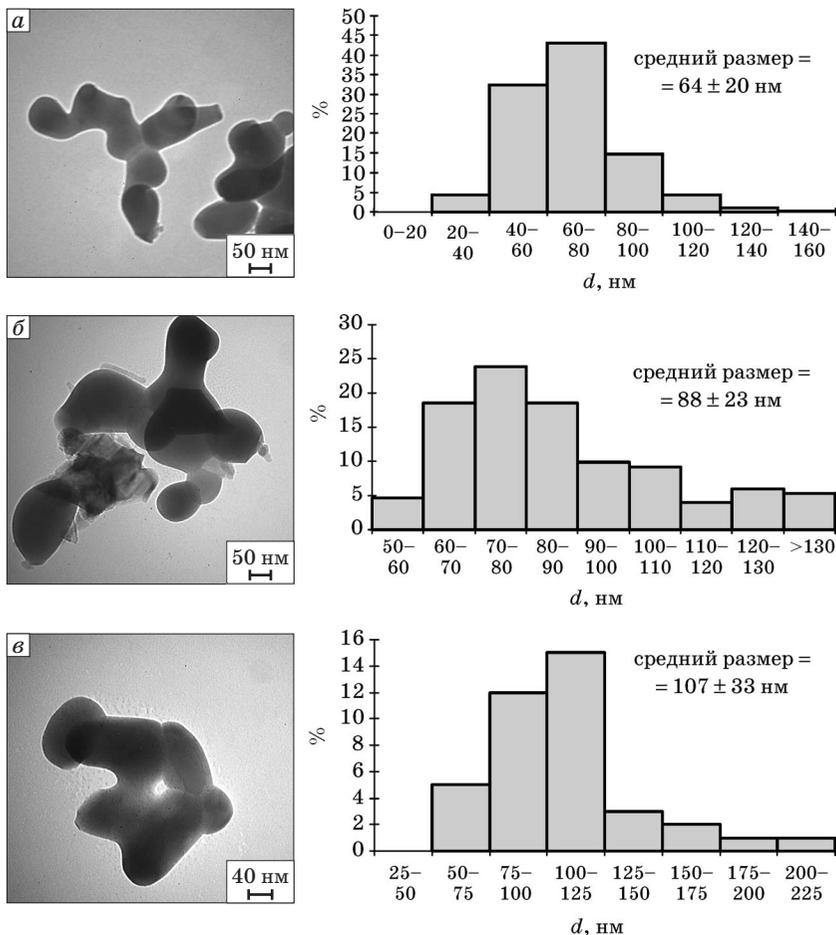


Рис. 4. Микроснимки и гистограммы распределения по размеру частиц нанопорошков YAG:Nd, полученных термическим отжигом аморфного прекурсора при  $T = 1100$  °C (а),  $T = 1200$  °C (б) и  $T = 1300$  °C (в) в течение 2 ч

«жестких» трехмерных гантелеобразных агломератов вследствие значительной активизации процессов диффузионного массопереноса.

На рис. 5 приведена зависимость среднего размера частиц  $d$  (БЭТ) и размера области когерентного рассеяния (ОКР) нанопорошков YAG:Nd от их температуры отжига. Средний диаметр частиц  $d$  (БЭТ) рассчитывали из величины удельной поверхности порошков в приближении сферической формы частиц. Нано-

порошки, полученные термоллизом прекурсора при температуре 1100 °С, демонстрируют хорошее соответствие значений среднего размера частиц, полученного из данных ПЭМ (64 нм), метода БЭТ (60 нм) и размера ОКР, полученного методом Ритвельда (61 нм). Это свидетельствует,

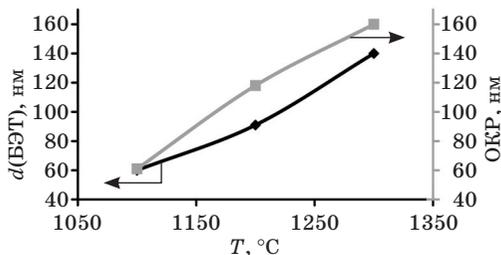


Рис. 5. Зависимость среднего размера частиц  $d$  (БЭТ) и ОКР нанопорошков YAG:Nd, полученных термоллизом прекурсора в интервале температур 1100–1300 °С

что частицы нанопорошка практически не агрегированы и представляют собой изолированные монокристаллы со средним размером около 60 нм. При увеличении температуры отжига наблюдается увеличение значений ОКР в результате протекания процессов укрупнения частиц путем их слияния через существующие контактные перешейки. Одновременно увеличивается средний размер частиц порошка  $d$  (БЭТ). Различие значений среднего размера частиц, рассчитанного из данных ПЭМ, метода БЭТ и размера ОКР при температуре отжига 1200 и 1300 °С, свидетельствует об увеличении степени агломерации нанопорошков YAG:Nd, которая сопровождается формированием жестких агломератов (рис. 4 б, в). Таким образом, прокаливание аморфного прекурсора  $\text{NH}_4\text{AlY}_{0,6}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученного в оптимальных условиях, при 1100 °С, позволяет получить монофазный нанопорошок YAG:Nd, состоящий из изолированных наночастиц со средним диаметром около 60 нм. Данный порошок обладает благоприятными структурно-морфологическими характеристиками для использования его в качестве исходного сырья для получения лазерной керамики.

## Заключение

Изучено влияние кислотности реакционной среды и времени старения осадков прекурсоров на фазовый состав нанопорошков  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  (1 ат. %). Установлено, что неполное осаждение ионов  $\text{Al}^{3+}$  при значениях  $\text{pH} \leq 7$  и  $\text{pH} \geq 8$  приводит к нарушению стехиометрии прекурсора по катионам и, как следствие, к образованию примесной фазы YAM в прокаленном нанопорошке  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ . Частичная кристаллизация аморфной комплексной соли прекурсора с образованием кристаллических фаз

предположительного состава  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  и  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , происходящая при времени старения осадка более 1 ч, также сопровождается нарушением монофазности нанопорошка алюмоиттриевого граната. Показано, что аморфный прекурсор предположительного состава  $\text{NH}_4\text{AlY}_{0,6}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , синтезированный при  $\text{pH} = 7,5$  и времени старения 1 ч, обеспечивает воспроизводимое получение монофазных нанопорошков  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  в процессе низкотемпературной кристаллизации при  $T = 1000 \pm 1300^\circ\text{C}$ . Установлено, что прокаливание аморфного прекурсора  $\text{NH}_4\text{AlY}_{0,6}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $1100^\circ\text{C}$  позволяет получить монофазный нанопорошок  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ , состоящий из изолированных монокристаллических частиц со средним диаметром около 60 нм.

### Благодарности

Данная работа частично поддержана проектом РФФИ 11-02-90465-Укр\_ф\_а и ДФФД Украины Ф40.7/061.

### Библиографический список

1. Mah T. I. Polycrystalline YAG: structural of functional? / T. I. Mah, T. A. Parthasarathy, H. D. Lee // J. Ceram. Proc. Research. — 2004. — Vol. 5. — P. 369—379.
2. Ikesue A. Ceramic laser materials / A. Ikesue, Y. L. Aung // Nature Photonics. — 2008. — Vol. 2. — P. 721—727.
3. Gandhi A. S. Phase selection in precursor-derived yttrium aluminum garnet and related  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$  compositions / A. S. Gandhi, C. G. Levi // J. Mater. Res. — 2005. — Vol. 20. — P. 1017—1025.
4. Mechanisms of nonstoichiometry in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  / A. P. Patel, M. R. Levy, R. W. Grimes [et. al.] // Applied Physics Letters. — 2008. — Vol. 93. — 191902.
5. Precipitation and Calcination Processes for Yttrium Aluminum Garnet Precursors Synthesized by the Urea Method / N. Matsushita, N. Tsuchiya, K. Nakatsuka [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 82. — P. 1977—1984.
6. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant / J. Li, T. Ikegami, J. Lee [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20. — P. 2395—2405.
7. Well-sinterable  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  powder from carbonate precursor / [J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori] // J. Mater. Res. — 2000. — Vol. 15. — P. 1514—1523.
8. Levi C. G. Metastability and microstructure evolution in the synthesis of inorganics from precursors / C. G. Levi // Acta Materialia. — 1998. — Vol. 46. — P. 787—800.
9. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. — М. : Химия, 2000. — 480 с.
10. Influence of pH values on (Nd+Y):Al molar ratio of YAG:Nd nanopowders and preparation of transparent ceramics / W. Liu, W. Zhang, J. Li [et al.] // J. of Alloys and Compounds. — 2010. — Vol. 503. — P. 525—528.
11. Influence of sulfate ions on properties of co-precipitated  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  nanopowders / T. G. Deineka, A. G. Doroshenko, P. V. Matychenko [et al.] // J. of Alloys and Compounds. — 2010. — Vol. 508. — P. 200—205.

Рецензент к. т. н. Шулик И. Г.