

*Канд. техн. наук І. В. Луцук, канд. техн. наук І. Д. Борцишин¹
(Національний університет «Львівська політехніка»,
м. Львів, Україна;*

*¹Львівський державний університет безпеки
життєдіяльності, м. Львів, Україна)*

Дослідження структури модифікованих нанодисперсних золь-гель порошоків алюмоітрієвого гранату

Вступ

Оптична прозора кераміка на основі алюмоітрієвого гранату (АІГ) є одним із найбільш перспективних матеріалів, що знаходять все більше застосування в електронному і лазерному приладобудуванні [1; 2]. Активація структури нанодисперсного гранату іонами рідкісноземельних металів Ce^{4+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} дає змогу використовувати одержану кераміку для активних елементів лазерів люмінісцентних пристроїв, дозиметрів [3].

Серед значної кількості методів одержання нанодисперсних порошоків складних оксидів заслуговує на увагу золь-гель метод, який дає змогу одержувати частинки високої чистоти та однорідності [4].

Метою роботи є вивчення модифікуючої дії іонів Nd^{3+} , Yb^{3+} і Ce^{4+} на структуру АІГ.

Експериментальна частина

У даній роботі використовували цитратний метод золь-гель технології. Для приготування розчинів використовували кристалогідрати алюмінію нітрату $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ та ітрію нітрату $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Як гелеутворюючий компонент використовували цитратну кислоту. Згідно з попередніми дослідженнями [4], оптимальне співвідношення $Y_2O_3 + Al_2O_3$: цитратна кислота становить 1:1, що дає змогу за низьких температур максимально інтенсивно здійснювати кристалізацію кінцевого продукту.

Технологія одержання нанодисперсного порошку АІГ виглядала таким чином. Попередньо приготовані розчини нітратів алюмінію та ітрію зливали у визначеному співвідношенні

та перемішували протягом 2 год за кімнатної температури. Цитратну кислоту $C_6H_8O_7$ попередньо розчиняли в ізопропіловому спирті, виходячи з її розчинності. Одержані розчини з'єднували та перемішували на магнітній мішалці протягом 60 хв за кімнатної температури до повного розчинення желеподібних частинок кислоти. Для стабілізації гомогенної системи розчин охолоджували до $5^\circ C$ і витримували 24 год. Після цього золь повільно випаровували за температури $100\text{--}110^\circ C$ протягом 24 год. У результаті утворювався прозорий в'язкий гель. Подальший хід термообробки гелю показав, що в результаті інтенсивного вигорання органічної складової він змінює колір на світло-коричневий та збільшується в об'ємі в 4—5 разів. У зв'язку з цим гель спочатку нагрівали до $300^\circ C$ і витримували 1 год. Остаточну термообробку ксерогелю, при якій відбувається кристалізація АІГ, здійснювали за $1000^\circ C$ протягом 3 год. У результаті проведеного синтезу отримано дрібнодисперсний порошок білого кольору.

Для одержання нанопорошків АІГ, легованого іонами Nd^{3+} , Yb^{3+} і Ce^{4+} , використовували відповідні чисті оксиди Nd_2O_3 , Yb_2O_3 і CeO_2 , які розчиняли в нітратній кислоті та перемішували разом із основним розчином. Усі подальші технологічні етапи аналогічні описаним вище.

Результати та їх обговорення

Визначення фазового складу та параметрів кристалічної структури синтезованих порошків складних оксидів ітрію та алюмінію проводили методами рентгенофазового (РФА) та рентгеноструктурного (РСА) аналізу. Експериментальні дифрактограми було отримано на модернізованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М, спряженому із персональним комп'ютером. Якісний РФА проводили шляхом порівняння експериментальних дифрактограм із еталонними дифрактограмами з бази Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD) PDF-2. Уточнення параметрів кристалічних структур проводилося повнопрофільним методом Рітвельда, використовуючи комплекс програм структурного аналізу WinCSD. Цим же методом визначали відносний вміст кристалічних фаз у багатофазних зразках [5]. Середні розміри кристалітів D та параметри мікродеформації $\langle \epsilon \rangle = \langle \Delta d \rangle / d$, % визначали за розширенням дифракційних максимумів методом Вільямсона—Холла [6]. Результати проведених досліджень наведено у таблиці.

Фазовий склад, кристалографічні та мікроструктурні характеристики зразків

Зразок	Вид та вміст легуючого додатку	Фазовий склад	Параметр комірки, нм	D , нм	$\langle \epsilon \rangle = \frac{\langle \Delta d \rangle}{d}$, %
1	—	$Y_3Al_5O_{12}$	1,2012 (1)	60	0,021
2	Nd^{3+} , 1,0 ат. %	$Y_3Al_5O_{12}$	1,2025 (1)	495	0,184
3	Yb^{3+} , 10,0 ат. %	$Y_3Al_5O_{12} + Yb_4Al_2O_9 + Y_2O_3$			
4	Ce^{4+} , 0,1 ат. %	$Y_3Al_5O_{12}$	1,2022 (1)	142	0,131
Еталонні					
	$Y_3Al_5O_{12}$ (PDF 33—40)		1,2009		

Зразки 1, 2 та 4 є однофазними і містять одну кристалічну фазу зі структурою алюмоітрієвого гранату (рис. 1). Слідів інших кристалічних фаз не виявлено.

Порівняння одержаних значень параметрів елементарних комірок між собою, а також із літературними даними для $Y_3Al_5O_{12}$ ($a = 1,2009$ нм, PDF 33—40, $a = 1,2016$ нм, PDF 79—1892) свідчить про входження іонів неодиму та церію у структуру $Y_3Al_5O_{12}$ у зразках 2 та 4, відповідно. У зразку 3, крім фази гранату $Y_3Al_5O_{12}$, виявлено також фази ітербію алюмінату $Yb_4Al_2O_9$ із моноклінною структурою та ітрію оксиду Y_2O_3 . Із аналізу кутових залежностей розширення дифракційних максимумів методом Вільямсона—Холла (рис. 2) встановлено середні розміри кристалітів, які змінюються від 60 нм у зразку 1 до 500 нм у зразку 2, а також мікронапружень (таблиця). Суттєве зростання останніх у легованих зразках, порівняно із «чистим» АІГ, також опосередковано свідчить про входження легуючого компоненту у структуру $Y_3Al_5O_{12}$.

Висновки

У результаті проведених досліджень з використанням цитратної золь-гель технології одержано нанодисперсний монофазний порошок АІГ. Введення до складу золю іонів рідкісноземельних металів дає змогу одержати порошки АІГ з модифікованою структурою. При використанні іонів Nd^{3+} і Ce^{4+} — порошок однофазний. У випадку нелегованого порошку АІГ параметри

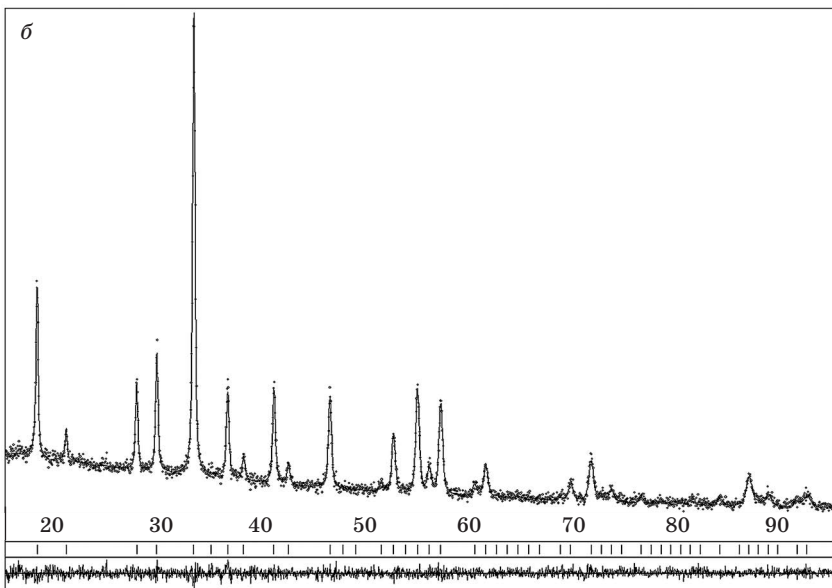
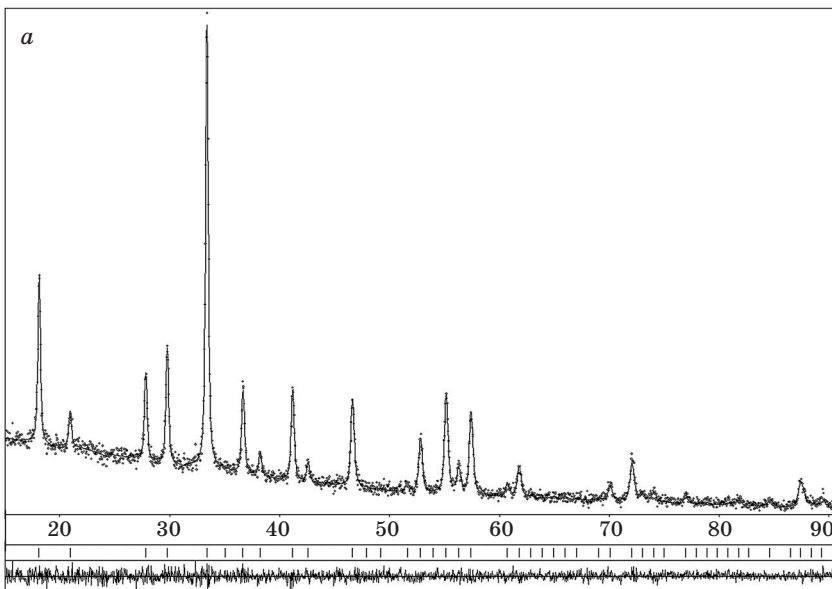
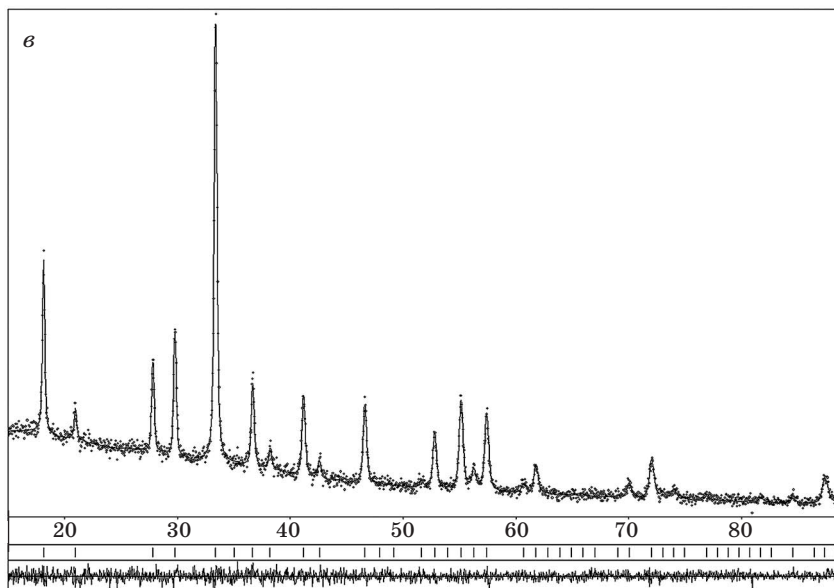


Рис. 1. Експериментальні та розраховані дифрактограми зразків:
a — 1; *б* — 2; *в* — 4



Закінчення рис. 1

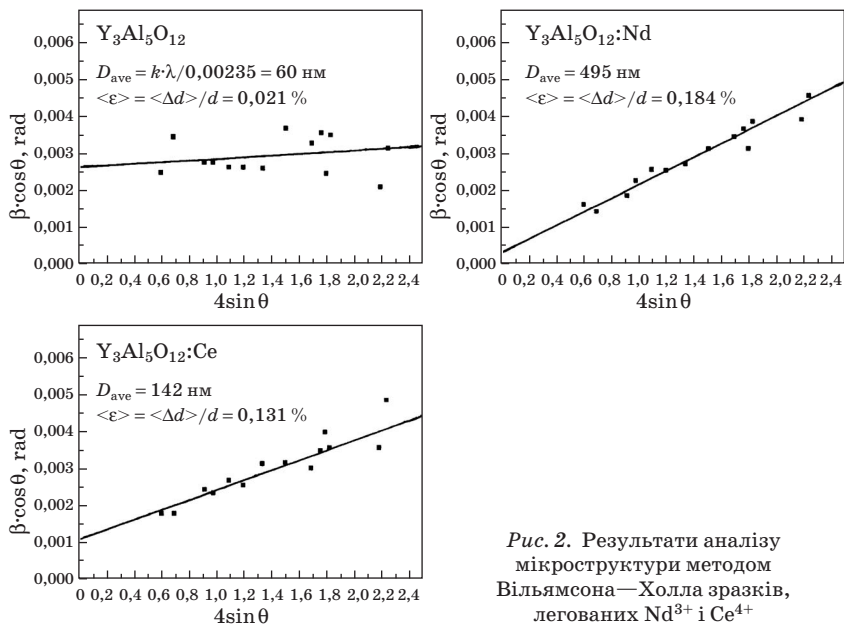


Рис. 2. Результати аналізу мікроструктури методом Вільямсона—Холла зразків, легованих Nd³⁺ і Ce⁴⁺

його комірки практично співпадають із даними ICDD.

Бібліографічний список

1. Перспективы создания новых оптически прозрачных материалов на основе оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната (обзор) / Лемешев Д. О., Лукин Е. С., Макаров Н. А., Попова Н. А. // Стекло и керамика. — 2008. — № 4. — С. 25—27.

2. *Лукин Е. С.* Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. VI: Получение оптически прозрачных оксидных керамических материалов / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техн. керамика. — 1997. — № 9. — С. 13—18.

3. Crystal structure and luminescent properties of nanocrystalline YAG and YAG:Nd synthesized by sol-gel method / Ya. Zhydachevskii, I. I. Syvorotka, L. Vasylechko [etc.] // Optical Materials. — 2012. — Vol. 34, issue 12. — P. 1984—1989.

4. Кристалізація ксерогелів системи $Y_2O_3-Al_2O_3$ у присутності цитратної кислоти / [Луцюк І. В., Вахула Я. І., Борщшин І. Д., Бережанська Г. І.] // Зб. наук. праць ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — X. : ПАТ «УКРНДІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2011. — № 111. — С. 121—125.

5. Use of the CSD program package for structure determination from powder data / L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalii, Yu. N. Grin [etc.] // Mater. Sci. Forum. — 1993. — Vols. 133—136. — P. 335—342.

6. *Williamson G. K.* X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram / G. K. Williamson, W. H. Hall // Acta Metall. — 1953. — Vol. 1, issue 1. — P. 22—31.

Рецензент к. т. н. Варганов В. В.