

УДК 620.22-022.532

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА $Y_3Al_5O_{12}$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.Е. Баранчиков^a, В.А. Маслов^b, В.В. Щербаков^b, В.А. Усачев^c, Н.Э. Кононенко^c, П.П. Федоров^b, К.В. Дукельский^d

^a Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Российская Федерация

^b Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, Российская Федерация

^c МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация

^d Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, 193232, Российская Федерация

Адрес для переписки: Nina495@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 29.05.15, принята к печати 23.07.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-5-789-795

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Баранчиков А.Е., Маслов В.А., Щербаков В.В., Усачев В.А., Кононенко Н.Э., Федоров П.П., Дукельский К.В. Электронно-микроскопическое исследование порошков иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, синтезированных золь-гель методом // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 5. С. 789–795.

Аннотация

Предмет исследования. Представлены результаты характеристики нанопорошков иттрий-алюминиевого граната, легированного неодимом – $YAG:Nd^{3+}$, методом сканирующей электронной микроскопии. **Метод.** Синтез $YAG:Nd^{3+}$ осуществляли золь-гель методом из нитратных или ацетатно-нитратных растворов с добавлением ряда органических соединений, а также аммиака. В качестве исходных веществ использовали оксиды неодима и иттрия с содержанием основного вещества 99,999%; органические соединения – лимонную кислоту с содержанием основного вещества не менее 99,0%; этиленгликоль (99,5%); лаурилсульфат аммония (99,0%); мочевины (99,0%) фирм Alfa Aesar, Fluka, Aldrich. Оксиды иттрия и неодима (5 ат.%) растворяли в 50% уксусной кислоте, добавляли азотнокислый алюминий в расчете на конечный продукт $Y_{2,85}Nd_{0,15}Al_{5,0}O_{12}$, раствор перемешивали, нагревали до 60 °С до достижения его прозрачности и однородности. Масса навески, соответствующей по стехиометрии YAG , составляла 2,0 г. В водные растворы, помещенные в стеклянные стаканчики, добавляли 50% водные растворы органических веществ или 5% NH_4OH в весовом соотношении 1:1 к весу граната. Растворы тщательно перемешивали сначала с помощью обычной мешалки, затем на ультразвуковой установке при одновременном 60 °С нагреве в течение 2 часов. Сушку растворов до консистенции порошка или густого геля проводили при 110 °С. Далее образцы помещали в платиновые стаканчики и отжигали в трубчатой печи при 950–1050 °С в течение 0,5–2 часов. С целью осветления порошков для удаления остаточного аморфного углерода проводили дополнительный отжиг порошков на воздухе при 950–1060 °С.

Основные результаты. Синтезированные порошкообразные прекурсоры и порошки после отжига исследовали с помощью поляризационного микроскопа с целью выявления анизотропных кристаллических фаз. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометрах ДРОН-4 и УДР-63, излучение $\lambda_{Cu\ K\alpha}$. Для проведения исследований методом сканирующей электронной микроскопии использовали электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии добавок в исходные ацетат-нитратные растворы на размер и морфологию частиц при синтезе порошков иттрий-алюминиевого граната золь-гель методом. Сравнительно крупные частицы, не склонные к взаимному спеканию, получены при использовании в качестве добавок этиленгликоля и лаурилсульфата аммония. **Практическая значимость.** Синтезированные золь-гель методом порошки иттрий-алюминиевого граната с использованием в качестве добавок этиленгликоля и лаурилсульфата аммония могут представлять наибольший интерес для создания лазерной керамики $YAG:Nd^{3+}$.

Ключевые слова

иттрий-алюминиевый гранат, прекурсор, лазерная керамика, нанопорошки.

ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATION OF YTTRIUM ALUMINUM GARNET POWDERS $Y_3Al_5O_{12}$, SYNTHESIZED BY SOL–GEL METHOD

A.E. Baranchikov^a, V. A. Maslov^b, V.V. Shcherbakov^b, V. A. Usachyov^c, N. E. Kononenko^c, P. P. Fedorov^b, K.V. Dukel'skiy^d

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation

^b Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation

^c Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation

^d Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications (SUT), Saint Petersburg, 193232, Russian Federation

Corresponding author: Nina495@mail.ru

Article info

Received 29.05.15, accepted 23.07.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-5-789-795

Article in Russian

For citation: Baranchikov A.E., Maslov V.A., Shcherbakov V.V., Usachyov V.A., Kononenko N.E., Fedorov P.P., Dukel'skiy K.V. Electron microscopic investigation of yttrium aluminum garnet powders $Y_3Al_5O_{12}$, synthesized by sol–gel method. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol. 15, no. 5, pp. 789–795.

Abstract

Subject of Study. The paper presents results of characterization for neodymium doped yttrium aluminum garnet nanopowders - YAG:Nd³⁺ by the method of scanning electronic microscopy. **Method.** Synthesis of YAG:Nd³⁺ was carried out by sol-gel method from nitrate or acetate - nitrate solutions with addition of some organic compounds and ammonia as well. Such substances were used as the source ones: oxides of neodymium and yttrium with the content of the basic substance equal to 99.999 %; organic compounds: citric acid with the content of the basic substance not less than 99.0 %; ethylene glycol (99.5%); the ammonium lauryl sulfate (99.0 %); urea (99.0 %) of Alfa Aesar, Fluka, Aldrich companies. Oxides of yttrium and neodymium (5 at. %) were dissolved in 50% acetic acid, nitrate aluminum was added with a view to the resulting product $Y_{2.85}Nd_{0.15}Al_5O_{12}$, the solution was stirred and heated to 60 °C before reaching its transparency and uniformity. The weight of the portion corresponding to the stoichiometry YAG was 2.0 g. 50 % aqueous solutions of organic substances or 5% NH₄OH in a weight ratio of 1:1 to the weight of the garnet were added in aqueous solutions, placed into glass cups. The solutions were thoroughly mixed first using a conventional stirrer, then on ultrasonic installation with simultaneous 60 °C heating for 2 hours. Drying of solutions to the consistency of a powder or a thick gel was carried out at 110 °C. Then the samples were placed into platinum cups and annealed in a tube furnace at 950 - 1050 °C for the period from 0.5 to 2 hours. Additional annealing of the powders in the air at 950 - 1060 °C were carried out for the purpose of powders clarifying for residual amorphous carbon removal. **Main Results.** The synthesized powder precursors and powders after annealing were examined using a polarizing microscope to identify anisotropic crystalline phases. X-ray analysis of the synthesized samples was carried out on a DRON - 4 and UDR - 63 diffractometers, radiation $\lambda Cu K\alpha$. Carl Zeiss NVision 40 electron microscope was used for the study by scanning electron microscopy (SEM). The results indicate significant effects of additives in the original acetate - nitrate solutions on the size and morphology of the particles during the synthesis of powders of yttrium aluminum garnet by sol-gel method. Relatively large particles not susceptible to the mutual sintering were obtained by using ethylene glycol and ammonium lauryl sulfate as additives. **Practical Relevance.** Powders of yttrium aluminum garnet synthesized by the sol-gel method using ethylene glycol and ammonium lauryl sulfate as additives can be of the greatest interest for creation of YAG:Nd³⁺ laser ceramics.

Keywords

yttrium aluminum garnet, precursor, laser ceramics, nanopowders.

Введение

Иттрий-алюминиевый гранат – $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), легированный лантаноидами или переходными металлами, является наиболее широко используемым материалом для изготовления активных элементов твердотельных лазеров ближнего и среднего инфракрасного диапазонов, работающих как в непрерывном, так и в импульсном режимах. Монокристаллы YAG имеют высокую механическую прочность, хорошую химическую стабильность, превосходные термические и оптические характеристики [1–3]. Однако при развитии твердотельных лазерных систем разработчики столкнулись с тем, что повышение их эффективности и мощности ограничивается свойствами монокристаллической матрицы – в первую очередь это относится к иттрий-алюминиевому гранату, легированному неодимом, YAG:Nd³⁺. Монокристаллы YAG, несмотря на значительное совершенствование технологий их выращивания (метод Чохральского и др.), имеют ряд недостатков, связанных с неравномерным легированием (зональность кристаллических буль и др.). Это приводит к неоднородности оптических характеристик, тем большей, чем больше размеры оптических элементов.

Одно из наиболее значимых достижений последних лет в области лазерного материаловедения – создание лазерной керамики на основе YAG, по своим спектрально-генерационным характеристикам не уступающей монокристаллам, а по ряду параметров превосходящей их [4–9]. Важным моментом в создании лазерной керамики, обуславливающим качество конечного изделия, является процесс приготовления порошкообразных прекурсоров [10–14].

В работе [15] описаны проведенные авторами синтеза нанопорошков $YAG:Nd^{3+}$ золь-гель методом с использованием ряда добавок, в частности, поверхностно-активного вещества – лаурилсульфата аммония. В настоящей работе представлены результаты характеристики этих порошков методом электронной микроскопии.

Методика экспериментов

В качестве исходных веществ использовали оксиды неодима и иттрия с содержанием основного вещества 99,999%; органические соединения – лимонную кислоту с содержанием основного вещества не менее 99,0%; этиленгликоль (99,5%); лаурилсульфат аммония (99,0%); мочевины (99,0%) фирм Alfa Aesar, Fluka, Aldrich. Отечественные исходные реагенты – нитрат алюминия квалификации х.ч., азотная кислота квалификации ч.д.а., уксусная кислота квалификации х.ч.

Для проведения экспериментов оксиды иттрия и неодима (5 ат.%) растворяли в 50% уксусной кислоте, добавляли азотнокислый алюминий в расчете на конечный продукт $Y_{2,85}Nd_{0,15}Al_{5,0}O_{12}$, раствор перемешивали, нагревали до 60 °С до достижения его прозрачности и однородности. Масса навески, соответствующей по стехиометрии YAG, составляла 2,0 г. В водные растворы, помещенные в стеклянные стаканчики, добавляли 50% водные растворы органических веществ или 5% NH_4OH в весовом соотношении 1:1 к весу граната. Только в случае добавления 5% NH_4OH раствор имел $pH = 11-12$, во всех остальных растворах значение pH варьировалось от 5 до 7. Растворы тщательно перемешивали сначала с помощью обычной мешалки, затем на ультразвуковой установке при одновременном 60 °С нагреве в течение 2 часов. В установке использовали излучатель УЗДН-А при напряжении питания 1 кВ и частоте возбуждения 7–9 кГц. Сушку растворов до консистенции порошка или густого геля проводили при 110 °С. Далее образцы помещали в платиновые стаканчики и отжигали в трубчатой печи при 950–1050 °С в течение 0,5–2 часов. С целью осветления порошков для удаления остаточного аморфного углерода проводили дополнительный отжиг порошков на воздухе при 950–1060 °С.

Синтезированные порошкообразные прекурсоры и порошки после отжига исследовали с помощью поляризационного микроскопа с целью выявления анизотропных кристаллических фаз. Фазовый состав порошков определяли методом рентгеновской дифракции. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах ДРОН-4 и УДР-63, излучение $\lambda Cu K\alpha$. Параметры рентгеновских пиков – положение максимума, определение площади и ширины – оценивали с использованием программы «MicroCAL Origin». Погрешность расчета параметров решетки (a), как правило, не превышает 0,0002 нм.

По уширению линий на рентгенограммах за вычетом инструментальной поправки был определен размер областей когерентного рассеяния (D), который можно сопоставить со средним размером нанокристалликов граната. Кроме того, по уширению линий оценивали величины микродеформаций (e), отражающие структурное совершенство наночастиц граната, полученного отжигом прекурсоров [15].

Для проведения исследований методом сканирующей электронной микроскопии использовали электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40.

Результаты и обсуждение

Характеристики исследованных образцов представлены в таблице. Рентгенограмма порошка граната $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ проиллюстрирована на рис. 1.

Электронно-микроскопические фотографии образцов представлены на рис. 2–6.

№	Комплексообразователь	a , нм	t , °С	D , нм	e , 10^{-3}
1	Лимонная кислота	1,2018	1050	52	< 0,1
2	Этиленгликоль	1,2017	1050	46	0,45
3	Лаурилсульфат аммония	1,2054	1050	95	1,0
4	10% раствор аммиака	1,2026	950	66	< 0,1
5	Мочевина	1,2044	1050	32	< 0,1

Таблица. Характеристики порошков иттрий-алюминиевого граната

Исследованные образцы гранатов по данным РФА содержат одну кубическую фазу – типа граната. Картины электронной микроскопии несколько отличаются друг от друга. Для образца № 1 (таблица) на микрофотографии различимы отдельные частицы размером около 50 нм, что соответствует расчетной величине D . Однако эти частицы частично спеклись с образованием пористого агломерата. Рис. 3 (образец № 2, таблица) фиксирует следующую стадию этого процесса: слияние частиц прогрессирует. Видимый размер отдельных частиц в 2–3 раза превышает размер области когерентного рассеяния D . Представленный на рис. 4 образец № 3 (таблица) существенно отличается от первых двух.

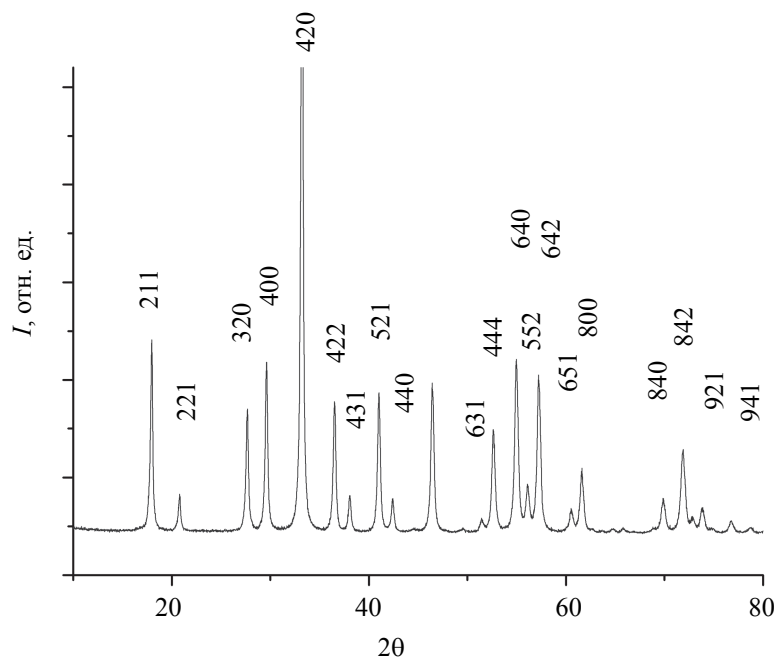


Рис. 1. Рентгенограмма порошка граната $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (кубическая сингония, пр.гр. $Ia\bar{3}d$). Излучение $\lambda Cu K\alpha$; I – интенсивность рассеянного образцом излучения, отн. ед.; 2θ – диапазон углов, град.

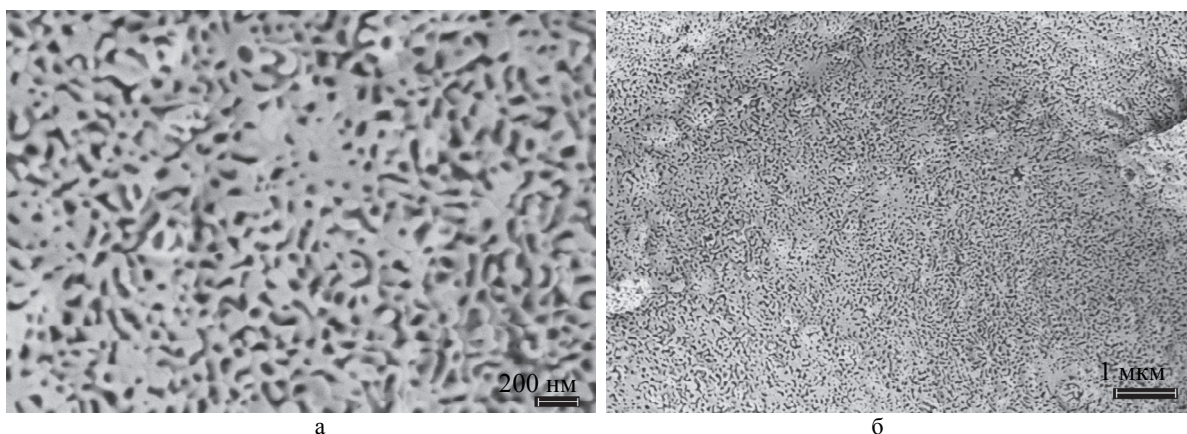


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии образца № 1 (таблица): увеличение 200 нм (а); увеличение 1 мкм (б). Температура термообработки – 1050 °С

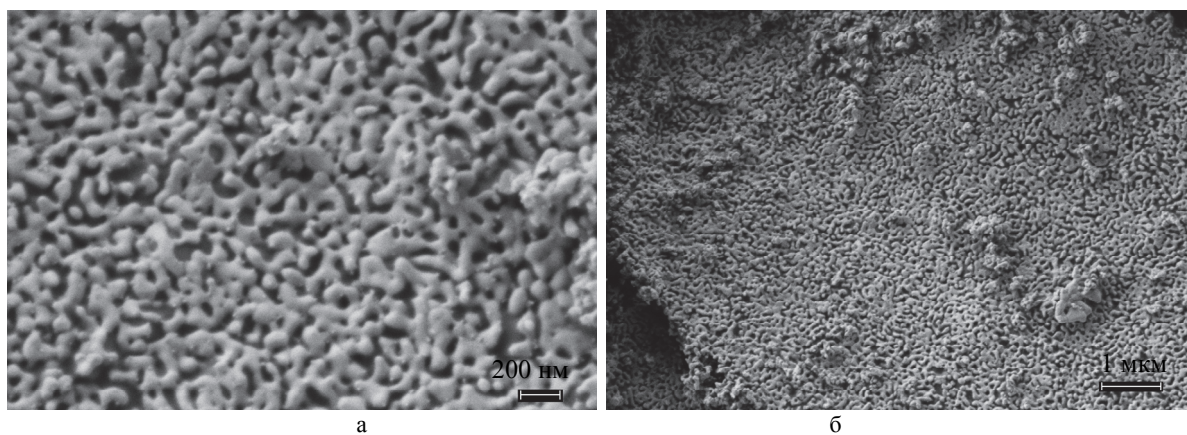


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии образца № 2 (таблица): увеличение 200 нм (а); увеличение 1 мкм (б). Температура термообработки – 1050 °С

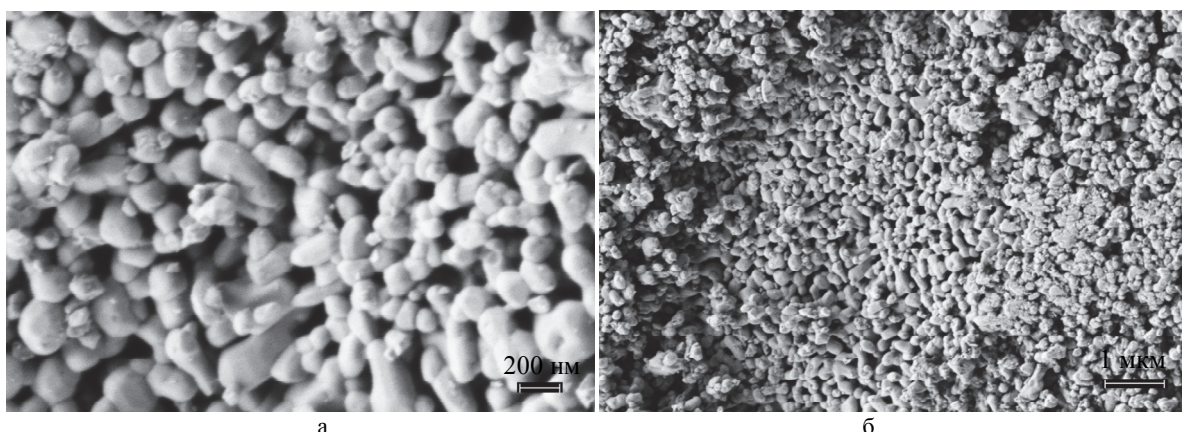


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии образца № 3 (таблица): увеличение 200 нм (а); увеличение 1 мкм (б). Температура термообработки – 1050 °С

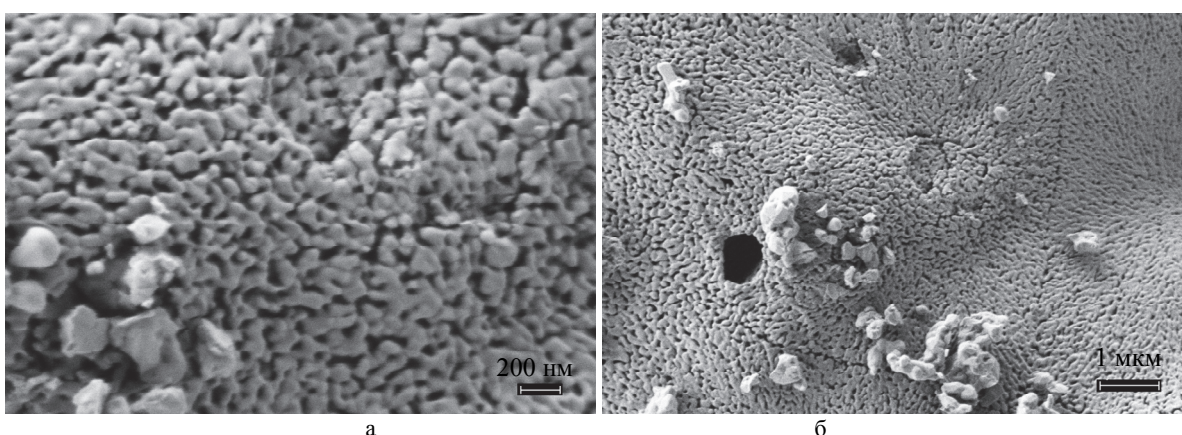


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии образца № 4 (таблица): увеличение 200 нм (а); увеличение 1 мкм (б). Температура термообработки – 950 °С

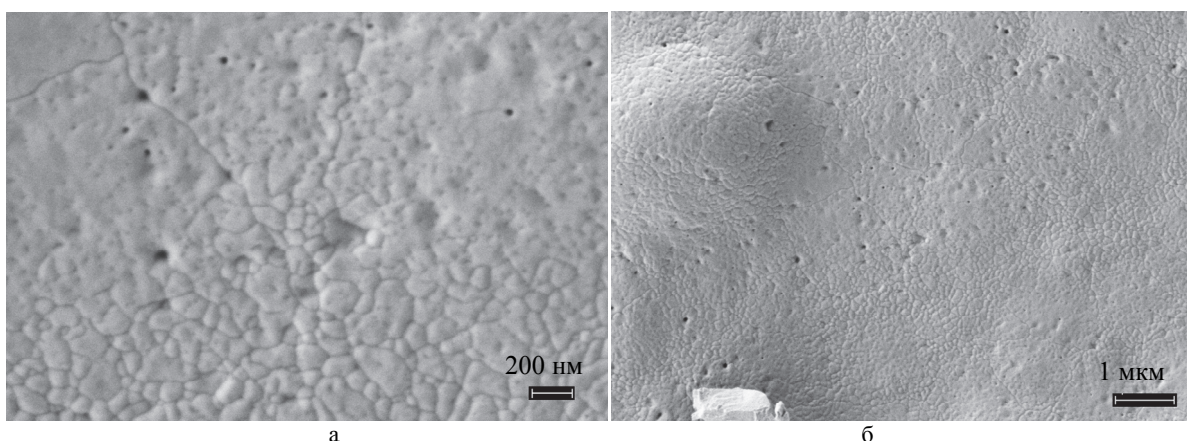


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии образца № 5 (таблица): увеличение 200 нм (а); увеличение 1 мкм (б). Температура термообработки – 1050 °С

Видны индивидуальные частицы размерами 150–200 нм. При этом процесс срастания частиц выражен слабо. Представленный на рис. 5 образец № 4 (таблица) аналогичен образцу № 2 (таблица), однако характеризуется существенной неоднородностью зерен. Образец № 5 (таблица) на рис. 6 характеризуется нечеткой картиной сросшихся зерен разных размеров.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии добавок в исходные ацетат-нитратные растворы на размер и морфологию частиц при синтезе порошков иттрий-алюминиевого граната золь-гель методом. Сравнительно крупные частицы, не склонные к взаимному спеканию, получены при использовании в качестве добавок этиленгликоля и лаурилсульфата аммония. Именно такие порошки (образцы № 2, № 3, таблица) могут представлять наибольший интерес для создания лазерной керамики $YAG:Nd^{3+}$.

References

1. Kaminskii A.A. *Lazernye Kristally* [Laser Crystals]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 256 p.
2. Ueda K. Scaling laws of disk lasers. *The 3rd Laser Ceramics Symposium*. Paris, France, 2007, p. IO-C-1.
3. Mah T.-I., Parthasarathy T.A., Lee H.D. Polycrystalline YAG: structural or functional. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2004, vol. 5, no. 4, pp. 369–379.
4. Ikesue A., Yoshida K. Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics. *Journal of Materials Science*, 1999, vol. 34, no. 6, pp. 1189–1195. doi: 10.1023/A:1004548620802
5. Lu J., Ueda K.-I., Yagi H., Yanagitani T., Akiyama Y., Kaminskii A.A. Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂) nanocrystalline ceramics – a new generation of solid state laser and optical materials. *Journal of Alloys Compounds*, 2002, vol. 341, no. 1–2, pp. 220–225.
6. Kaminskii A.A., Akchurin M.Sh., Gainutdinov R.V., Takaichi K., Shirakava A., Yagi H., Ueda K., Yanagitani T. Microhardness and fracture toughness of Y₂O₃- and Y₃Al₅O₁₂-based nanocrystalline laser ceramics. *Crystallography Reports*, 2005, vol. 50, no. 5, pp. 869–873. doi: 10.1134/1.2049410
7. Kaminskii A.A., Kravchenko V.B., Kopylov Yu.L. Novel polycrystalline laser material: Nd³⁺: Y₃Al₅O₁₂ ceramics fabricated by the high-pressure colloidal slip casting (HPCSC) method. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 2007, vol. 204, no. 7, pp. 2411–2415. doi: 10.1002/pssa.200723198
8. Sanghera J., Shaw B., Kim W., Villalobos G., Baker C., Frantz J., Hunt M., Sadowski B., Aggarwal I. Ceramic Laser Materials. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2011, vol. 7912, art. 79121Q. doi: 10.1117/12.879521
9. Fedorov P.P., Maslov V.A., Usachev V.A., Kononenko N.E. Synthesis of laser ceramics based on nano-dispersed powders of yttrium aluminium garnet Y₃Al₅O₁₂. *Engineering Journal: Science and Innovation*, 2012, no. 8(8), p. 3. (In Russian)
10. Wang Y., Wang B., Bo Y., Xu J., Song S., Peng Q., Xu Z., Liu W., Pan Y., Liu J. High efficiency, high power QCW diode-side-pumped Nd:YAG ceramic laser at 1064 nm based on domestic ceramic. *Chinese Optics Letters*, 2010, vol. 8, no. 12, pp. 1144–1146. doi: 10.3788/COL20100812.1144
11. Gong H., Zhang J., Tang D.-Y., Xie G.-Q., Huang H., Ma J. Fabrication and laser performance of highly transparent Nd:YAG ceramics from well-dispersed Nd:Y₂O₃ nanopowders by freeze-drying. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, vol. 13, no. 9, pp. 3853–3860. doi: 10.1007/s11051-011-0336-9
12. Zimina G.V., Novoselov A.V., Smirnova I.N., Spiridonov F.M., Pushkina G.Y., Komissarova L.N. Synthesis and study of yttrium aluminum garnets doped with neodymium and ytterbium. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 55, no. 12, pp. 1833–1836. doi: 10.1134/S003602361012003X
13. Katelnikovas A., Barkauskas J., Ivanauskas F., Beganskiene A., Kareiva A. Aqueous sol-gel synthesis route for the preparation of YAG: evaluation of sol-gel process by mathematical regression model. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 2007, vol. 41, no. 3, pp. 193–201. doi: 10.1007/s10971-006-9002-6
14. Li J.-G., Ikegami T., Lee J.-H., Mori T., Yajima Y. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant. *Journal of European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, no. 14–15, pp. 2395–2405. doi: 10.1016/S0955-2219(00)00116-3
15. Maslov V.A., Voronov V.V., Ermakov R.P., Sherbakov V.V., Usachev V.A., Kononenko N.E. Synthesis of YAG:Nd³⁺ nanopowders by sol gel technique. *Engineering Journal: Science and Innovation*, 2012, no. 8(8), p. 2. (In Russian)

- Баранчиков Александр Евгеньевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, a.baranchikov@yandex.ru
- Маслов Владислав Александрович** – кандидат технических наук, зав. сектором, ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, iofran.tarusa1@yandex.ru
- Щербаков Вячеслав Викторович** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, iofran.tarusa1@yandex.ru
- Усачев Вадим Александрович** – кандидат технических наук, зам. директора, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация, Usachev_va@mail.ru
- Конonenко Нина Эдуардовна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация, Nina495@mail.ru
- Федоров Павел Павлович** – доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией, ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, ppfedorov@yandex.ru
- Дукельский Константин Владимирович** – кандидат технических наук, доцент, директор НИИ ТС, Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, 193232, Российская Федерация, kdukel@mail.ru

- Alexander E. Baranchikov* – PhD, senior scientific researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, a.baranchikov@yandex.ru
- Vladislav A. Maslov* – PhD, Section head, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, iofran.tarusa1@yandex.ru
- Vyatcheslav V. Shcherbakov* – PhD, Senior scientific researcher, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, iofran.tarusa1@yandex.ru
- Vadim A. Usachyov* – PhD, Deputy Director, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation, Usachev_va@mail.ru
- Nina E. Kononenko* – PhD, senior scientific researcher, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation, Nina495@mail.ru
- Pavel P. Fedorov* – D.Sc., Professor, Laboratory head, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, ppfedorov@yandex.ru
- Konstantin V. Dukelskiy* – PhD, Associate professor, S&R Institute Director, Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications (SUT), Saint Petersburg, 193232, Russian Federation, kdukel@mail.ru