

УДК 666.3-121

Д. И. Аксенов, Е. В. Жариков, П. П. Файков*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: nexten1990@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКА ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА КАК ОСНОВЫ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Аннотация

В работе обсуждается получение наноструктурированной прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ). Исходные высокодисперсные наноразмерные порошки ИАГ готовили золь-гель методом из водорастворимых солей нитратов иттрия и алюминия с использованием в качестве гелеобразователя поливинилового спирта. Данная разновидность золь-гель метода получения ультрадисперсных порошков позволяет при соблюдении высокой степени чистоты регулировать фазовый состав и размер частиц получаемого материала. Для этого метода характерны невысокие температуры и небольшие времена обжига, возможность управления стехиометрией, получение частиц размером меньше 100 нм.

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, золь-гель метод, нанопорошки, лазерная керамика.

Иттрий-алюминиевый гранат — $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ), активированный ионами лантаноидов или переходных металлов, является наиболее широко используемым материалом для изготовления активных элементов твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов, работающих как в непрерывном, так и в импульсном режимах. Монокристаллы ИАГ имеют высокую механическую прочность, хорошую химическую стабильность, превосходные термические и оптические характеристики. Однако при проектировании 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, — ИАГ:Nd. Монокристаллы ИАГ, несмотря на значительное совершенствование технологий их выращивания (метод Чохральского и др.), имеют ряд недостатков, обусловленных неравномерным легированием (зональность кристаллических булей и др.). Это приводит к неоднородности оптических характеристик, тем больших, чем больше размеры оптических элементов.

Одно из наиболее значимых достижений последних лет — создание лазерной керамики на основе ИАГ, по своим спектрально-генерационным характеристикам не уступающей монокристаллам, а по ряду параметров превосходящей их [1—3]. Лазерная керамика изготавливается из нанопорошков. В настоящее время наиболее разработано получение оксидной нанокерамики, пригодной для изготовления активных элементов твердотельных лазеров нового поколения. Такие лазеры могут стать основой для разработки мощных

лазеров импульсно-периодического действия для термоядерных электростанций.

Традиционная схема получения прозрачной керамики состоит из нескольких последовательных технологических стадий: синтез порошкообразного материала, компактирование (спекание, прессование). Важным моментом процесса изготовления является получение порошков с характеристиками, удовлетворяющими ряду требований, таких как ограничения по размеру (до нескольких сотен нанометров), сферическая форма частиц, монодисперсность, отсутствие жестких агломератов, однородность химического состава, высокая чистота по лимитирующим примесям.

В системе $Y_2O_3 - Al_2O_3$ образуются несколько соединений: стабильные гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), кристаллизующийся в кубической сингонии и моноклинный $Y_4Al_2O_9$ (YAM). При этом, для данной системы характерно наличие метастабильного алюмината иттрия $YAlO_3$ (YAP), который кристаллизуется в ромбической сингонии.

Получение порошков YAG. Сложности синтеза монофазного ИАГ обусловили пристальный интерес к получению порошков алюмоиттриевого граната, в том числе с нано- и субмикро- размерами частиц. Для этого использованы практически все методы мягкой химии: твердофазный синтез, СВС, криохимический, механохимический, распылительный гидролиз и соосаждение из растворов, золь-гель технология.

Одним из наиболее перспективных методов получения наноразмерных порошков является золь-гель метод. Существует множество разновидностей и модификаций данного метода. [4]

В настоящей работе предлагается специфический вариант золь-гель технологии. Принципиальная сущность данного метода заключается в получении

геля высокомолекулярного полимера с распределенным в нем гомогенным истинным раствором одного или нескольких оксидных компонентов. Высушенный ксерогель прокаливается при температурах от 600 до 1300°C в зависимости от вида и характера оксида, превращаясь из пористой массы в сыпучий агломерированный порошок. Наличие в конечном материале углерода сводится к минимуму при использовании микроволновой сушки. Пористость образовавшихся агрегатов

зависит от объемной доли высокомолекулярного полимера, чем его больше, тем меньше пористость агрегатов, они крупнее, и труднее разрушаются от механического воздействия.[5].

Реализация такого варианта золь-гель метода обеспечивает получение монодисперсных порошков оксидов металлов простого или сложного состава с агрегатами размером порядка 1 мкм и намного меньше (наночастицы) (Рис.1).

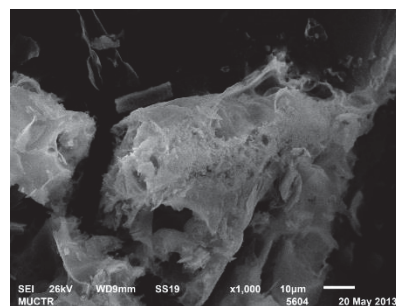
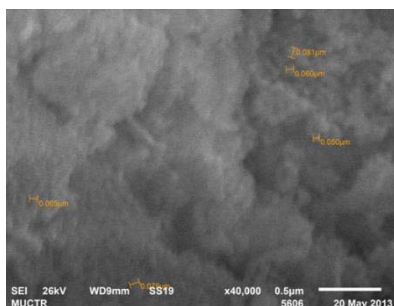


Рис. 1. Микроструктура порошка ИАГ после синтеза при 900°C

Данные микроструктурного анализа показали, что при температуре прокаливания ксерогеля, полученного из водорастворимых солей нитратов иттрия и алюминия с использованием в качестве гелеобразователя поливинилового спирта при 900°C синтезируется порошок иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) с размерами частиц порядка 10 мкм (Рис. 1). Частицы образуются в виде тонких пленок, представляющих собой агрегаты из частиц размером 100 нм, которые при дальнейшем помоле в шаровой мельнице и просеивании получают в виде маленьких сферических зерен и тем самым соответствуют вышеуказанным требованиям для порошков.

показали, что синтезируется порошок ИАГ с повторением ячеистой структуры каркаса технологической связки из поливинилового спирта (ПВС) (Рис.2). Структурные «перемычки» состоят из мелких наноструктурированных кристаллитов ИАГ стехиометрического состава. Анализ выявил отсутствие монофракционности порошка по размерам. Частицы образуются в виде тонких, очень хрупких чешуек, которые легко разрушаются при перемешивании в шаровой мельнице. Размеры частиц варьируются от 100 нм до 1,5 мкм (Рис. 2). Отсутствие монофракционности происходит ввиду того, что при данной температуре синтеза происходит частичное припекание и образование агломератов.

Данные микроструктурного анализа того же порошка, прокаленного при температуре 1300°C

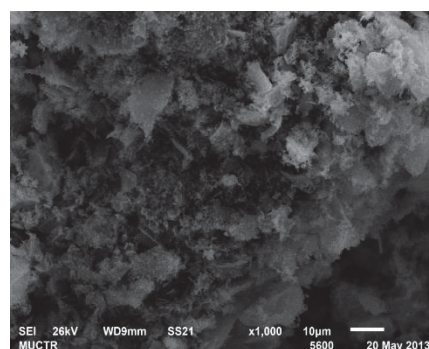
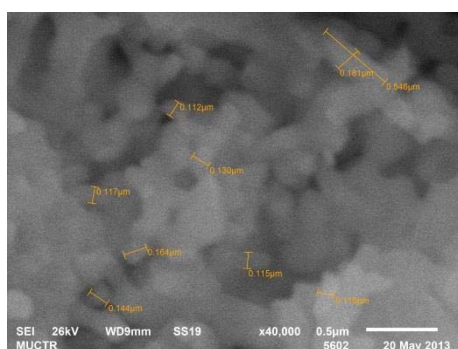


Рис.2. Микроструктура порошка ИАГ после синтеза при 1300°C

Данные РФА (рис 3.1) показали, что при температуре прокаливания ксерогеля в 900°C синтезируется практически рентгеноаморфный порошок ИАГ, что свидетельствует о малом размере образующихся частиц и дефектности кристаллической решетки. В то же время РФА этого же порошка прокаленного при 1300°C (рис 3.2) свидетельствует о достаточно полном протекании синтеза (довольно узкие пики, соответствующие $Y_3Al_5O_{12}$, других фаз не наблюдается.

Данный метод получения ультрадисперсных порошков позволяет регулировать фазовый состав и размер частиц получаемого материала путем изменения параметров синтеза. С помощью этого метода также возможно введение необходимых добавок, в частности, редкоземельных оксидов, позволяющих данному материалу приобрести люминесцентные свойства, необходимые для лазерной генерации.

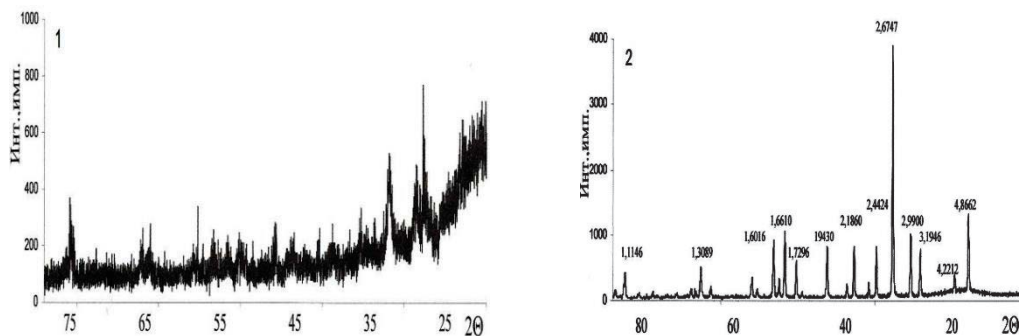


Рис.3. Рентгенограммы порошка ИАГ: 1- после синтеза при 900°C, 2- после синтеза при 1300°C

Формирование наноструктуры в материале, который получают методами порошковой технологии, возможно только в случае применения ультрадисперсных (нано) порошков, как центров зародышеобразования.

В заключение, отметим, что керамическая технология делает возможным получение материалов

на основе ИАГ, с возможностью использовать их в оптической электронике и лазерной технике. Использование химических методов синтеза ультрадисперсных порошков золь – гель методом обеспечивает получение материалов с заданными свойствами. Работа выполнена в рамках гранта РФФ 14-19-00522.

Аксенов Денис Игоревич аспирант. кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Жариков Евгений Васильевич д.т.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Файков Павел Петрович к.т.н., ассистент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Ikesue A., Yoshida K. Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics // J. Mater. Sci. - 1999. - Vol. 34. - P. 1189-1195.
2. Lu J., Ueda K., Yagi H. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystalline ceramics — a new generation of solid state laser and optical materials // J. Alloys Comp. - 2002. - Vol. 341. - P. 220-225.
3. Федоров П. П., Маслов В. А., Усачев В. А., Кононенко Н. Э. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоитриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Приборостроение». 2012. С. 28-34.
4. Баранова Г. В., Гринберг Е. Е., Жариков Е. В. Гибридный золь-гель метод получения наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната для лазерной керамики // Стекло и керамика – 2009. – № 9. – С. 25 – 28.
5. Е.С. Лукин «Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой». Часть 3. «Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах» // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996 – №7 – с. 2-7.

*Aksenov Denis Igorevich, Zharikov Evgeniy Vasilyevich, Faykov Pavel Petrovich**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: nexten1990@mail.ru

FABRICATION OF YTTRIUM ALUMINUM GARNET NANOPOWDER AS A BASIS OF TRANSPARENT CERAMICS FOR LASER TECHNIQUE

Abstract

The paper discusses the preparation of nanostructured transparent ceramics based on yttrium-aluminum garnet (YAG). Initial superfine - YAG nanopowders were prepared by sol-gel method from water-soluble salts of nitrates of yttrium and aluminum, using a polyvinyl alcohol as a gelling agent. This type of sol-gel method of preparation of ultrafine powders allows to adjust the phase composition and particle size of the resulting material maintaining a high degree of purity. This method is characterized by low temperatures and short calcination times, the ability to control the stoichiometry, and particle size of less than 100 nm.

Key words: yttrium aluminum garnet, sol-gel method, nanopowders, laser ceramics.