

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОРОШКИ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА
КАК ПРЕКУРСОРЫ ЛЮМИНОФОРОВ И
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД**

¹Гомельский государственный технический университет им.П.О.Сухого, проспект
Октября, 48, 246746 Гомель, Беларусь, podd@gstu.gomel.by

²Институт физики им Б.И.Степанова НАНБ, проспект Независимости, 68,
220072 Минск, Беларусь

Поликристаллические материалы на основе гранатов перспективны в качестве активных лазерных сред, в том числе для квантовых генераторов фемтосекундного диапазона, а также для формирования эффективных люминофоров, преобразующих излучение голубых светоизлучающих диодов в белый свет со спектром, близким к солнечному [1,2]. Методы получения ультрадисперсных порошков со структурой граната базируются на реакциях соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия с последующим прокаливанием осадков; применяются также варианты прогрессивного золь-гель процесса [3].

Целью настоящей работы является поиск новых способов синтеза ультрадисперсных оксидных соединений со структурой граната и изучение влияния технологических режимов на их структурные, физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики.

Варианты формирования порошков иттрий-алюминиевого граната приведены в таблице.

Таблица – Способы получения порошкообразных прекурсоров ИАГ

Способ порошка синтеза	Исходные реагенты	Термо-обработка, °С	$D_{ср}$, мкм $S_{уд}$, м ² /г	Примечания
Прямой синтез из оксидов	Y_2O_3, Al_2O_3	1500-1600	10-30 0,2-0,5	Большой разброс частиц по размерам
Осаждение в среде аммиака	$Y(NO_3)_3,$ $Al(NO_3)_3,$ NH_4OH	1000	3,2 8,3	Хорошо сформированные частицы
Осаждение в среде ГМТА	$Y(NO_3)_3,$ $Al(NO_3)_3,$ $(CH_3)_6N_4$	1000	5,4 5,28	Сильная агломерация
Термо-химический синтез	$Y(NO_3)_3,$ $Al(NO_3)_3,$	1200	9,9	Присутствие других фаз

В результате исследований по разработке метода низкотемпературного синтеза порошков ИАГ предложен процесс соосаждения гидратированных оксидных прекурсоров-предшественников химического соединения $Y_3Al_5O_{12}$, легированного церием для создания наноструктурированных порошков нового поколения, основанный на взаимодействии

растворов азотнокислых солей со щелочными осадителями. В качестве таких осадителей применяли растворы аммиака NH_4OH (pH = 12), гексаметилентетрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (pH = 10,5), и этилендиамина (1,2-диаминоэтана) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. (pH = 11,5). Схема получения порошков ИАГ путем соосаждения гидроксидов иттрия, алюминия и церия включает в себя приготовление 1М растворов нитратов иттрия и алюминия, их смешивание с нитратом церия и добавление смеси при перемешивании в раствор осадителя. После отмывания осадка от излишков осадителя и нитрат-ионов, следует сушка осадка и термообработка при температуре 1000 – 1300°C на воздухе в муфельной печи в течение 2х часов (рисунок 1). Особенностью данной схемы является осаждение гидроксидов из концентрированных, горячих растворов соответствующих азотнокислых солей. В качестве источника ионов кремния применяли введение в систему тетраэтоксисилана (ТЭОС).

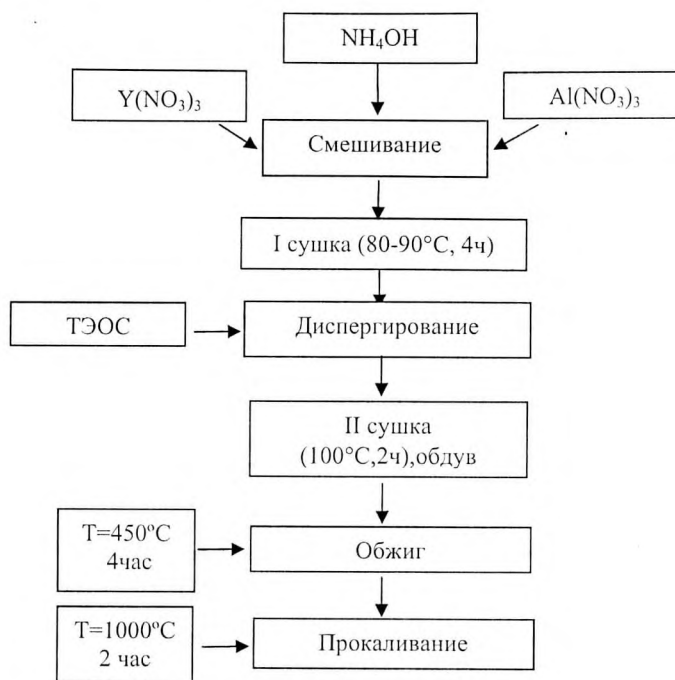


Рисунок 1 – Схема синтеза порошкообразных образцов ИАГ

Исследование особенностей структуры и фазового состава синтезированных порошков были проведены методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-7.

По данным РФА установлено, что основной фазой порошка, полученного осаждением в аммиаке с последующей термообработкой при 1000 – 1300°C, является кристаллический гранат химического состава $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, в то же время для осадка, полученного путем взаимодействия

солей иттрия и алюминия с гексаметилентетрамином (ГМТА) отмечается формирование более рыхлого, близкого к аморфному порошка.

Рентгенограммы порошков, полученных методом осаждения в растворе аммиака и ГМТА, приведены на рисунках 2 и 3.

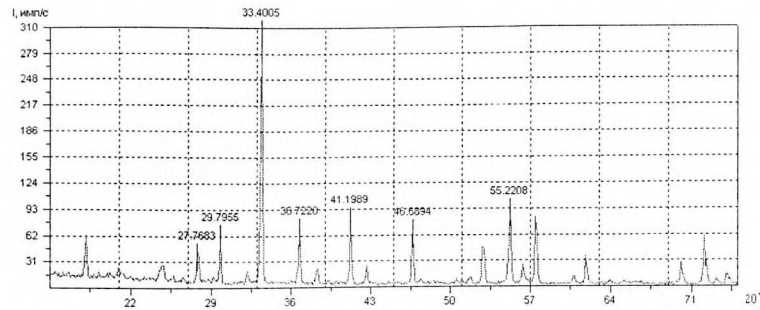


Рисунок 2 - Дифрактограмма ИАГ, полученного методом осаждения в растворе NH_4OH с последующим прокаливанием при 1000°C

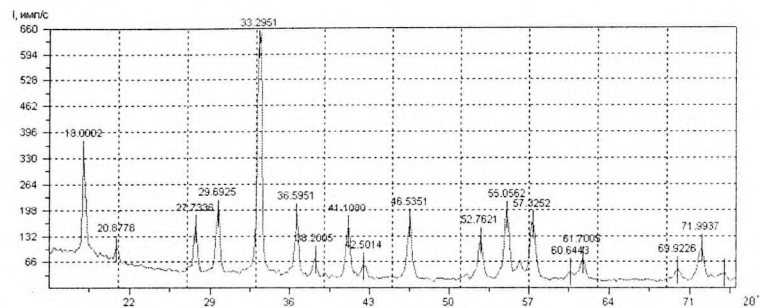


Рисунок 3 - Дифрактограмма ИАГ, полученного методом осаждения в растворе ГМТА с последующим прокаливанием при 1000°C

Керамические образцы для исследований готовились путем одноосного прессования на прессе силой 6Т. Из анализа АСМ-изображения (NT-206) можно сделать заключение, что размер зерна в керамике оставляет от 5 до 10мкм, структура является плотноупакованной, а форма зерна приближается к квазисферической. Плотность керамического материала составляет приблизительно 96% от теоретической плотности $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Рентгенофазовый анализ прессованного и прокаленного при $T = 1450^\circ\text{C}$ материала показал, что основной фазой поликристаллической керамики является гранат кубической модификации химического состава $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Спектрально-оптические исследования церийсодержащих керамических образцов, сформированных путем жидкофазного спекания [4] проводили при возбуждении

люминесценции светом ртутной лампы с фильтром, вырезающим область длин волн от 300 до 500 нм с центром на 450 нм.

Из рассмотрения рисунка 4 можно сделать заключение, что порошки на основе Ce:YAG, синтезированные с использованием стехиометрической смеси оксидов иттрия и алюминия, а также легирующих добавок состава SiO₂-Ce, Mn, Li люминесцируют в диапазоне 470-700нм, причем наибольшей интенсивностью люминесценции обладают образцы с примесями кремния и церия.

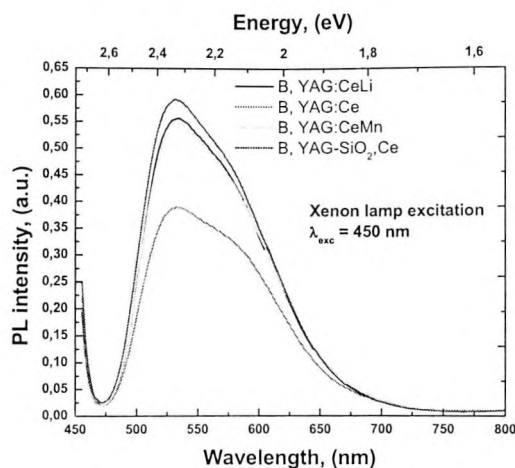


Рисунок 4 – Спектры люминесценции порошкообразных образцов в зависимости от состава легирующей добавки.

Представлены результаты разработки новых способов синтеза ультрадисперсных оксидных порошков - соединений со структурой граната, легированных ионами РЗЭ, которые могут применяться в качестве предшественников (прекурсоров) поликристаллических лазерных сред и люминофоров нового поколения. Изучено влияние технологических режимов на их фазовые, физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики. Показано, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладают образцы с примесями кремния и церия.

Литература

1. Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б., Комаров А.А., Шемет В.В. Нанопорошки оксида иттрия и алюмоиттриевого граната и лазерные керамики на их основе. // Нанотехника: Инженерный журнал – 2006.-№3.-С.62-69
2. Akio Ikesue. Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers // Optical Materials.-2002.-Vol.19.-P.183-187.
3. Sun Z, Yuan D., Li H. et al. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol-gel method // J. Alloys and Compounds. – 2004. – Vol.379. – P.L1-L3.
4. Подденежный Е.Н., Гришкова Е.И., Бойко А.А., Артамонов В.В., Жуковец С. Г., Кудина Е. Ф., Тюрина С.И.. Проблемы жидкофазного спекания тугоплавких керамических материалов // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. - 2007.-№1. - С.5-11