

УДК 544.319 ; 546.64 ; 666.32/.36

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ИТТРИЯ МЕТОДОМ САМОРАПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА© 2011 г. С.С. Балабанов¹, Е.М. Гавришук¹, В.В. Дроботенко¹, Д.А. Пермин²¹ Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород² Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

balabanov@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 19.10.2010

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из ацетатонитратов иттрия и неодима синтезированы наноразмерные порошки Y_2O_3 и $Nd:Y_2O_3$. Проведён термодинамический анализ процесса; показано, что указанный синтез целесообразно проводить при небольшом избытке окислителя. Морфология порошков охарактеризована с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. Проведено сравнение люминесцентных характеристик и примесного состава порошков с литературными данными, представленными для лазерных керамик.

Ключевые слова: лазерная керамика, оксид иттрия, нанопорошки, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Введение

Керамика на основе оксида иттрия обладает высокой химической стойкостью, имеет низкий коэффициент теплового расширения и высокую прозрачность в ИК-диапазоне длин волн. Использование Y_2O_3 в качестве лазерного материала в значительной степени ограничено в связи с трудностями выращивания качественного монокристалла из-за высокой температуры плавления 2430°C , а также полиморфного перехода при 2277°C . Интенсивно развиваемый в последнее время керамический подход к получению беспористых низкодефектных материалов открывает новые возможности для использования оксида иттрия в качестве активной лазерной среды.

Получение керамики лазерного качества предъявляет особые требования к порошку для спекания. Размер частиц такого порошка должен быть не более 100 нм, распределение по размерам близко к монодисперсному, не допускается присутствие жестких агломератов. Важным требованием к порошкам для спекания оптической керамики является также их высокая чистота. Синтез нанопорошка оксида иттрия возможен несколькими методами, осаждением из раствора были получены наилучшие результаты [1]. Однако очевидные недостатки этого метода – трудоемкость, большие объемы используемых растворителей и пр. – вынуждают искать более технологичные способы синтеза порошков.

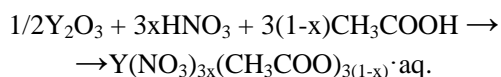
Одним из альтернативных методов получения нанопорошков для лазерной керамики является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Применительно к оксидным нанопорошкам он заключается в термическом инициировании реакции в смеси нитратов металлов (окислитель) с «топливом» (мочевина, триэтанолламин, глицин и пр.), в результате чего она воспламеняется, образуя твердую пену, состоящую из наноразмерных частиц [2, 3]. Преимущество этого метода состоит в отсутствии ряда «традиционных» стадий (фильтрование осадков, отмывка, осушка и пр.), что значительно упрощает технологический процесс и снижает вероятность загрязнения порошка за счёт сокращения числа технологических стадий и снижения объемов используемых растворителей. Это особенно важно при создании лазерной керамики, стойкой к мощному ИК-излучению, к которой предъявляются особые требования по примесному составу.

В методиках СВС, описанных в литературе, как правило, отсутствуют зависимости характеристик порошков от исходного состава смеси, а используемые органические соединения сложно очистить. По совокупности свойств (низкая токсичность, доступность, легкость очистки от металлических примесей и пр.) наиболее подходящим соединением для использования в качестве топлива является уксусная кислота, поэтому представляется целесообразным проведение исследования СВС оксида иттрия с использованием именно этого соединения. Цель дан-

ной работы – развитие методики синтеза особо чистых слабоагломерированных нанопорошков оксида иттрия, в том числе легированных неодимом, и исследование их свойств в зависимости от состава исходной смеси.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ были использованы оксид иттрия (99.999%), азотная кислота («ОСЧ 18-4»), уксусная кислота («х. ч.», дополнительно очищенная перегонкой с дефлегматором) и гексагидрат нитрата неодима (99.9%). Для проведения СВС навеску оксида иттрия растворяли в смеси уксусной и азотной кислот до полного растворения. Наиболее вероятным продуктом этой реакции являются ацетатонитратные комплексы:



В случае получения легированных порошков часть оксида иттрия заменяли нитратом неодима. Раствор выпаривали при температуре ~110°C, в результате чего получали ацетатонитрат иттрия в виде белой кристаллической массы. Полученные образцы разделяли на порции ~2 г и в кварцевом тигле помещали в печь, предварительно нагретую до 700°C, где происходило воспламенение ацетатонитрата иттрия. После окончания горения получалась твердая пена, состоящая из наноразмерных частиц оксида иттрия. Для полного окисления органических продуктов оксид иттрия выдерживался в печи еще в течение 10 мин.

Выбор области составов $Y(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1-x)} \cdot aq$, пригодных для СВС оксида иттрия, был сделан на основании термодинамического расчета адиабатической температуры и равновесных продуктов горения. Исследование термодинамических характеристик процесса выполнено на программном обеспечении ИВТАНТЕРМО 3.0.

Ацетатонитраты, а также порошки, полученные из них, были проанализированы на дифференциальном сканирующем калориметре *Netsch DSC 204 F1* (Германия). Измерения проводились на образцах массой порядка 30 мг в алюминиевых тиглях в потоке аргона 60 мл/мин и скорости нагрева 10 К/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили по точкам в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом 0.05° на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Россия). Излучение CuK_α (1.5406 Å) с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Анализ дифракто-

грамм выполняли с помощью пакета программ *WinPlotR/FullProf 1.10*. Для определения размеров кристаллитов вычисляли инструментальное уширение линий по Si-эталоны. Расчет проводили по 5 линиям в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ - 45^\circ$.

Исследование морфологии порошков проводили методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. При подготовке порошков для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовали стандартные медные сетки с аморфной углеродной подложкой. Исследуемый порошок помещали в гептан. Суспензию, содержащую мелкодисперсные частицы, диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут с частотой 22 кГц. Несколько капель полученной суспензии переносили на предметную сетку, изображение структуры оксида иттрия получали на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения *JEM 2100* (Япония). Для оценки размеров частиц порошка сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) использовали микроскоп *Carl Zeiss Supra 50VP* (Германия). Образцы для исследования представляли собой компакты, полученные одноосным прессованием при давлении 200 Мпа.

Исследование примесного состава проводили методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС). Навеску порошка спрессовывали в таблетку диаметром 13 мм, для ее испарения использовали Nd:YAG-лазер. Регистрацию масс-спектров осуществляли фотографически.

Люминесцентные свойства полученных порошков исследовали при накачке диодным лазером на длине волны 820 нм. Излучение фокусировали линзой на дифракционную решётку и регистрировалось с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). В экспериментах использовали порошки $Y_{1.99}Nd_{0.01}O_3$ непосредственно после СВС, а также после отжига при 1100°C.

Результаты и их обсуждение

Термодинамический анализ

Исходной информацией для расчета адиабатического процесса является состав смеси и стандартные энтальпии образования реагентов. Значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ ацетатонитратов иттрия можно рассчитать исходя из справочных данных по ацетату и нитрату иттрия, однако достоверных сведений по термодинамическим функциям ацетата иттрия в кристаллическом состоянии в литературе найдено не было. Поэтому для корректного определения стандартных энтальпий

образования ацетатонитратных комплексов нами был проведён расчёт с применением метода валентных состояний атомов в химическом соединении (МВС). Суть метода сводится к расчёту энтальпий образования соединений исходя из энергетических валентно-орбитальных характеристик их функциональных групп, а именно сродства к электрону и потенциала ионизации [4]. На основе рассчитанных энтальпий образования ацетатонитратов была произведена оценка адиабатической температуры СВС (T_{ad}) и количества вещества (n) газообразных продуктов синтеза.

Графически полученные зависимости отображены на рис. 1. Максимум температур соответствует области стехиометрического соотношения окислителя и восстановителя ($x = 0.61$). В литературе сформулировано эмпирическое правило, согласно которому для самораспространения процесса необходимо, чтобы адиабатическая температура была выше 1800 К [5]. Как видно из рисунка, этому условию удовлетворяет диапазон концентраций $x = 0.55–0.65$. Однако при недостатке окислителя ($x < 0.61$) возрастает вероятность загрязнения продукта синтеза углеродом. Поэтому для реализации СВС целесообразно использовать составы $Y(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1-x)} \cdot aq$, в которых x принимает значения от 0.61 до 0.65.

Проведение синтеза в интервалах $x = 0.50–0.55$ и $0.65–0.70$ требует дополнительного нагрева образцов для поддержания горения ацетатонитратов иттрия.

Несмотря на то, что суммарное количество вещества газов имеет локальный минимум (рис. 1), за счет более высокой температуры объём газообразных продуктов максимален в области стехиометрического состава окислителя и восстановителя, и вид зависимости объёма газообразных продуктов синтеза от состава исходной смеси аналогичен графику адиабатической температуры.

Температурные особенности деструкции ацетатонитратов иттрия

ДСК-кривая ацетатонитрата иттрия состава $Y(NO_3)_{1.8}(CH_3COO)_{1.2} \cdot aq$ представлена на рис. 2. Четыре эндотермических пика до температуры 175°C связаны с частичной дегидратацией, следующий пик при температуре 205°C, вероятно, вызван плавлением ацетатонитрата иттрия. Потеря массы при температурах свыше 175°C обусловлена как продолжающейся дегидратацией образца, так и началом разложения нитратных групп до оксида азота и кислорода. Экзотермический пик при тем-

пературе 310°C отражает начало взаимодействия выделяющегося окислителя с ацетатными группами, однако реакция СВС начинается только при 380°C и связана с разложением ацетатных групп до ацетона и взаимодействием последнего с продуктами распада нитратных групп. В связи с тем, что разложение нитратных групп происходит раньше ацетатных, максимум температур СВС должен смещаться в область составов, обогащенных окислителем.

Полученный в ходе СВС порошок также был проанализирован ТГ/ДСК до температуры 1200°C. При этом не было обнаружено каких-либо изменений массы или фазовых превращений, что свидетельствует о полном превращении комплекса в оксид иттрия с кубической кристаллической решёткой.

Формирование примесного состава порошков Y_2O_3

На основании литературных данных к лимитируемым примесям лазерной керамики ближнего ИК-диапазона можно отнести примеси переходных металлов и редкоземельные элементы. Первая группа, так называемые «красящие примеси» (Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Cu), имеют полосы поглощения в рабочей области спектра лазера и даже при небольшом содержании (на уровне 10^{-4} масс.%) могут сильно влиять на светопропускание материала. Второй группой лимитируемых примесей являются редкоземельные элементы (РЗЭ), которые имеют схожие энергетические уровни с активными ионами (Nd^{3+}), в связи с чем возможно уширение полос люминесценции вследствие переноса энергии на атомы примесных РЗЭ. Концентрация этих элементов также не должна превышать $\sim 10^{-4}–10^{-5}$ масс.% [6]. Так как в СВС используются соли органических кислот, высока вероятность загрязнения порошка углеродом. Его содержание на уровне $10^{-2}–10^{-3}$ масс.% при спекании приводит к формированию карбидных фаз, не растворимых в матрице оксида, в результате чего керамика теряет прозрачность как за счёт поглощения, так и рассеяния на посторонних включениях [7].

С помощью лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) нами был проведен анализ на содержание примесей СВС порошков $Nd:Y_2O_3$. Полученные результаты в сравнении с примесным составом лазерной керамики $Nd:YAG$ (производство *Raytheon*, США) приведены в табл. 1. Жирным шрифтом отмечены примеси, содержание которых выше, чем в лазерной керамике YAG.

Таблица 1

Примесный состав нанопорошков Y_2O_3 , полученных методом СВС, в сравнении с литературными данными для керамики Nd:YAG (в скобках указан предел обнаружения), масс.%·10⁴

Примесь	Керамика Nd:YAG	СВС порошок Y_2O_3
Na	25	6.4 (0.04)
Mg	25	1.0 (0.05)
Si	300	98 (0.06)
P	0.35	4.4 (0.08)
S	2.5	20 (0.08)
K	20	2.8 (0.1)
Ca	15	11 (0.1)
Ti	1.3	3.0 (0.12)
Cr	6.5	< 0.12 (0.12)
Mn	0.53	< 0.11 (0.11)
Fe	15	2.8 (0.13)
Co	0.33	< 0.13 (0.13)
Ni	1.5	< 0.19 (0.19)
Zn	<0.5	2.4 (0.33)
As	<0.1	< 0.21 (0.21)

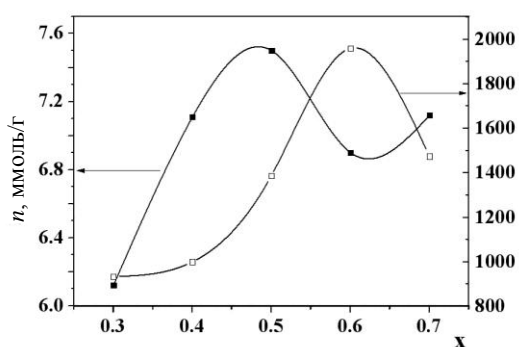


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры ($T_{ад}$) и количества вещества газообразных продуктов (n) СВС оксида иттрия от состава ацетатонитратов $Y(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1-x)} \cdot aq$

Из таблицы видно, что полученный в ходе СВС оксид иттрия по примесному составу удовлетворяет требованиям, предъявляемым к лазерным материалам. Значительное содержание кремния, очевидно, связано с тем, что синтез порошков проводится в кварцевой посуде, использование которой определяется ее стойкостью к резким перепадам температуры и сравнительно высокой химической инертностью. Превышение содержания таких примесей как фосфор, сера, титан и цинк не должно в заметной степени сказаться на свойствах керамики Nd:Y₂O₃.

Исследование морфологии оксида иттрия, полученного при СВС

Для исследования зависимости морфологии порошков от состава исходных ацетатонитратов

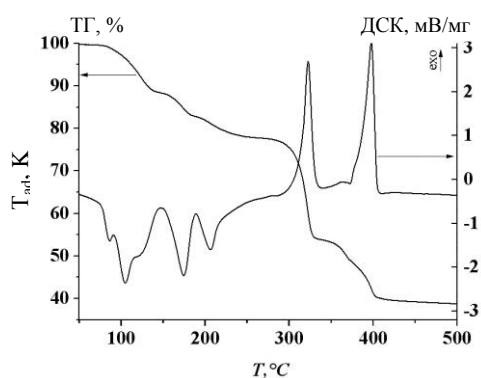


Рис. 2. Результаты ТГ/ДСК-анализа ацетатонитрата иттрия состава $Y(NO_3)_{1.8}(CH_3COO)_{1.2} \cdot aq$

был выбран стехиометрический состав ($x = 0.61$), соответствующий полному окислению ацетатных групп до воды, углекислого газа и азота, а также составы, обогащенные окислителем ($x = 0.65$ и $x = 0.70$).

Рентгенофазовый анализ (рис. 3) показал, что порошок полностью является кубической модификацией оксида иттрия: пр. гр. Ia $\bar{3}$ с параметром $a = 10.604(5)$ Å. По инструментальному уширению линий на рентгенограмме был определён средний размер кристаллита порошка, полученного из ацетатонитрата иттрия состава $Y(NO_3)_{1.95}(CH_3COO)_{1.05} \cdot aq$ ($x = 0.65$), составивший 20.0 ± 2.0 нм. Погрешность определения размеров вызвана анизотропией формы кристаллитов.

На фотографиях с электронного микроскопа (рис. 4) видны частицы размером около 50 нм,

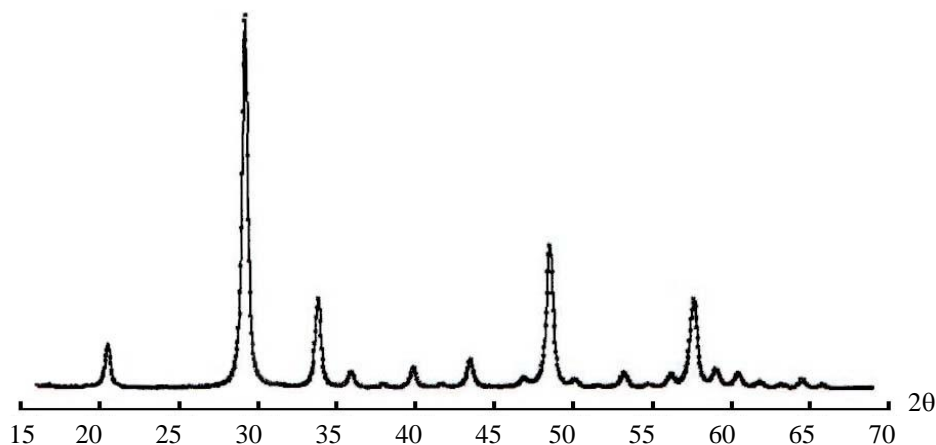


Рис. 3. Рентгенограмма порошка оксида иттрия, полученного методом СВС из ацетонитрата состава $Y(NO_3)_{1.95}(CH_3COO)_{1.05} \cdot aq$

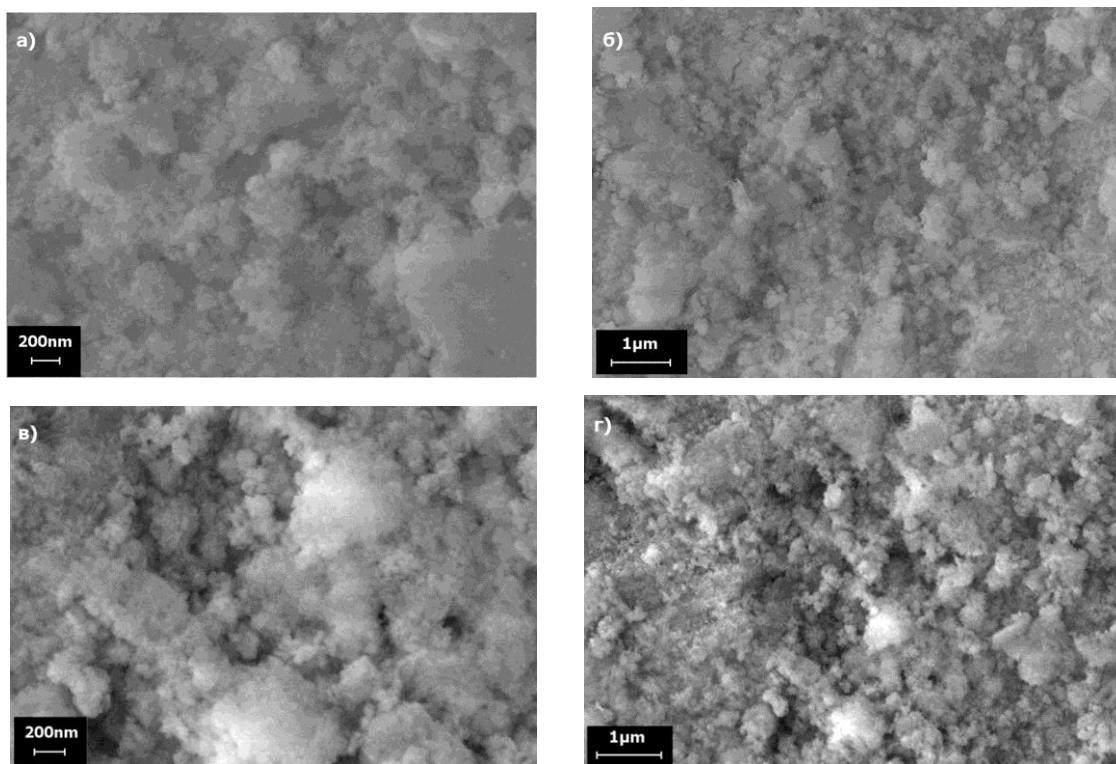


Рис. 4. Электронные снимки порошков оксида иттрия (порошки получены из ацетонитратов иттрия с $x = 0.61$ – а, б; $x = 0.65$ – в, г)

объединенные в агломераты размером до 5 мкм. В оптическом микроскопе видны образования до 20 мкм.

Согласно данным, полученным с помощью ПЭМ, порошок представляет собой пластинчатые частицы различной формы. На рис. 5 приведены фрагменты монокристаллических и поликристаллических частиц.

На рис. 6 приведены снимки высокого разрешения поликристаллических частиц. На снимках отчетливо видны следы атомных плоскостей в хаотически ориентированных нанокри-

сталлитах, что свидетельствует о достаточно высокой кристалличности. Размер зерен составляет 10–20 нм.

Люминесцентные характеристики порошков $Nd:Y_2O_3$, полученных СВС из ацетонитратов металлов

Зависимость времени затухания люминесценции от состава исходных соединений приведена в табл. 2. Видно, что до отжига максимальное значение времени затухания характерно для порошков, полученных из аце-

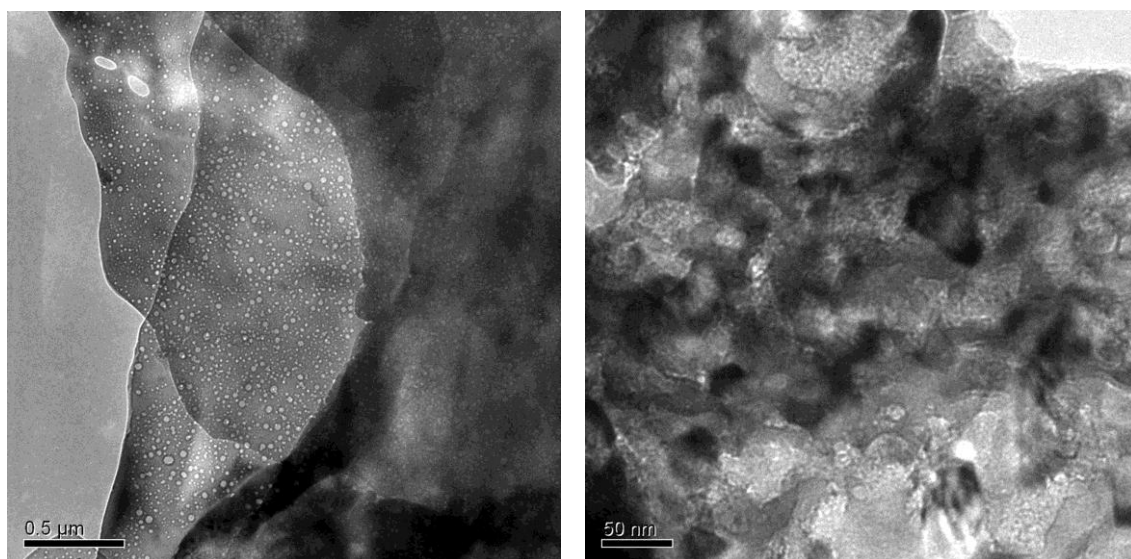
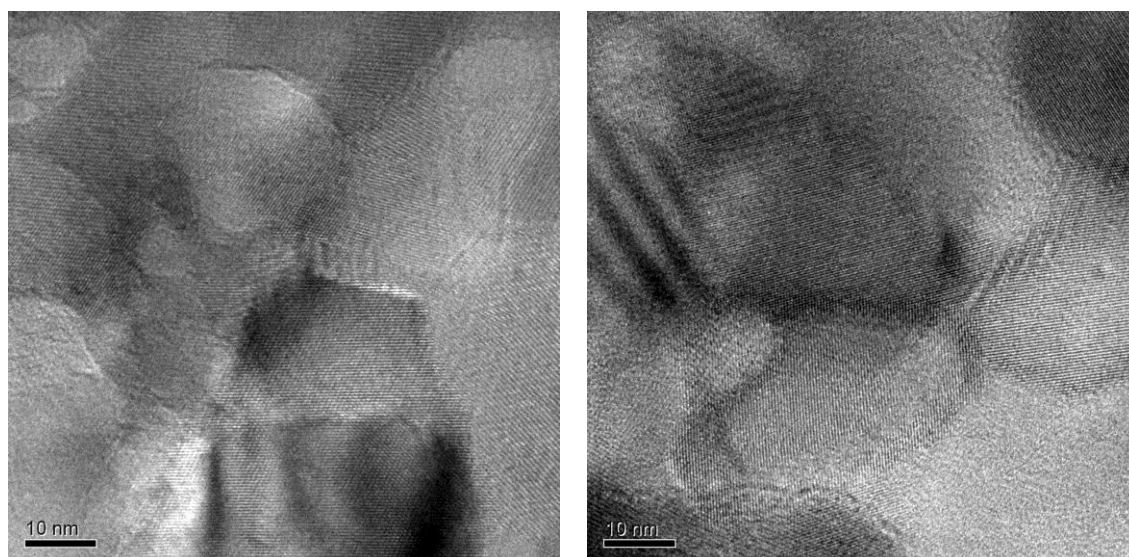
Рис. 5. Светлопольное изображение монокристаллической (слева) и поликристаллической (справа) пластины Y_2O_3 Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения наночастиц Y_2O_3

Таблица 2

Времена затухания люминесценции порошков $Y_{1,99}Nd_{0,01}O_3$ в зависимости от состава ацетатонитратов иттрия $Y(NO_3)_3x(CH_3COO)_{3(1-x)}$

Состав исходных соединений	Среднее время затухания люминесценции, мкс ($\lambda = 1076$ нм)	
	Непрокаленные образцы	Образцы, прокаленные при $1100^\circ C$
$x = 0.50$	125.3	242.7
$x = 0.61$	171.0	260.5
$x = 0.65$	208.3	267.0
$x = 0.70$	157.3	264.3

татонитратов с $x = 0.65$. Это можно объяснить тем, что в результате частичной потери нитратных групп до начала СВС, максимум температур синтеза смещается в область небольшого избытка окислителя относительно стехиометрического состава ацетатонитратов

(рис. 1). В результате этого образец состава $x = 0.65$ имеет более упорядоченную структуру, а также пониженное содержание примеси углерода, что связано с более полным превращением реагентов. После высокотемпературного отжига в результате кристаллизации

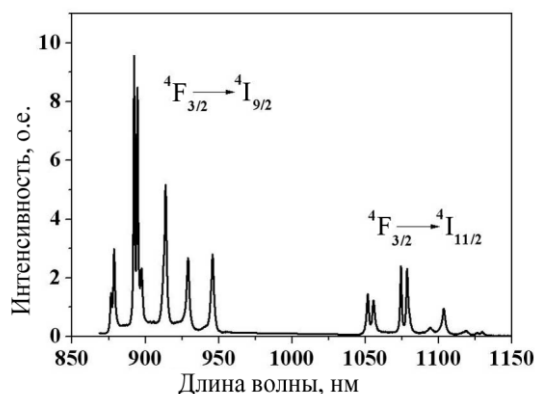


Рис. 7. Спектр люминесценции порошка 0.5% Nd:Y₂O₃ при накачке на длине волны $\lambda = 0.82$ мкм (без поправки на чувствительность ФЭУ)

и выгорания остаточного углерода для составов x от 0.61 до 0.7 происходит выравнивание времени затухания, которое составляет примерно 265 мкс, что хорошо согласуется с литературными данными по времени затухания люминесценции в лазерной керамике Nd:Y₂O₃ [8], в то время как для $x = 0.5$, видимо, содержание углерода остается на достаточно высоком уровне, что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции.

Спектр люминесценции порошка 0.5 ат.% Nd:Y₂O₃, полученного из ацетатонитрата с $x = 0.65$, приведён на рис. 7. Положение и интенсивность линий в спектре люминесценции порошка 0.5 ат.% Nd:Y₂O₃ хорошо согласуются с литературными данными [8].

Заключение

Проведён термодинамический анализ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза оксида иттрия из его ацетатонитратов

различного состава. Показано, что СВС целесообразно проводить при $x = 0.61$ или небольшом избытке окислителя. Методом СВС получены наноразмерные порошки оксида иттрия. Средний размер кристаллитов, согласно РФА и ПЭМ, составляет ~ 10 – 20 нм. В порошке имеются агломераты размером до 5 мкм, а также монокристаллические образования. По степени чистоты и люминесцентным характеристикам полученные порошки удовлетворяют требованиям, предъявляемым к лазерным керамическим материалам.

Список литературы

1. Kopylov Y.L. et al. Nd:Y₂O₃ nanopowders for laser ceramics // *Optical Materials*. 2007. V. 29. P. 1236–1239.
2. Chavan S.V. Combustion synthesis of nanocrystalline yttria: Tailoring of powder properties // *Materials Science and Engineering*. B. 2006. V. 132. P. 266–271.
3. Mangalaraja R.V. Combustion synthesis of Y₂O₃ and Yb–Y₂O₃: Part I. Nanopowders and their characterization // *J. of materials processing technology*. 2008. V. 208. P. 415–422.
4. Фукин К.К., Кутьин А.М., Фролов И.А. Модельное описание реакции синтеза триметилгаллия // *ЖОХ*. 1977. Т. 47. № 11. С. 2410–2415.
5. Gachon J. Advanced materials for high temperature applications. New ways of elaboration // *Pure & Appl. Chem*. 1994. V. 66. № 9. P. 1823–1830.
6. Путилин Ю.М., Белякова Ю.А., Голенко В.П. и др. Синтез минералов. М.: Недра, 1987. Т. 2. 206 с.
7. Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. Прозрачная керамика. М.: Энергия, 1980. 97 с.
8. Sato Y. et al. Spectroscopic properties of neodymium-doped Y₂O₃ ceramics // *Abstracts of Conf. «Advanced Solid-State Lasers»*. Seattle, January 28 2001. P. 417–421.

PREPARATION OF YTTRIUM OXIDE NANOPOWDERS BY SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

S.S. Balabanov, E.M. Gavrishchuk, V.V. Drobotenko, D.A. Permin

Y₂O₃ and Nd:Y₂O₃ nanopowders have been prepared from yttrium and neodymium acetate nitrates by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Thermodynamic analysis of the process has shown SHS to be expedient at a small surplus of an oxidant. The morphology of the powders has been investigated by scanning transmission electron microscopy and X-ray analysis. A comparison has been made of luminescent properties and the impurity composition of the powders with laser ceramics data published elsewhere.

Keywords: laser ceramics, yttrium oxide, nanopowders, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).