

Полимерно-солевой синтез нанопорошков Yb:YAG и исследование их структуры и люминесцентных свойств

© Д.В. Булыга¹, С.К. Евстропьев^{1,2,3}, Н.К. Кузьменко¹, Р.В. Садовничий³, Н.В. Никоноров¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

³ НПО „ГОИ им. С.И. Вавилова“,
192174 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: dmbulyga@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.02.2021 г.

В окончательной редакции 09.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Приведены экспериментальные результаты полимерно-солевого синтеза нанопорошков алюмоиттриевого граната, легированного иттербием, и исследований их кристаллической структуры и спектрально-люминесцентных свойств. Приведены данные ИК спектроскопии синтезированных материалов. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о формировании при 900–1100°C нанокристаллов алюмоиттриевого граната, легированного иттербием, имеющих размер 18–35 nm. Изучение спектров и кинетики затухания люминесценции показало, что свойства полученных нанокристаллов близки к характеристикам макроскопических материалов, синтезированных традиционными высокотемпературными методами.

Ключевые слова: Yb:YAG, люминесценция, ИК спектроскопия, спектр поглощения, поливинилпирролидон, ионы металлов.

DOI: 10.21883/OS.2021.08.51203.1892-21

Введение

Алюмоиттриевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$, легированный ионами Yb^{3+} (Yb:YAG), обладает высокими люминесцентными свойствами и в форме монокристаллов или керамических активных элементов используется в различных лазерных системах [1–7]. Высокодисперсные порошки Yb:YAG применяются для получения керамических лазерных сред [1,2,6,7]. Для получения этих порошков применяются как традиционные твердотельные [1,7], так и жидкостные [8,9] методы синтеза.

Использование жидкостных методов позволяет существенно снизить температуру синтеза порошков, состоящих из нанокристаллов Yb:YAG. При применении этих методов в состав исходных растворов обычно вводят специальные органические добавки.

Полимерно-солевой метод, основанный на использовании для синтеза растворов, содержащих соли металлов и растворимые органические полимеры, является простым и экономичным. В [10–12] этот метод применялся для синтеза алюмоиттриевого граната, активированного различными редкоземельными ионами.

Растворы поливинилпирролидона (ПВП) широко используются в жидкостных методах формирования люминесцентных наночастиц и композиционных оптических материалов, в состав которых входят ионы редкоземельных металлов [12–18].

Целью настоящей работы являлся полимерно-солевой синтез нанокристаллических порошков Yb:YAG и исследование их структуры и люминесцентных свойств.

Материалы и методы

В ходе работы были исследованы порошки Yb:YAG, полученные путем термообработки композитов, содержащих ПВП и соли алюминия, иттрия и иттербия. Для получения композитов водные растворы ПВП и солей подвергались сушке при температуре 70°C. В табл. 1 представлен химический состав исследованных материалов и значения температур синтеза порошков Yb:YAG.

ИК спектры поглощения порошков были получены при помощи фурье-спектрометра Bruker ALPHA.

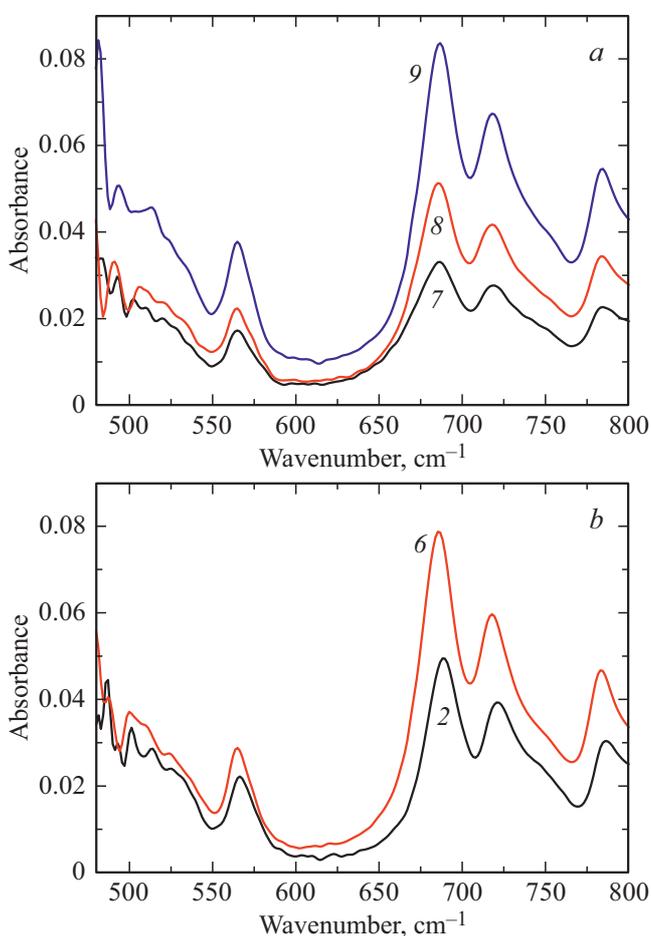
Рентгенофазовый анализ порошков проводился с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV. Расчет среднего размера кристаллов осуществлялся по формуле Шеррера.

Для регистрации эмиссионных спектров использовались монохроматор Acton-300 (Acton Research) и InGaAs-фотоприемник ID-44 (Acton Research). Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось при помощи полупроводникового лазера с длиной волны излучения 975 nm.

Для получения кривых затухания люминесценции фотоприемник был подключен к осциллографу Infinium HP54830 (Agilent Technologies), возбуждение фотолюминесценции осуществлялось с помощью полупроводникового лазера в импульсном режиме ($\tau = 80 \mu s$, $\lambda = 975 \text{ nm}$).

Таблица 1. Химический состав материалов и температуры синтеза

Номер образца	Химический состав материалов, mass.%							t_{synth} , °C
	Растворы					Порошки		
	Вода	Y(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃	Yb ₂ (SO ₄) ₃	PVP	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Yb	
1	91.92	1.56	2.01	0.02	4.49	99	1 (0.17 at.%)	900
2	91.92	1.56	2.01	0.02	4.49	99	1	1000
3	91.92	1.56	2.01	0.02	4.49	99	1	1100
4	96.24	1.63	2.11	0.02	–	99	1	1000
5	94.02	1.60	2.06	0.02	2.30	99	1	1000
6	89.89	1.53	1.97	0.02	6.59	99	1	1000
7	91.90	1.56	2.01	0.04	4.49	98	2 (0.34 at.%)	1000
8	91.89	1.56	2.01	0.05	4.49	97.1	2.9 (0.52 at.%)	1000
9	91.87	1.56	2.01	0.07	4.49	96.2	3.8 (0.69 at.%)	1000


Рис. 1. ИК спектры поглощения порошков 7, 8 и 9 (а); 2 и 6 (б).

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, а приведены ИК спектры поглощения порошков Yb:YAG с различным содержанием иттербия.

Видно, что в спектрах наблюдаются многочисленные полосы поглощения с максимумами 475, 487, 511, 566, 690, 722 и 787 cm^{-1} , характерные для кристаллов алюмоиттриевого граната [14,19,20]. Известно [21], что замещение редкоземельными ионами ионов иттрия в кристаллах граната может сопровождаться некоторыми изменениями в тетраэдрических AlO_4 и октаэдрических AlO_6 структурных элементах YAG. Данные ИК спектроскопии свидетельствуют о том, что изменение концентрации иттербия в синтезированных порошках не оказывает влияния на положение максимумов наиболее хорошо разрешенных на спектрах полос поглощения при 690, 722 и 787 cm^{-1} , соответствующих колебаниям химической связи Al–O в тетраэдрических элементах AlO_4 в структуре граната [19,20]. Положение пика поглощения при 566 cm^{-1} колебаний этой связи в октаэдрических структурных группах AlO_6 [20] также остается неизменным.

Исследования показали, что изменение содержания ПВП в исходных растворах также практически не влияет на форму ИК спектра в диапазоне 480–800 cm^{-1} (рис. 1, б). Температурный диапазон, в котором наблюдается разложение ПВП, составляет 300–500 °C [15,22], что существенно ниже температур, при которых происходит формирование нанокристаллов YAG при использовании жидкостных методов синтеза (900–1000 °C) [12,23]. Этим может объясняться наблюдаемое отсутствие влияния содержания ПВП в исходных растворах на форму ИК спектра полученных порошков.

На рис. 2, а–с приведены данные рентгенофазового анализа порошков, прошедших термообработку при различных температурах. На всех дифрактограммах видны пики кубических кристаллов алюмоиттриевого граната, соотношение интенсивности которых близко к стандартному (JCPDS 33-40). Дифрактограмма порошка 1, термообработанного при 900 °C, свидетельствует о его довольно высокой кристалличности и не содержит пиков каких-либо других кристаллических фаз, кроме граната. Отметим, что возможность получения кристаллов при

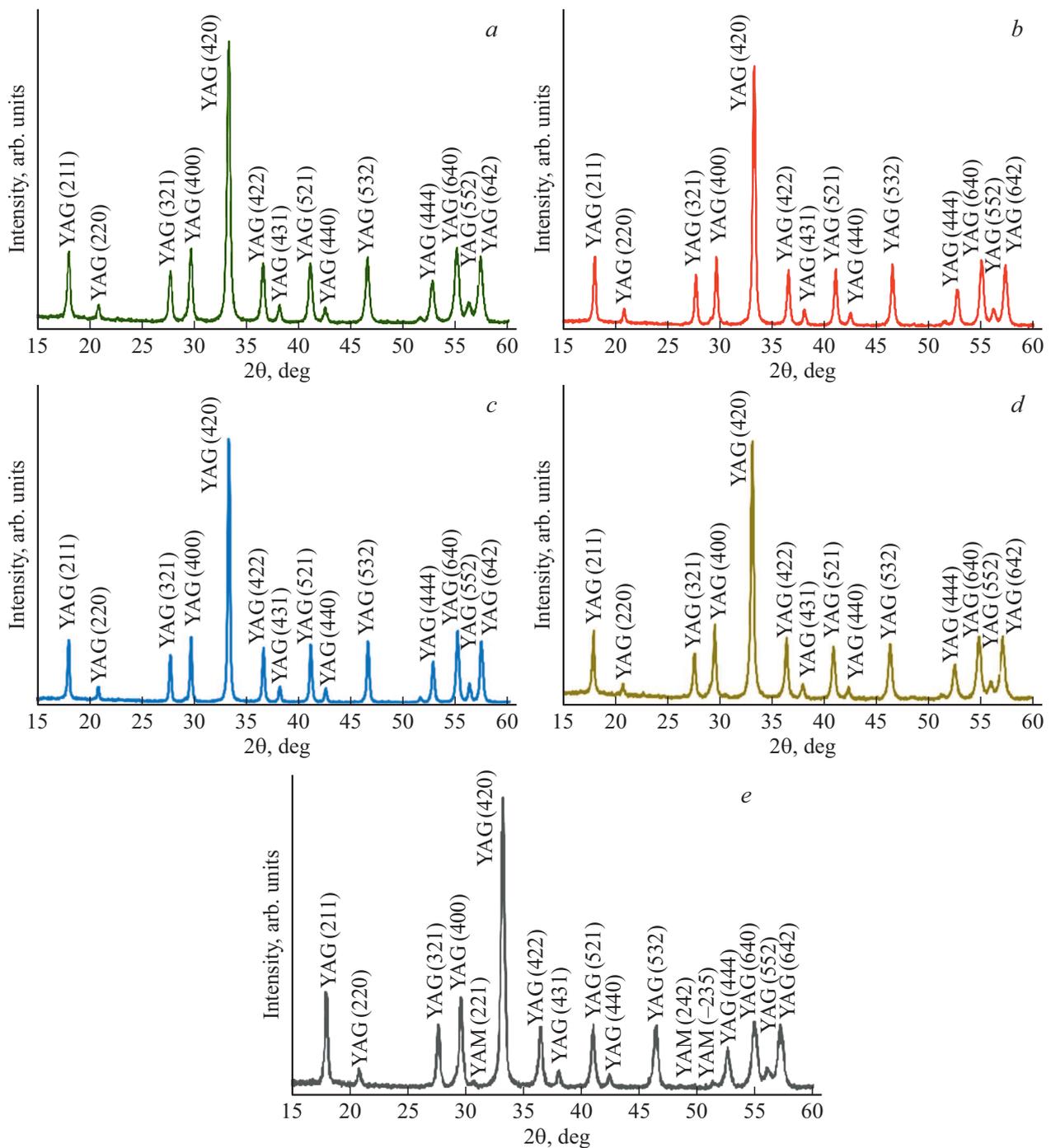


Рис. 2. Дифрактограммы порошков 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 7 (e).

относительно низких температурах (800–1100°C) при использовании различных жидкостных методов синтеза была показана ранее в [8,12,15,24]. При сопоставлении данных рис. 2, a–c видно также, что изменение температуры термообработки практически не влияет на вид дифрактограмм.

На дифрактограммах видны также небольшие по интенсивности пики моноклинных кристаллов $Y_4Al_2O_9$ (YAM) (JCPDS 78-2429). Формирование небольшого

количества этих кристаллов при синтезе граната из растворов, содержащих ПВП, было описано ранее в [15]. Можно отметить, что образование промежуточных алюмоиттриевых кристаллических фаз часто происходит при получении кристаллов YAG низкотемпературными методами (например, [12,25]).

Результаты анализа полученных дифрактограмм приведены в табл. 2. С ростом температуры термообработки наблюдается заметное увеличение среднего размера кри-

сталлов граната с 20 до 35 nm. Сопоставление размеров кристаллов YAG, полученных из растворов, содержащих ПВП (образец 2) и не содержащих этого полимера (образец 4), показывает, что добавки ПВП в раствор способствуют получению более мелких кристаллов граната.

Можно отметить заметное превышение объема кристаллических ячеек V сформировавшихся кристаллов YAG над стандартным значением V . Этот факт является довольно неожиданным, учитывая, что радиус ионов Yb^{3+} (1.13 Å) немного меньше, чем радиус замещаемых ими в кристаллической решетке YAG ионов Y^{3+} (1.16 Å) [27]. Близость ионных радиусов Yb^{3+} и Y^{3+} обеспечивает возможность введения ионов Yb^{3+} в кристаллическую решетку граната без ее значительных искажений и деформаций [27,28].

Наблюдаемые ббльшие по сравнению со стандартным значением величины V могут быть связаны с малыми размерами кристаллов и их относительно низкой кристалличностью, что является следствием низких температур синтеза, аналогично тому, как это было описано ранее в [29] для порошков Nd:YAG.

На рис. 3, *a* приведены нормированные спектры фотолюминесценции ($\lambda_{ex} = 975$ nm) порошков Yb:YAG, синтезированных при различных температурах: 900°C (кривая 1); 1000°C (кривая 2); 1100°C (кривая 3). В спектрах наблюдаются полосы люминесценции, характерные для ионов Yb^{3+} , внедренных в кристаллическую матрицу YAG, и общий вид спектров аналогичен спектрам люминесценции Yb:YAG материалов, полученных ранее другими методами [1,2,27,30,31]. Наблюдаемые в спектре полосы с максимумами около 1010, 1053 и 1030 nm соответствуют переходу ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ [1,31].

Увеличение продолжительности термообработки при 1100°C порошка 3 с 2 до 4 h не изменило форму спектра люминесценции. Можно сделать вывод о том, что подобное изменение условий термообработки практически не оказывает влияния на структуру нанокристаллов Yb:YAG.

На рис. 3, *b* приведены кривые затухания люминесценции ($\lambda_{em} = 1030$ nm) в порошках 1–3. Обработка результатов измерений показала, что характер наблюдаемых зависимостей близок к экспоненциальному. В табл. 3 приведены значения времени жизни люминесценции τ в порошках Yb:YAG. Полученные величины существенно превосходят значения τ , полученные в [1,7,31] для образцов лазерной керамики Yb:YAG с различным содержанием Yb, и достигают величин τ , приведенных в [32].

Известно [1,7,27,31], что явление концентрационного тушения люминесценции слабо проявляется в Yb:YAG материалах. Величины τ в полученных порошках варьируются от 1.4 до 1.9 ms и имеют тенденцию к уменьшению с ростом концентрации иттербия. Можно предположить, что это явление связано с особенностью использованных условий синтеза порошков — относительно низкой температурой синтеза и невысокой длительностью термообработки, что может быть причиной неполного протекания процессов формирования

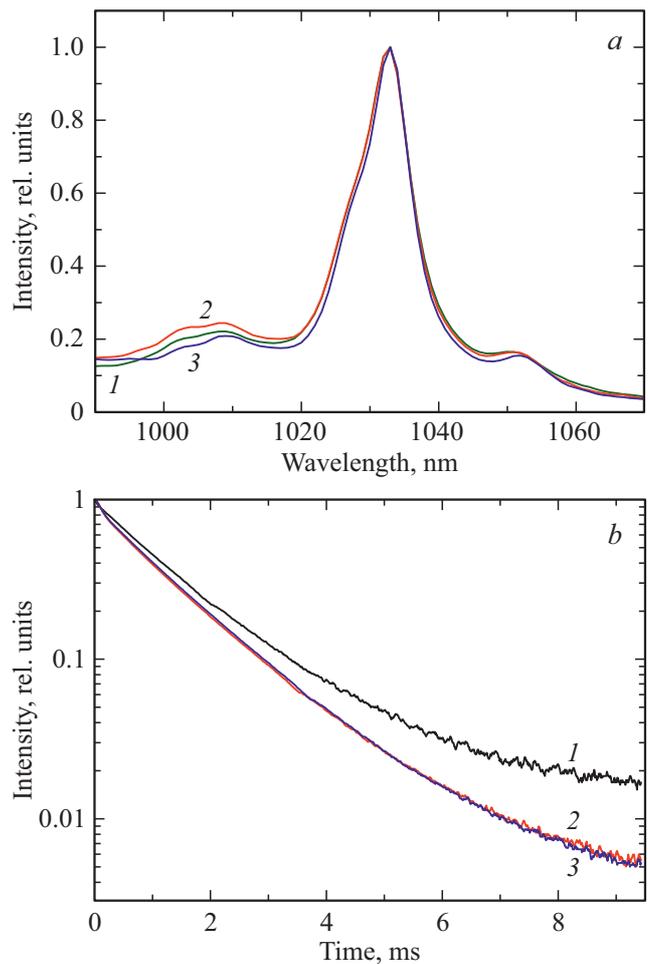


Рис. 3. Спектры (а) и кривые затухания (b) фотолюминесценции термообработанных порошков 1, 2, 3 при возбуждении излучением с $\lambda_{ex} = 975$ nm.

Таблица 2. Структурные характеристики кристаллов в порошках

Образец	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Средний размер кристаллов YAG, nm
1	12.0247(7)	1738.71(31)	18.9
2	12.0320(26)	1741.86(98)	22.7
3	12.0385(33)	1744.70(1.41)	30.9
4	12.0581(24)	1753.21(98)	34.51
7	12.0597(34)	1753.90(1.45)	31.26
Данные [35]	12.002(2)	1728.86	Монокристалл

структуры люминесцентных центров в материалах с высоким содержанием активатора, а также повышенной дефектности нанокристаллов.

Тем не менее на основании проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности применения полимерно-солевого метода для получения нанокристаллических порошков Yb:YAG.

Таблица 3. Времена жизни люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 1030 \text{ nm}$) в порошках Yb:YAG

Образец	Время жизни τ , ms
2	1.86
4	1.41
5	1.62
6	1.84
7	1.67
8	1.51
9	1.38

Выводы

В работе приведены результаты экспериментального исследования кристаллической структуры и спектрально-люминесцентных свойств нанокристаллических порошков Yb:YAG, синтезированных полимерно-солевым методом. Согласно данным рентгенофазового анализа, при 900–1100°C формируются нанокристаллы со средним размером 18–35 nm, увеличение температуры синтеза приводит к увеличению среднего размера кристаллов. Синтезированные материалы обладают высокой кристаллическостью и практически целиком состоят из фазы YAG. Люминесцентные характеристики полученных нанокристаллов близки к свойствам материалов, синтезированных традиционными высокотемпературными методами. Таким образом, полимерно-солевой метод является перспективным методом синтеза нанокристаллических Yb:YAG материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Белорусского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-58-00054).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Fei Tang, Jiquan Huang, Wang Guo, Wenchao Wang, Binjie Fei, Yongge Cao // Opt. Mater. 2012. V. 34. P. 757–760. doi 10.1111/j.1551-2916.2011.04956.x
- [2] Fei Tang, Cao Y.G., Huang J.Q., Guo W., Liu H.G., Wang W.C., Huang Q.F., Li J.T. // Laser Phys. Lett. 2012. V. 9. N 8. P. 562–569. doi 10.7452/lapl.201210047
- [3] Kamenskikh I., Dujardin C., Garnier N., Guerassimova N., Ledoux G., Mikhailin V., Pedrini C., Petrosyan A., Vasil'ev A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 5587–5594. doi 10.1088/0953-8984/17/36/014
- [4] Yongyao Xie, Zhaojun Liu, Zhenhua Cong, Zengguang Qin, Shang Wang, Zhixu Jia, Chengzhi Li, Guanshi Qin, Xibao Gao, Xingyu Zhang // Optics Express. 2019. V. 27. N 3. P. 3791–3796. doi 10.1364/OE.27.003791
- [5] Makhov B.H., Khaidukov H.M. // Опт. и спектр. 2014. Т. 116. № 5. С. 810–816; Makhov V.N., Khaidukov N.M. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 112. P. 748–753. doi 10.1134/S0030400X14050142
- [6] Yusong Wu, Jiang Li, Yubai Pan, Jinkun Guo, Benxue Jiang, Yi Xu, Jun Xu // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. N 10. P. 3334–3337. doi 10.1111/j.1551-2916.2007.01885.x
- [7] Fei Tang, Wenchao Wang, Xuanyi Yuan, Chen Zhu, Jiquan Huang, Chaoyang Ma, Fangyu Wang, Yue Lin, Yongge Cao // J. Alloys Compounds. 2014. V. 593. P. 123–127. doi 10.1016/j.jallcom.2013.12.194
- [8] Arun Kumar S., Senthilselvan J. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 217. P. 334–349. doi 10.1016/j.matchemphys.2018.06.053
- [9] Desirena H., Diaz-Torres L.A., Rodríguez R.A., Meza O., Salas P., Angeles-Chávez C., Tobar E.H., Castaneda-Contreras J., De la Rosa E. // J. Luminescence. 2014. V. 153. P. 21–28. doi 10.1016/j.jlumin.2014.03.012
- [10] Murai S., Verschuuren M.A., Lozano G., Pirruccio G., Koenderink A.F., Rivas J.S. // Opt. Mater. Express. 2018. V. 2. N 8. P. 1111–1120. doi 10.1364/OME.2.001111
- [11] Евстропьев С.К., Асеев В.А., Демидов В.В., Кузьменко Н.К., Матросова А.С., Хохлов А.В., Комаров А.В., Дукельский К.В., Никоноров Н.В., Оreshkina K.V. // Квант. электрон. 2019. Т. 49. № 12. С. 1145–1148; Evstropiev S.K., Aseev V.A., Demidov V.V., Kuzmenko N.K., Matrosova A.S., Khokhlov A.V., Komarov A.V., Dukelskii K.V., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V. // Quantum Electronics. 2019. V. 49. N 12. P. 1145–1148. doi 10.1070/QEL17163
- [12] Sokolov I.S., Maslennikov S.Y., Evstropiev S.K., Mironov L.Y., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V. // Optical Engineering. 2019. V. 58. N 2. P. 027103. doi 10.1117/1.oe.58.2.027103
- [13] Yang Peizhi, Deng Peizhen, Yin Zhiwen // J. Luminescence. 2002. V. 97. N 1. P. 51–54. doi 10.1016/S0022-2313(01)00426-4
- [14] He X., Liu X., Li R., Yang B., Yu K., Zeng M., Yu R. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 22238. doi 10.1038/srep22238
- [15] Shevchenko G.P., Tretyak E.V., Rakhmanov S.K., Malashkevich G.E. // Russian J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. N 8. P. 1397–1403. doi 10.1134/S0036024413080219
- [16] Kim T., Lee J.-K. // Bull. Korean Chem. Soc. 2014. V. 35. N 10. P. 2917–2920. doi 10.5012/bkcs.2014.35.10.2917
- [17] Дукельский К.В., Евстропьев С.К. // Оптический журнал. 2011. № 11. С. 78–84; Dukelskii K.V., Evstropiev S.K. // J. Opt. Technol. 2011. V. 78. N 11. P. 748–752. doi 10.1364/JOT.78.000748
- [18] Murai S., Verschuuren M.A., Lozano G., Pirruccio G., Koenderink A.F., Rivas J.S. // Opt. Mater. Express. 2018. V. 2. N 8. P. 1111–1120. doi 10.1364/OME.2.001111
- [19] Lu R., Jackson K.D., Hofmeister A.M. // Canadian Mineralogist. 1993. V. 31. P. 381–390. doi 10.3749/1499-1276-31.2.381
- [20] Hämmer M., Gassmann A., Reller A., von Seggem H., Gutfleisch O., Stauber R., Zimmermann J. // Mater. Technology. Adv. Performance Mater. 2019. V. 34. N 3. P. 178–183. doi 10.1080/10667857.2018.1541213
- [21] McCarty R.J., Stebbins J.F. // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 2016. V. 79. P. 11–22. doi 10.1016/j.ssnmr.2016.10.001

- [22] *Evstropiev S.K., Soshnikov I.P., Kolobkova E.V., Evstropiyev K.S., Nikonorov N.V., Khrebtov A.I., Dukelskii K.V., Kotlyar K.P., Oreshkina K.V., Nashekin A.V.* // *Opt. Mater.* 2018. V. 82. P. 81–87. doi 10.1016/j.optmat.2018.05.029
- [23] *Pokhrel M., Ray N., Kumar G.A., Sardar D.K.* // *Opt. Mater. Express.* 2012. V. 2. N 3. P. 235–249. doi 10.1364/OME.2.000235
- [24] *Chen Xingtao, Lu Tiecheng, Wei Nian, Hua Tengfei, Zeng Qiang, Wu Yiquan* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. N 12. P. 7154–7167. doi 10.1111/jace.16635
- [25] *Tachiwaki T., Yoshinaka M., Hirota K., Ikegami T., Yamaguchi O.* // *Solid State Commun.* 2001. V. 119. P. 603–606. doi 10.1016/S0038-1098(01)00293-9
- [26] *Багдасаров Х.С., Болотина Н.Б., Калинин В.Н., Карягин Е.М., Черная Т.С., Федоров Е.А., Чудаков В.С., Симонов В.И., Кузьмин В.Ф., Мурадян Б.В., Ряднов Л.А., Юкинс С.Н.* // *Кристаллография.* 1991. Т. 36. № 3. С. 715–728.
- [27] *Vorona I.O., Yavetskiy R.P., Doroshenko A.G., Parkhomenko S.V., Baumer V.N., Tolmachev A.V., Kosyanov D.Yu., Vovna V.I., Kuryavyi V.G., Greculeasa M., Gheorghe L., Hau S., Georghe C., Croitoru G.* // *J. European. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. N 13. P. 4115–4122. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.023
- [28] *Chen Y.F., Lim P.K., Lim S.J., Yang Y.J., Hu L.J., Chiang H.R., Tse W.S.* // *J. Raman Spectr.* 2003. V. 34. N 11. P. 882–885. doi 10.1002/jrs.1069
- [29] *Ma B., Wang B., Zhang W., Wei N., Lu T., He J.* // *Opt. Mater.* 2017. V. 64. P. 384–390. doi 10.1016/j.optmat.2017.01.006
- [30] *De Lima Filho E.S., Nemova G., Loranger S. Kashyap R.* // *Optics Express.* 2013. V. 21. N 21. P. 24711–24720. doi 10.1364/OE.21.024711
- [31] *Sumida D.S., Fan T.Y.* // *OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers.* 1994. V. 20. P. 100–102. doi 10.1364/ASSL.1994.YL4
- [32] *Chen Xingtao, Wu Yiquan, Wei Nian, Lu Zhongwen, Hua Tengfei, Zeng Qiang, Guo Wang, Qi Jianqi, Lu Tiecheng* // *Opt. Mater.* 2018. V. 85. P. 106–112. doi 10.1016/j.optmat.2018.08.049