

УДК 54.057; 666.3

doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-4-630-640

## СИНТЕЗ СЛАБОАГЛОМЕРИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ YAG:Yb ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО СООСАЖДЕНИЯ ИЗ ХЛОРИДОВ

М.С. Никова<sup>а</sup>, И.С. Чикулина<sup>а</sup>, А.А. Кравцов<sup>а,б</sup>, В.А. Тарала<sup>а</sup>, Ф.Ф. Малявин<sup>а</sup>,  
 Е.А. Евтушенко<sup>а</sup>, Л.В. Тарала<sup>а</sup>, Д.С. Вакалов<sup>а</sup>, Д.С. Кулешов<sup>а</sup>, В.А. Лапин<sup>а,б</sup>,  
 Е.В. Медяник<sup>а</sup>, В.С. Зырянов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация

<sup>б</sup> Лаборатория физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской Академии наук, Ростов-на-Дону, 344006, Российская Федерация  
 Адрес для переписки: m-s-shama@yandex.ru

### Информация о статье

Поступила в редакцию 16.04.19, принята к печати 30.05.19

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Никова М.С., Чикулина И.С., Кравцов А.А., Тарала В.А., Малявин Ф.Ф., Евтушенко Е.А., Тарала Л.В., Вакалов Д.С., Кулешов Д.С., Лапин В.А., Медяник Е.В., Зырянов В.С. Синтез слабоагломерированных нанопорошков YAG:Yb для прозрачной керамики методом обратного соосаждения из хлоридов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2019. Т. 19. № 4. С. 630–640. doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-4-630-640

### Аннотация

**Предмет исследования.** Исследовано влияние сульфата аммония, введенного на различных стадиях получения керамических порошков на содержание примесей, морфологию и степень агломерации порошков оксигидратов и керамических порошков. **Метод.** Синтез порошков-прекурсоров осуществлялся методом обратного гетерофазного осаждения из хлоридов способом распыления. Синхронный термический анализ порошков оксигидратов проводился методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Содержание примесей хлора и серы в порошках оксигидратов и керамических порошках определялось методом энергодисперсионного анализа элементного состава. Морфология экспериментальных образцов оценивалась по данным растровой электронной микроскопии. Определение величины степени агломерации керамических порошков выполнено с применением методов рентгенофазового анализа и газовой адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера. **Основные результаты.** Показан положительный эффект применения сульфата аммония сразу на нескольких стадиях получения керамического порошка: химическое соосаждение, отмывка, дезагрегация. С применением усовершенствованной методики синтеза получены малоагломерированные (степень агломерации менее 10) нанопорошки с удельной площадью поверхности 12,4 м<sup>2</sup>/г. **Практическая значимость.** Получены образцы оптической керамики со светопропусканием в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне более 80 % без учета полос поглощения итербия.

### Ключевые слова

гранат, обратное соосаждение, дисперсант, примесный состав, керамические порошки, нанопорошки YAG:Yb, удельная поверхность, степень агломерации, прозрачная керамика, оптическая керамика

### Благодарности

Исследование было проведено при поддержке Фонда перспективных исследований, договор № 6/023/2014-2017 от 15 декабря 2014 г. Коллектив авторов выражает благодарность сотрудникам РХТУ им. Д.И. Менделеева Н.А. Поповой и профессору Е.С. Лукину за помощь в формировании научного задела по тематике получения нанопорошков на основе YAG способом распыления для оптически прозрачной керамики.

## SYNTHESIS OF LOW-AGGLOMERATED YAG:Yb NANOPOWDERS FOR TRANSPARENT CERAMICS BY METHOD OF REVERSE CO-PRECIPIATION FROM CHLORIDE SALTS

M.S. Nikova<sup>a</sup>, I.S. Chikulina<sup>a</sup>, A.A. Kravtsov<sup>a,b</sup>, V.A. Tarala<sup>a</sup>, F.F. Malyavin<sup>a</sup>, E.A. Evtushenko<sup>a</sup>, L.V. Tarala<sup>a</sup>, D.S. Vakalov<sup>a</sup>, D.S. Kuleshov<sup>a</sup>, V.A. Lapin<sup>a,b</sup>, E.V. Medyanik<sup>a</sup>, V.S. Zyryanov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation

<sup>b</sup> Laboratory of Physics and Semiconductor Nanoheterostructure Technology for Microwave Electronics and Photonics, Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006, Russian Federation

Corresponding author: m-s-shama@yandex.ru

### Article info

Received 16.04.19, accepted 30.05.19

Article in Russian

**For citation:** Nikova M.S., Chikulina I.S., Kravtsov A.A., Tarala V.A., Malyavin F.F., Evtushenko E.A., Tarala L.V., Vakalov D.S., Kuleshov D.S., Lapin V.A., Medyanik E.V., Zyryanov V.S. Synthesis of low-agglomerated YAG:Yb nanopowders for transparent ceramics by method of reverse co-precipitation from chloride salts. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 630–640 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-4-630-640

### Abstract

**Subject of Research.** The paper considers effect of ammonium sulfate, introduced at various stages of ceramic powders production, on the impurity content, morphology and degree of agglomeration of oxyhydrate powders and ceramic powders. **Method.** Synthesis of precursor powders was carried out by the method of reverse heterophase precipitation from chloride salts by spraying. Synchronous thermal analysis of oxyhydrate powders was carried out using differential scanning calorimetry and thermogravimetry. The content of chlorine and sulfur impurities in oxyhydrate and ceramic powders was determined by the method of energy dispersive analysis of the elemental composition. Morphology of the experimental samples was evaluated by scanning electron microscopy. Determination of the agglomeration degree for ceramic powders was carried out by the methods of X-ray phase analysis and gas adsorption of Brunauer, Emmett and Teller. **Main Results.** The research has shown positive effect of the ammonium sulfate usage at several stages of the ceramic powder production at once (chemical co-precipitation, washing, disaggregation). By applying an improved synthesis method, low-agglomerated (degree of agglomeration is less than 10) nanopowders with a specific surface area of 12.4 m<sup>2</sup>/g were obtained. **Practical Relevance.** Optical ceramics samples with the light transmission in the visible and near-IR range of more than 80% without taking into account the absorption bands of ytterbium were obtained.

### Keywords

garnet, reverse co-precipitation, surfactant, impurity content, ceramic powders, YAG:Yb nanopowders, specific surface area, agglomeration degree, transparent ceramics, optical ceramics

### Acknowledgements

This study was carried out with the support of the Advanced Research Foundation, contract No. 6/023/2014-2017 dated December 15, 2014. The group of authors would like to thank N.A. Popova and Professor E.S. Lukin (D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia) for their help in scientific capacity-building on the subject of YAG-based manufacturing of nanopowders for optically transparent ceramics by spraying.

## Введение

Нанопорошки иттрий-алюминиевого граната, легированного иттербием (YAG:Yb), получили широкое распространение в качестве основы для изготовления керамических активных тел лазеров [1]. Наиболее распространенными способами синтеза нанопорошков YAG:Yb, обеспечивающими высокую химическую и фазовую однородность, являются различные вариации метода химического осаждения [2–4]. К его недостаткам следует отнести возможность загрязнения синтезируемых порошков побочными продуктами реакции. Технология оптически прозрачной керамики требует применения слабоагломерированных нанопорошков. Для выполнения данного условия применяют различные диспергирующие агенты [5, 6], в частности, сульфат аммония. Принцип его действия заключается в увеличении  $\zeta$ -потенциала поверхности частиц за счет адсорбции сульфат ионов и последующим увеличением сил отталкивания между частицами [7]. Синтезированные в присутствии сульфата аммония порошки, как правило, имеют более высокую удельную поверхность и менее агломерированы по сравнению с порошками, полученными без дисперсанта [8, 9]. Однако влияние сульфатсодержащих диспергирующих агентов на примесный состав нанопорошков на основе полторных оксидов и YAG в литературных источниках раскрыто недостаточно. Кроме того, сульфат аммония обычно добавляют исключительно в раствор солей при осаждении, не рассматривая возможность его применения на других стадиях.

В рамках предварительных экспериментальных исследований было выявлено, что в нанопорошках YAG:Yb присутствуют нежелательные примеси хлора, керамические порошки содержат в своем составе жесткие агломераты и характеризуются малой удельной поверхностью и высокой агломерацией. Данные характеристики не соответствуют требованиям к порошкам для прозрачной керамики и существенно снижают светопропускание образцов [10–12]. В связи с этим целью данной работы было минимизировать

содержание нежелательных примесей в порошках, увеличить величину удельной поверхности с одновременным снижением коэффициента агломерации.

### Материалы и методика эксперимента

Для получения нанопорошков были использованы следующие материалы: аммиак водный (25 %, ОСЧ, СигмаТек), алюминий хлорид гексагидрат (99 %, Acros Organics), иттрий хлорид гексагидрат (99,9 %, Chemical Point), иттербий хлорид гексагидрат (99,9 %, Chemical Point), скандий хлорид гексагидрат (99,9 %, ЗРМ), сульфат аммония (99 %, Ставреахим), спирт этиловый (95 %, Ферейн). Для синтеза порошков прекурсоров применяли метод обратного гетерофазного соосаждения. Основные параметры эксперимента представлены в табл. 1. Процесс вели способом распыления горячего концентрированного раствора солей ( $120 \pm 5$  °С) в охлажденный осадитель ( $0 \pm 5$  °С, шестикратный избыток) под давлением сжатого воздуха с использованием стеклянного лабораторного распылителя [13]. В качестве спекающей добавки использовали соль скандия сверх стехиометрии граната в количестве 2 ат. % [14]. В качестве осадителя применяли аммиак водный (А-01, А-02) или 0,45М раствор сульфата аммония в аммиаке (А-03–А-06). Осадок подвергали вакуумной фильтрации и отмывали для удаления продуктов реакции водой (А-01, А-02) или водным раствором сульфата аммония (А-03–А-06). Объем раствора составлял от 3,75 до 30 дм<sup>3</sup> из расчета на 100 г готового порошка. Порошки подвергали мокрому помолу шарами из диоксида циркония в планетарной мельнице Pulverisette 5 в течение 30 мин. В качестве размольной среды применяли этанол (А-01–А-03) или раствор сульфата аммония (А-04–А-06). Суспензию порошка и размольной среды после дезагрегации отделяли от шаров и сушили при 60 °С (А-01–А-04), либо отделяли жидкость с помощью операции центрифугирования и затем сушили осадок (А-05, А-06). Серия А-01 представляла собой образцы сравнения.

Таблица 1. Основные параметры эксперимента

Серия	Синтез			Дезагрегация	
	Осадитель	Промышленный раствор	Объем раствора, дм <sup>3</sup> /100 г	Размольная среда	Центрифугирование
А-01	Аммиак водный	Вода деионизованная	3,75	Этанол	Нет
А-02	То же	То же	30	»	»
А-03	0,45М р-р сульфата аммония в аммиаке	0,045М водный р-р сульфата аммония	3,75	»	»
А-04	То же	То же	3,75	0,45М водный р-р сульфата аммония	»
А-05	» »	» »	3,75	То же	Да
А-06	» »	» »	10	» »	»

Нанопорошки YAG:Yb получены при прокаливании дезагрегированных оксигидратов при 1100 °С в течение 2 ч в высокотемпературной печи Nabertherm 40/17. Затем керамические порошки YAG:Yb измельчали в среде этилового спирта в планетарной мельнице Pulverisette 5. После сушки керамические порошки прессовали в диски и спекали в вакуумной печи при температуре 1820 °С в течение 20 ч. Заготовки после спекания отжигали в печи Nabertherm 16/16, шлифовали и полировали.

Для оценки фазового состава дезагрегированные порошки оксигидратов дополнительно прокаливали при температуре 1600 °С в высокотемпературной печи Nabertherm 40/17 в течение 2 ч.

Синхронный термический анализ порошков оксигидратов осуществляли методами дифференциально-сканирующей калориметрии (DSC) и термогравиметрии (TG) со скоростью нагрева 25 °С/мин в диапазоне от 25 до 1150 °С на приборе Netzsch STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Германия). В качестве программного обеспечения использовали пакет программ Netzsch Proteus-Thermal Analysis v. 6.1.0.

Морфологию и элементный состав образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа MIRA-LMN с системой определения элементного состава Aztec Energy Standard/X-max 20 (standard) — Tescan, Чехия. Гранулометрический состав порошков оксигидратов определяли методом лазерной дифракции (Analysette 22 MicroTec Plus). Для определения фазового состава и измерения параметра решетки использовали рентгеновский дифрактометр Empyrean (PANalytical, Нидерланды). Величину области когерентного рассеяния (ОКР), примерно соответствующую среднему диаметру кристаллитов ( $D_{XRD}$ ), рассчитывали по дифрактограмме с использованием уравнения Шеррера. Удельную площадь поверхности порошков ( $S_{BET}$ ) определяли методом газовой адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) с помощью 3Flex (Micromeritics, США). На основании данных об удельной поверхности (SBET), а также рентгеновской плотности YAG:Yb ( $\rho$ ) рассчитывали средний диаметр агломератов  $D_{BET}$  по формуле (1):

$$D_{BET} = 6 / (\rho \cdot S_{BET}). \tag{1}$$

Затем по формуле (2) рассчитывали степень агломерации ( $n$ , отн. ед.) [15]:

$$n = (D_{BET} / D_{XRD})^3. \tag{2}$$

Величину светопропускания образцов оптической керамики определяли в диапазоне длин волн 500–1050 нм (спектрофотометр СФ-56 ЛОМО, Санкт-Петербург).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследования элементного состава порошков прекурсоров. В составе порошка оксигидратов серии А-01, помимо основных компонентов, присутствовало значительное количество хлора (5,5 ат.%).

На начальном этапе эксперимента оценивали возможность полного удаления примесей хлора путем тщательной отмывки осадка. Качество отмывки контролировали путем измерения рН промывных вод на выходе из воронки Бюхнера. При увеличении объема промывочного раствора до 10 дм<sup>3</sup>/100 г (стандартный объем промывочного раствора 3,75 дм<sup>3</sup>/100 г) рН промывных вод был нейтральным. Однако при проведении качественной реакции (выпадение белого осадка при воздействии раствором нитрата серебра) было зафиксировано присутствие ионов хлора в растворе. При дальнейшем увеличении объема промывочного раствора вплоть до 30 дм<sup>3</sup>/100 (табл. 1, А-02) по-прежнему наблюдалось присутствие примеси хлора в растворе (качественная реакция) и в порошке оксигидратов (2 ат.% — А-02, рис. 1).

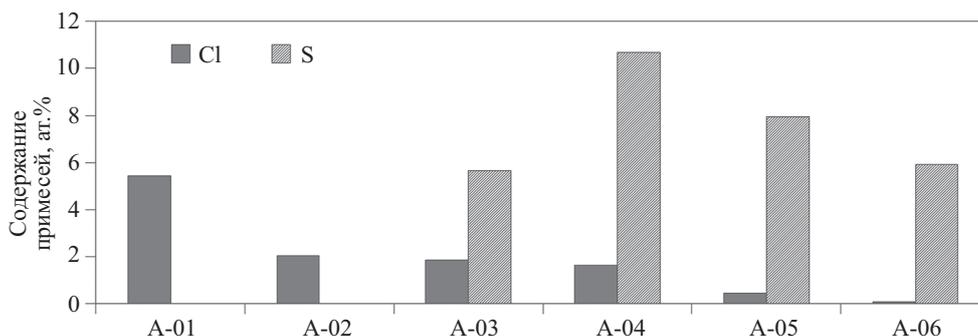


Рис. 1. Примесный состав дезагрегированных порошков оксигидратов

Невозможность полного удаления примеси хлора из порошка оксигидратов путем отмывки, вероятно, связана не только с сильной адсорбцией данной примеси на поверхности порошков оксигидратов, но и с формой и размером частиц, полученных при синтезе (рис. 2).

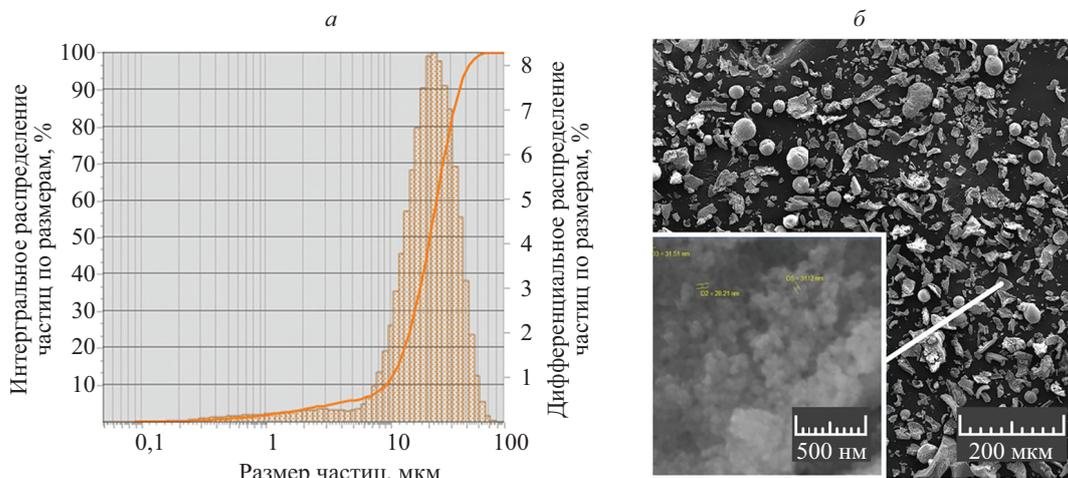


Рис. 2. Распределение частиц по размерам, полученное методом лазерного дифракционного анализа (а), и растровая электронная микроскопия порошков оксигидратов (б)

Согласно данным лазерного дифракционного анализа (рис. 2, *a*), распределение частиц по размерам порошков оксигидратов близко к монодисперсному, размер агрегатов не превышает 100 мкм. Анализ микрофотографий растровой электронной микроскопии (РЭМ) показал, что агрегаты и агломераты имеют преимущественно сферическую форму, либо представляют собой «осколки» сфер (рис. 2, *б*). Такая форма обусловлена параметрами распыления. Порошок оксигидратов состоял из сильноагломерированных наночастиц со средним размером 30 нм. Сильная агломерация наночастиц препятствовала удалению примесей, находящихся внутри агрегатов. Таким образом, проблема примеси хлора может быть решена только при комплексном подходе к проблеме и требует модификации порошков оксигидратов, заключающейся в снижении степени их агломерации.

Для снижения степени агломерации был применен сульфат аммония. При добавлении сульфата аммония на стадии синтеза как в осадитель, так и в промывочный раствор (А-03), были получены порошки оксигидратов с более рыхлой структурой (рис. 3, *a*) по сравнению с порошками без дисперсанта (рис. 3, *б*). Одновременно с этим содержание хлора было снижено до того же уровня, который был достигнут при использовании большого количества промывочного раствора (рис. 1, А-02 и А-03).

Данный эффект предположительно связан как с изменением морфологии частиц (рис. 3, *б*), так и с замещением хлора ионами сульфата в соответствии с законом адсорбционного замещения за счет большего адсорбционного средства [16].

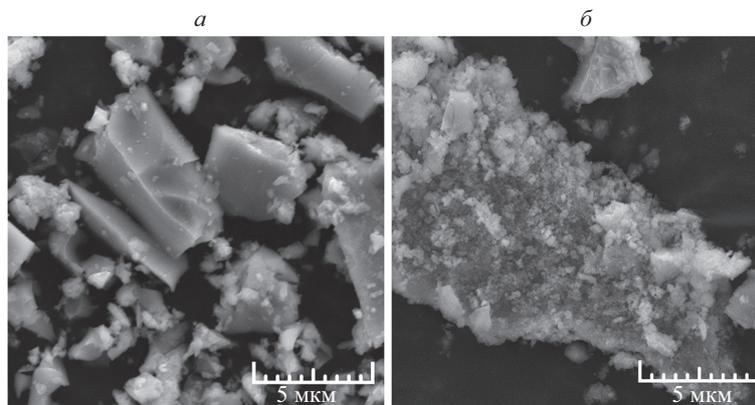


Рис. 3. Растровая электронная микроскопия дезагрегированных порошков оксигидратов, полученных без применения дисперсанта (*a*) и с применением (*б*)

Поскольку порошки оксигидратов после синтеза содержат в своем составе достаточно крупные агрегаты наночастиц, предположительно именно их внутренняя поверхность содержит в своем составе неудаляемые ранее опробованными способами примеси хлора. Для того чтобы насытить сульфат ионами, в том числе и внутреннюю поверхность порошков оксигидратов, а также снизить содержание сильноадсорбированных примесей хлора, был опробован способ введения дисперсанта на стадии дезагрегации порошков оксигидратов. Сульфат аммония нерастворим в стандартных размольных средах, таких как ацетон и этанол, поэтому в качестве растворителя применяли деионизованную воду. Добавление сульфата аммония на стадии дезагрегации при сохранении стандартной процедуры сушки не оказало влияние на содержание хлора в порошках оксигидратах. Однако при отделении размольной среды путем центрифугирования были удалены водорастворимые компоненты, содержащие хлор, которые высвобождались с поверхности порошков во время дезагрегации. Содержание хлора было снижено до количества менее 0,5 ат.%.

На завершающей стадии эксперимента был увеличен объем отмывки с 3,75 до 10 л (А-06), что в комплексе с введением сульфата аммония на стадии синтеза и дезагрегации и удалением водорастворимых примесей при центрифугировании позволило снизить содержание примеси хлора более чем в 100 раз с 5,5 до 0,05 ат.%. Также следует отметить, что применение центрифугирования и дополнительной отмывки позволило удалить избыточное количество сульфата аммония. Его содержание в результате эксперимента было зафиксировано приблизительно на том же уровне, что и при использовании сульфата только на стадии синтеза, однако площадь поверхности, обогащенная дисперсантом в случае применения сульфата аммония дополнительно и на стадии дезагрегации, была выше, что положительно сказалось на свойствах керамических порошков YAG:Yb.

Для определения температуры фазового перехода и регистрации потери массы проводили синхронный термический анализ дезагрегированных порошков оксигидратов методами дифференциально-сканирующей калориметрии (DSC) и термогравиметрии (TG). Кривые *DSC/TG*, иллюстрирующие термические превращения, происходящие в порошках оксигидратов, представлены на рис. 4.

Анализ кривой *TG* показал, что наибольшая потеря массы происходит при температурах до 400–450 °С. Данный эффект обусловлен потерей адсорбированной влаги и кристаллизационно-связанной воды.

В образце, синтезированном без сульфата аммония, наблюдается локальная потеря массы при температуре фазового перехода (около 922 °С), вероятно, связанная с высвобождением части адсорбированного хлора в процессе формирования фазы граната. В образце с сульфатом аммония существенная локальная потеря массы (около 10 %) наблюдается в диапазоне 960–1150 °С, что связано с термическим разложением и десорбцией сульфатных групп. Этот процесс сопровождается эндотермическим пиком на кривой DSC. При более высоких температурах потери массы в образцах не наблюдалось.

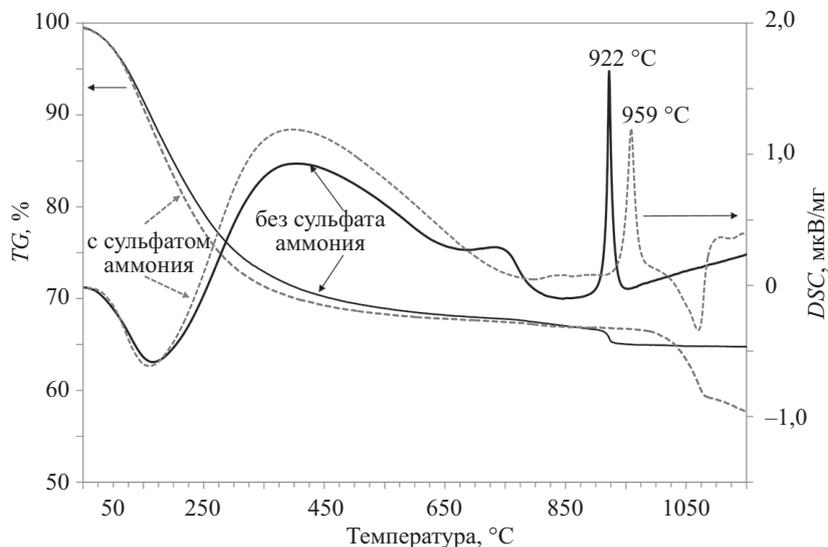


Рис. 4. Синхронный термический анализ (DSC/TG) дезагрегированных порошков оксигидратов, синтезированных с применением сульфата аммония и без него

На кривой DSC наблюдаются экзотермические эффекты, связанные с разложением гидроксидов и образованием оксидов металлов в интервале температур 50–800 °С, а также фазовым переходом граната (максимумы при 922 и 967 °С соответственно). Смещение точки фазового перехода в область более высоких температур обусловлено влиянием сульфата аммония, увеличивающим силы отталкивания между частицами за счет присутствия сульфат ионов на поверхности частиц, что приводит к замедлению процессов формирования фазы граната.

На рис. 5 представлены данные о величине удельной поверхности и степени агломерации керамических порошков. Увеличение количества раствора для отмывки позволило уменьшить степень агломерации нанопорошков в шесть раз. Данный факт предположительно связан с тем, что значительное количество примеси хлора в порошках оксигидратов содержится в виде хлорида аммония, который за счет низкой температуры плавления может выступать в роли плавня и способствовать спеканию наночастиц в крупные агрегаты в ходе температурной обработки.

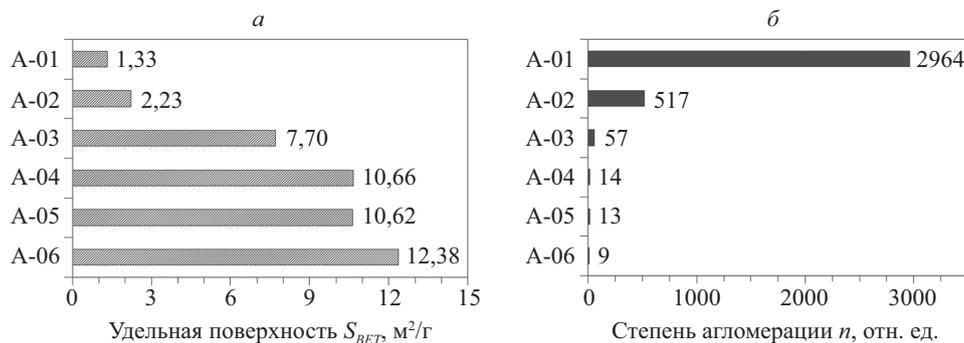


Рис. 5. Изменение удельной площади поверхности ( $S_{BET}$ ) (а) и степени агломерации ( $n$ ) керамических порошков в ходе эксперимента (б)

Однако полученный результат не удовлетворял требованиям к нанопорошкам для оптически прозрачной керамики, и существенное улучшение характеристик было достигнуто только при применении диспергирующего агента. Наибольший эффект был достигнут при добавлении сульфата аммония как на стадии синтеза, так и на стадии дезагрегации порошков оксигидратов. При этом следует отметить, что различий в удельной площади поверхности и степени агломерации образцов А-04 и А-05 обнаружено не было, несмотря

на то что образец А-04 содержал в своем составе большее количество сульфата аммония ввиду отсутствия стадии центрифугирования после дезагрегации (рис. 1). Вероятно, существует предельная эффективная концентрация диспергирующего агента для заданных параметров синтеза. Данный факт хорошо коррелирует с ранее проведенными исследованиями по оценке влияния концентрации сульфата аммония, применяемого на стадии синтеза [17], согласно которым существенное изменение содержания хлора и удельной площади поверхности возможно только в определенном диапазоне, дальнейшее увеличение концентрации сульфата аммония неэффективно.

На заключительном этапе эксперимента за счет применения сульфата аммония на трех стадиях и увеличения объема отмывки порошков оксигидратов с 3,75 до 10 л удельная площадь поверхности керамических порошков была увеличена до 12,4 м<sup>2</sup>/г, а степень агломерации снижена до менее 10.

Результаты анализа удельной площади поверхности и степени агломерации керамических порошков подтверждаются микрофотографиями РЭМ (рис. 6). На момент начала эксперимента (рис. 6, а, А-01) керамические порошки представляли собой крупные агломераты, размер индивидуальных частиц достигал нескольких микрометров. В ходе эксперимента наблюдалось последовательное снижение степени агломерации и уменьшение размеров индивидуальных частиц порошков.

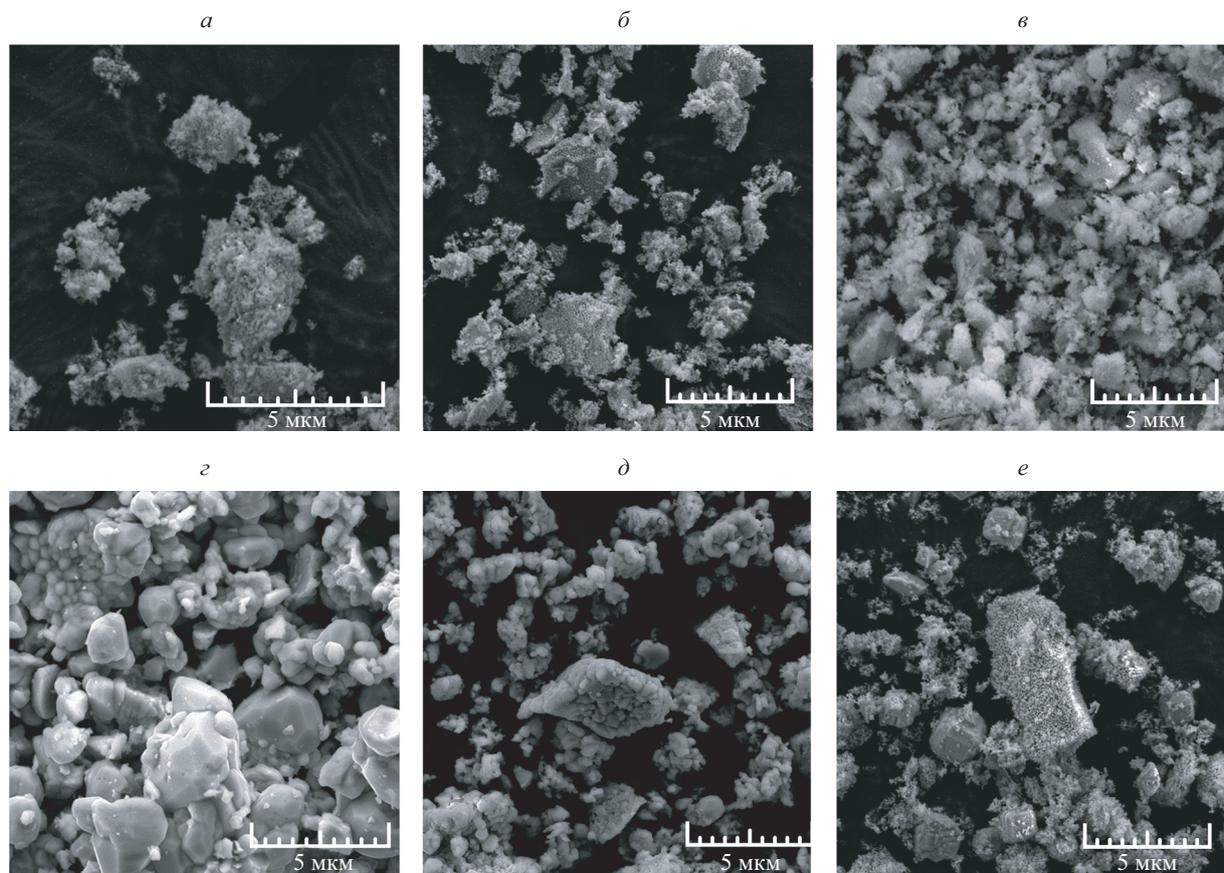


Рис. 6. Растровая электронная микроскопия керамических порошков, полученных в рамках эксперимента (а — А-01; б — А-02; в — А-03; г — А-04; д — А-05; е — А-06)

Полученные на завершающей стадии эксперимента керамические порошки (рис. 6, е, А-06) характеризовались высокой степенью однородности, они содержали в своем составе малоагломерированные наночастицы со средним диаметров 50–60 нм; агломераты и агрегаты имели «мягкую» структуру.

Следует отметить, что введение сульфата аммония как на стадии синтеза, так и на стадии дезагрегации порошков оксигидратов не оказало влияние на фазовый состав керамических порошков. Типичная дифрактограмма керамического порошка приведена на рис. 7 на примере образца А-06.

Выбор температуры 1600 °С для оценки фазового состава керамических порошков был обусловлен тем, что при данной температуре все процессы формирования фаз, характерных для системы на основе YAG, уже завершены. Кроме того, размеры частиц порошка при этой температуре превышают сотни нанометров. Таким образом, при температуре 1600 °С возможна идентификация в том числе тех примесных фаз, интенсивность рефлексов которых при более низких температурах сопоставима с уровнем шума из-за уширения рефлексов, вызванного размерным эффектом. В рамках данной работы даже при высокой температуре примесные фазы обнаружены не были; параметры решетки керамических порошков соответствовали исходному составу YAG:Yb [18].

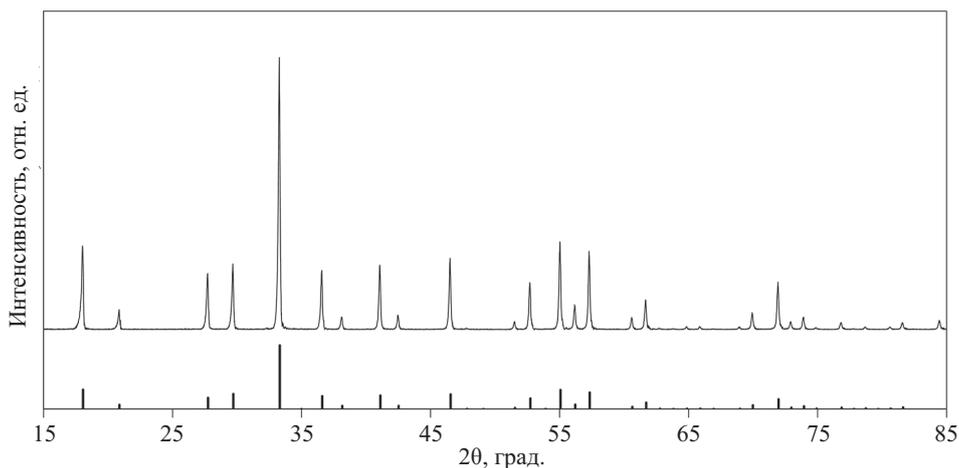


Рис. 7. Дифрактограмма керамического порошка А-06, полученного при 1600 °С, и штрих-диаграмма карточки YAG

Изменение характеристик нанопорошков YAG:Yb в ходе эксперимента отразилось на оптических свойствах образцов керамики. Спектры светопропускания и фотографии некоторых образцов оптически прозрачной керамики представлены на рис. 8.

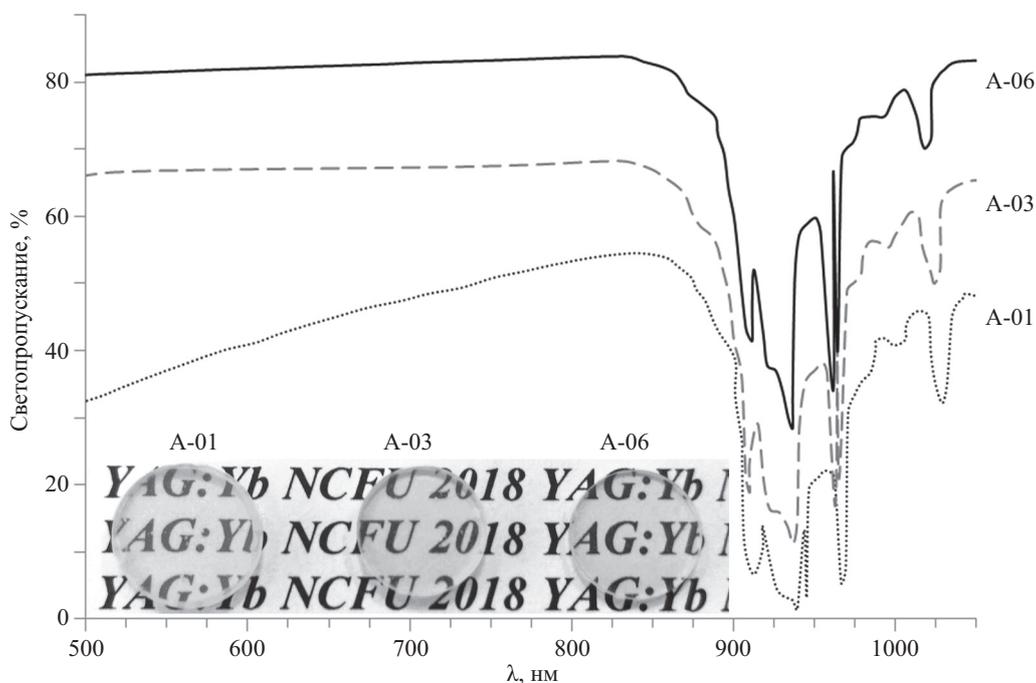


Рис. 8. Спектры светопропускания и фотографии образцов оптической керамики

Таким образом, в ходе эксперимента было зафиксировано последовательное увеличение величины светопропускания образцов оптической керамики с 23 до 80 % на 400 нм и с 54 до 83 % на 800 нм.

### Заключение

Применение сульфата аммония эффективно не только в качестве дисперсанта, но также для удаления примеси хлора из порошков. В ходе экспериментальных исследований содержание хлора в порошках прекурсорах было снижено с 5,44 до 0,05 ат.%. Были получены малоагломерированные (степень агломерации менее 10) нанопорошки с удельной площадью поверхности 12,4 м<sup>2</sup>/г. Положительные результаты были достигнуты за счет использования сульфата аммония сразу на нескольких стадиях: химического соосаждения, отмывки и дезагрегации.

Из нанопорошков YAG:Yb были изготовлены образцы оптической керамики. Средняя величина светопропускания образцов в диапазоне 500–1050 нм без учета полос поглощения иттербия была увеличена с 40 до более 80 %.

## Литература

1. Sanghera J., Kim W., Villalobos G., Shaw B., Baker C., Frantz J., Sadowski B., Aggarwal I. Ceramic laser materials // *Materials*. 2012. V. 5. N 12. P. 258–277. doi: 10.3390/ma5020258
2. Zhang W., Lu T.C., Wei N., Shi Y.L., Ma B.Y., Luo H., Zhang Z.B., Deng J., Guan Z.G., Zhang H.R., Li C.N., Niu R.H. Co-precipitation synthesis and vacuum sintering of Nd:YAG powders for transparent ceramics // *Materials Research Bulletin*. 2015. V. 70. P. 365–372. doi: 10.1016/j.materresbull.2015.04.063
3. Matsushita N., Tsuchiya N., Nakatsuka K., Yanagitani T. Precipitation and calcinations process for yttrium aluminium garnet precursors synthesized by the urea method // *Journal of the American Ceramic Society*. 1999. V. 82. N 8. P. 1977–1984. doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02029.x
4. Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Tarala V.A., Evtushenko E.A., Shama M.S., Tarala L.V., Malyavin F.F., Vakalov D.S., Lapin V.A., Kuleshov D.S. Novel synthesis of low-agglomerated YAG:Yb ceramic nanopowders by two-stage precipitation with the use of hexamine // *Ceramics International*. 2019. V. 45. N 1. P. 1273–1282. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.010
5. Zhang L., Li Z., Zhen F., Wang L., Zhang Q., Sun R., Selim F.A., Wong C., Chen H. High sinterability nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared via decomposition of hydroxyl-carbonate precursors for transparent ceramics // *Journal of Materials Science*. 2017. V. 52. N 14. P. 8556–8567. doi: 10.1007/s10853-017-1071-0
6. Li J., Sun X., Liu S., Li X., Li J.G., Huo D. A homogeneous co-precipitation method to synthesize highly sinterability YAG powders for transparent ceramics // *Ceramics International*. 2015. V. 41. N 2. P. 3283–3287. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.10.076
7. Li S., Liu B., Li J., Zhu X., Liu W., Pan Y., Guo J. Synthesis of yttria nano-powders by the precipitation method: the influence of ammonium hydrogen carbonate to metal ions molar ratio and ammonium sulfate addition // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 678. P. 258–266. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.072
8. Li J., Liu W., Jiang B., Zhou J., Zhang W., Wang L., Shen Y., Pan Y., Guo J. Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of Cr,Nd:YAG transparent ceramics // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. V. 515. P. 49–56. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.10.083
9. Qin H., Liu H., Sang Y., Lv Y., Zhang X., Zhang Y., Ohachi T., Wang J. Ammonium sulfate regulation of morphology of Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor via urea precipitation method and its effect on the sintering properties of Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders // *CrystEngComm*. 2012. V. 14. N 5. P. 1783–1789. doi: 10.1039/c1ce06230a
10. Вовк Е.А., Дейнека Т.Г., Дорошенко А.Г., Ткаченко В.Ф., Толмачев А.В., Явецкий Р.П., Петруша И.А., Ткач В.Н., Туркевич В.З., Даниленко Н.И. Получение прозрачной наноструктурированной керамики Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> // *Сверхтвердые материалы*. 2009. № 4. С. 55–64.
11. Tewari A., Nabiei F., Cantoni M., Bowen P., Hebert C. Segregation of anion (Cl-) impurities at transparent polycrystalline  $\alpha$ -alumina interfaces // *Journal of the European Ceramic Society*. 2014. V. 34. N 12. P. 3037–3045. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.018
12. Malyavin F.F., Tarala V.A., Kuznetsov S.V., Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Shama M.S., Medyanik E.V., Ziryayov V.S., Evtushenko E.A., Vakalov D.S., Lapin V.A., Kuleshov D.S., Tarala L.V., Mitrofanenko L.M. Influence of the ceramic powder morphology and forming conditions on the optical transmittance of YAG:Yb ceramics // *Ceramics International*. 2019. V. 45. N 14. P. 4418–4423. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.119
13. Летов А.В., Попова Н.А., Лукин Е.С. Влияние концентрации оксида скандия и температуры синтеза на получение твердого раствора в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. XXX. № 7. С. 61–62.
14. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Попова Н.А., Лемешев Д.О. Прозрачный керамический материал и способ его получения. Патент RU 2473514 C2, 2013.
15. Liu Y., Qin X., Xin H., Song C. Synthesis of nanostructured Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders by carbonate-precipitation process for Nd:YAG ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. V. 33. N 13-14. P. 2625–2631. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.029

## References

1. Sanghera J., Kim W., Villalobos G., Shaw B., Baker C., Frantz J., Sadowski B., Aggarwal I. Ceramic laser materials. *Materials*, 2012, vol. 5, no. 12, pp. 258–277. doi: 10.3390/ma5020258
2. Zhang W., Lu T.C., Wei N., Shi Y.L., Ma B.Y., Luo H., Zhang Z.B., Deng J., Guan Z.G., Zhang H.R., Li C.N., Niu R.H. Co-precipitation synthesis and vacuum sintering of Nd:YAG powders for transparent ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2015, vol. 70, pp. 365–372. doi: 10.1016/j.materresbull.2015.04.063
3. Matsushita N., Tsuchiya N., Nakatsuka K., Yanagitani T. Precipitation and calcinations process for yttrium aluminium garnet precursors synthesized by the urea method. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, vol. 82, no. 8, pp. 1977–1984. doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02029.x
4. Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Tarala V.A., Evtushenko E.A., Shama M.S., Tarala L.V., Malyavin F.F., Vakalov D.S., Lapin V.A., Kuleshov D.S. Novel synthesis of low-agglomerated YAG:Yb ceramic nanopowders by two-stage precipitation with the use of hexamine. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 1, pp. 1273–1282. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.010
5. Zhang L., Li Z., Zhen F., Wang L., Zhang Q., Sun R., Selim F.A., Wong C., Chen H. High sinterability nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared via decomposition of hydroxyl-carbonate precursors for transparent ceramics. *Journal of Materials Science*, 2017, vol. 52, no. 14, pp. 8556–8567. doi: 10.1007/s10853-017-1071-0
6. Li J., Sun X., Liu S., Li X., Li J.G., Huo D. A homogeneous co-precipitation method to synthesize highly sinterability YAG powders for transparent ceramics. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, no. 2, pp. 3283–3287. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.10.076
7. Li S., Liu B., Li J., Zhu X., Liu W., Pan Y., Guo J. Synthesis of yttria nano-powders by the precipitation method: the influence of ammonium hydrogen carbonate to metal ions molar ratio and ammonium sulfate addition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 678, pp. 258–266. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.072
8. Li J., Liu W., Jiang B., Zhou J., Zhang W., Wang L., Shen Y., Pan Y., Guo J. Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of Cr,Nd:YAG transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 515, pp. 49–56. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.10.083
9. Qin H., Liu H., Sang Y., Lv Y., Zhang X., Zhang Y., Ohachi T., Wang J. Ammonium sulfate regulation of morphology of Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor via urea precipitation method and its effect on the sintering properties of Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders. *CrystEngComm*, 2012, vol. 14, no. 5, pp. 1783–1789. doi: 10.1039/c1ce06230a
10. Vovk E.A., Deineka T.G., Doroshenko A.G., Tkachenko V.F., Tolmachev A.V., Yakovetskii R.P., Petrushe I.A., Tkach V.N., Turkevich V.Z., Danilenko N.I. Production of the Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent nanostructured ceramics. *Journal of Superhard Materials*, 2009, vol. 31, no. 4, pp. 252–259. doi: 10.3103/S1063457609040066
11. Tewari A., Nabiei F., Cantoni M., Bowen P., Hebert C. Segregation of anion (Cl-) impurities at transparent polycrystalline  $\alpha$ -alumina interfaces. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, vol. 34, no. 12, pp. 3037–3045. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.018
12. Malyavin F.F., Tarala V.A., Kuznetsov S.V., Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Shama M.S., Medyanik E.V., Ziryayov V.S., Evtushenko E.A., Vakalov D.S., Lapin V.A., Kuleshov D.S., Tarala L.V., Mitrofanenko L.M. Influence of the ceramic powder morphology and forming conditions on the optical transmittance of YAG:Yb ceramics. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 14, pp. 4418–4423. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.119
13. Letov A.V., Popova N.A., Lukin E.S. Influence of concentration of oxide scandium and temperature synthesis for solid solution in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Uspekhi v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, vol. 30, no. 7, pp. 61–62. (in Russian)
14. Lukin E.S., Makarov N.A., Popova N.A., Lemeshev D.O. Transparent ceramic material and method for its production. *Patent RU2473514 C2*, 2013.
15. Liu Y., Qin X., Xin H., Song C. Synthesis of nanostructured Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders by carbonate-precipitation process for Nd:YAG ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, vol. 33, no. 13-14, pp. 2625–2631. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.029

16. Цвет М.С. Хроматографический адсорбционный анализ. М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 272 с.
17. Никова М.С., Кравцов А.А., Чикулина И.С., Мalyavin Ф.Ф., Tarala В.А., Vakalov Д.С., Kuleshov Д.С., Tarala Л.В., Evtushenko Е.А., Lapin В.А. Влияние сульфата аммония на характеристики нанопорошков и оптической керамики YAG:Yb // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2019. Т. 19. № 3. С. 443–450. doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-3-443-450
18. Tarala V.A., Shama M.S., Chikulina I.S., Kouznetsov S.V., Malyavin F.F., Vakalov D.S., Kravtsov A.A., Pankov M.A., Estimation of Sc<sup>3+</sup> solubility in dodecahedral and octahedral sites in YAG:Yb // Journal of the American Ceramic Society. 2019. V. 102. N 8. P. 4862–4873. doi: 10.1111/jace.16294
16. Tsvet M.S. *Chromatographic Adsorption Analysis*. Moscow, Leningrad, AS USSR Publ., 1946, 272 p. (in Russian)
17. Nikova M.S., Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Malyavin F.F., Tarala V.A., Vakalov D.S., Kuleshov D.S., Tarala L.V., Evtushenko E.A., Lapin V.A. Ammonium sulphate effect on characteristics of YAG:Yb nanopowders and optical ceramics. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 443–450 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-3-443-450
18. Tarala V.A., Shama M.S., Chikulina I.S., Kouznetsov S.V., Malyavin F.F., Vakalov D.S., Kravtsov A.A., Pankov M.A. Estimation of Sc<sup>3+</sup> solubility in dodecahedral and octahedral sites in YAG:Yb. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, vol. 102, no. 8, pp. 4862–4873. doi: 10.1111/jace.16294

#### Авторы

**Никова Марина Сергеевна** — инженер, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 57191601053, ORCID ID: 0000-0001-8810-4493, m-s-shama@yandex.ru

**Чикулина Ирина Сергеевна** — заведующий лабораторией, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 57204186833, ORCID ID: 0000-0002-0871-8776, iraaaa@yandex.ru

**Кравцов Александр Александрович** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Лаборатория физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, 344006, Российская Федерация; научный сотрудник, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 57191056680, ORCID ID: 0000-0002-0645-1166, sanya-kravtsov@yandex.ru

**Тарала Виталий Алексеевич** — кандидат химических наук, заведующий научно-лабораторным комплексом, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 36873277700, ORCID ID: 0000-0001-6688-2681, vityaly-tarala@yandex.ru

**Мalyavin Федор Федорович** — заведующий лабораторией, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 55748614600, ORCID ID: 0000-0002-5255-9346, fedormalyavin@mail.ru

**Еvtushenko Екатерина Александровна** — ведущий инженер, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 55710882400, ORCID ID: 0000-0002-3945-948X, evtushenkoe@mail.ru

**Тарала Людмила Викторовна** — ведущий инженер, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 57204181362, ORCID ID: 0000-0002-4536-8672, 990357@mail.ru

**Vakalov Дмитрий Сергеевич** — кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 57204185431, ORCID ID: 0000-0001-6788-3811, megadims@gmail.com

**Kuleshov Дмитрий Сергеевич** — инженер, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 55748259500, ORCID ID: 0000-0003-4314-1578, kule-dmitry@yandex.ru

**Lapin Вячеслав Анатольевич** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Лаборатория физики и технологии

#### Authors

**Marina S. Nikova** — engineer, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 57191601053, ORCID ID: 0000-0001-8810-4493, m-s-shama@yandex.ru

**Irina S. Chikulina** — Laboratory head, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 57204186833, ORCID ID: 0000-0002-0871-8776, iraaaa@yandex.ru

**Alexander A. Kravtsov** — PhD, Senior scientific researcher, Laboratory of Physics and Semiconductor Nanoheterostructure Technology for Microwave Electronics and Photonics, Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006, Russian Federation; Scientific researcher, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 57191056680, ORCID ID: 0000-0002-0645-1166, sanya-kravtsov@yandex.ru

**Vitaly A. Tarala** — PhD, Head of Scientific and Laboratory Complex, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 36873277700, ORCID ID: 0000-0001-6688-2681, vityaly-tarala@yandex.ru

**Fedor F. Malyavin** — Laboratory head, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 55748614600, ORCID ID: 0000-0002-5255-9346, fedormalyavin@mail.ru

**Ekaterina A. Evtushenko** — Leading engineer, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 55710882400, ORCID ID: 0000-0002-3945-948X, evtushenkoe@mail.ru

**Lyudmila V. Tarala** — Leading engineer, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 57204181362, ORCID ID: 0000-0002-4536-8672, 990357@mail.ru

**Dmitry S. Vakalov** — PhD, Laboratory head, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 57204185431, ORCID ID: 0000-0001-6788-3811, megadims@gmail.com

**Dmitry S. Kuleshov** — engineer, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 55748259500, ORCID ID: 0000-0003-4314-1578, kule-dmitry@yandex.ru

**Vyacheslav A. Lapin** — PhD, Senior scientific researcher, Laboratory of Physics and Semiconductor Nanoheterostructure

полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, 344006, Российская Федерация; научный сотрудник, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 55748317300, ORCID ID: 0000-0002-1938-4134, viacheslavlapin@yandex.ru

**Медяник Евгений Викторович** — ведущий инженер, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 57204793700, ORCID ID: 0000-0002-5947-7810, miedianik84@mail.ru

**Зырянов Виктор Саввович** — ведущий инженер, Научно-лабораторный комплекс чистых зон инженерного института Северо-Кавказского федерального университета, Ставрополь, 355009, Российская Федерация, Scopus ID: 57204793700, ORCID ID: 0000-0002-5463-2973, zvs.409@yandex.ru

Technology for Microwave Electronics and Photonics, Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006, Russian Federation; Scientific researcher, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 55748317300, ORCID ID: 0000-0002-1938-4134, viacheslavlapin@yandex.ru

**Evgeniy V. Medyanik** — Leading engineer, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 57204793700, ORCID ID: 0000-0002-5947-7810, miedianik84@mail.ru

**Victor S. Zyryanov** — Leading engineer, Scientific and Laboratory Complex of Clean Room, Institute of Engineering, North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009, Russian Federation, Scopus ID: 57204793700, ORCID ID: 0000-0002-5463-2973, zvs.409@yandex.ru