

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ И ФТОРИДНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ НАНОКЕРАМИКИ

П.П.Федоров, Т.Т.Басиев, В.В.Воронов, М.Е.Дорошенко, В.А.Конюшкин,
С.В.Кузнецов, В.В.Осико

отделы лазерных технологий и нанотехнологий НЦЛМТ ИОФ РАН

В представленном цикле работ решено несколько научных задач, относящихся к области нанотехнологии, а именно:

- Разработан новый способ синтеза нанокристаллических материалов путем распада высокоэнергетических состояний;
- Фактически сформировано новое научное направление - материаловедение и технология нанофторидов;
- Разработаны методы синтеза фторидной оптической нанокерамики (совместно с ГОИ им. С.И.Вавилова).

При исследовании способов получения нанопорошков различного состава (оксиды, бораты, фториды) разработан новый оригинальный метод синтеза ансамблей наночастиц. Сущность нового метода получения нанокристаллических материалов заключается в использовании быстрых переходов системы из неравновесного в равновесное состояние. Такие переходы, сопровождающиеся выделением энергии или повышением энтропии, могут осуществляться с очень большими скоростями. Если такие переходы сопровождаются массопереносом, то при низких коэффициентах диффузии (т.е. при относительно низких температурах синтеза) система переходит в нанодисперсное состояние.

Метод реализован в двух вариантах, отличающихся по природе неравновесного состояния. Первый вариант метода – кристаллизация аморфного состояния. При нагревании гидратированных осадков вслед за процессами обезвоживания прекурсора и аморфизации образцов, происходящими в интервале температуры при поглощении энергии, достаточно часто наблюдаются экзотермические эффекты, свидетельствующие о протекании процессов кристаллизации с импульсным

выделении энергии. Для ортоборатов индия и скандия, алюмоиттриевого граната и т.д. показано, что, если остановить процесс нагревания непосредственно после экзоэффекта, получают кристаллические нанопорошки.

Второй вариант метода – распад частиц, имеющих неравновесную форму. В некоторых случаях гидратированные осадки при обезвоживании сразу дают кристаллический продукт, но при этом наследуется форма частиц прекурсора, которая, вообще говоря, неравновесна для продукта реакции. Последующее преобразование формы частиц может носить как постепенный характер, так и, в некоторых условиях, происходить резко (как фазовый переход 1 рода). Для оксидов иттрия и магния наблюдался распад частиц пластинчатой формы, унаследованной от прекурсора, на совокупность изометрических частиц, размер которых соответствует толщине пластинки (5-10 нм). При этом практически полностью исчезали механические деформации частиц; количество межчастичных контактов (т.е. степень агрегации) минимальна. Решающий вклад в интерпретацию результатов внесло использование при анализе уширения пиков на рентгенограммах функции Войта, которая позволяет разделить размерный вклад и вклад от микродеформаций.

Предлагаемые методы синтеза отличаются простотой и экономичностью.

Работы по синтезу нанопорошков фторидов хронологически совпали с началом экспоненциального роста интереса к этим материалам. Опубликованный обзор 2006 г., до сих пор остающийся единственным по этой тематике, зафиксировал рождение новой области материаловедения.

Разработка лазерной нанокерамики является одной из наиболее серьезных инноваций последних лет в области лазерного материаловедения. Общеизвестны достижения японских ученых в создании керамики, по своим спектрально-генерационным характеристикам не уступающая монокристаллам, но значительно превосходящая их по размерам образцов и

механическим характеристикам. В данной работе решена научно-техническая задача создания соответствующей фторидной керамики. Над этой проблемой работают в Японии, США, Франции, Германии, Швейцарии.

Природная керамика CaF_2 из уникального Суранского месторождения (Южный Урал) исследована как модельный объект. Исследовались процессы создание керамики различного химического состава разными способами, в первую очередь методами горячего прессования и горячего формования. Ключевая проблема синтеза оптической керамики - приготовление прекурсоров. Керамика CaF_2 , как природная, так и искусственная имеет аномально высокую вязкость разрушения (в 3-6 раз выше, чем у монокристалла). В синтетической керамике достигнут уровень оптических потерь 10^{-2} - 10^{-3} см^{-1} на длине волны 1 мкм. При этом межзеренные границы имеют атомарную толщину. Теплопроводность и спектрально-люминесцентные характеристики керамик практически неотличимы от монокристаллов. Методами электронной и атомно-силовой микроскопии впервые выявлена наноструктурированность (полосчатость) зерен фторидной керамики, по-видимому, связанная с процессами двойникования.

Эффект лазерной генерации получен в керамических образцах CaF_2 - YbF_3 и CaF_2 - SrF_2 - YbF_3 , также как и на керамике LiF с F_2^- центрами окраски.

В список Научных достижений Российской академии наук в 2007 году включен пункт «Впервые в мире получены фторидные лазерные керамики, механическая прочность которых в три раза превосходит прочность монокристаллов. На их основе созданы лазеры с диодной накачкой с дифференциальным КПД до 80%. (ИОФРАН)»

1. Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А., Смирнов А.Н. Оптическая фторидная нанокерамика. // Российские нанотехнологии. 2007. Т.2. № 5-6. С. 95-105.
2. Т.Т. Басиев, М.Е. Дорошенко, В.А. Конюшкин. В.В. Осико, П.П. Федоров, К.В. Дукельский, И.А. Миронов, В.А. Демиденко, А.Н. Смирнов. «Фторидная оптическая нанокерамика» // Изв. РАН, сер. хим. 2008. №5. С. 863-872.
3. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе. // Успехи химии. 2006. Т.75. №12. 1193-1211.
4. Попов П.А., Дукельский К.В., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Смолянский П.А., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность оптической керамики из CaF_2 // Доклады РАН.2007. Т.412. №2. С.185-187.
5. Палашов О.В., Хазанов Е.А., Мухин И.Б., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Дукельский К.В., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Сравнение оптических характеристик монокристалла и оптической керамики CaF_2 . // Квантовая электроника, 2007. Т.37. №1. С.27-28.
6. Басиев Т.Т., Воронов В.В., Конюшкин В.А., Кузнецов С.В., Лаврищев С.В, Осико В.В., Федоров П.П., Анкудинов А.Б., Алымов М.И. Оптическая керамика LiF .// Доклады РАН 2007. Т. 417. № 5. С. 631-634.
7. Т.Т. Басиев, М.Е. Дорошенко, В.А. Конюшкин, В.В. Осико, Л.И. Иванов, С.В. Симаков Лазерная генерация наноструктурированной фторидной керамики LiF с F_2^- центрами окраски при диодной накачке. Квантовая электроника 2007, **37**, №11, 989-990
8. Миронов И.А., Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Смирнов А.Н., Осико В.В., Федоров П.П., Лугинина А.А., Дукельский К.В. Лазерная фторидная керамика и способ ее получения. // Патент № 2321120 с приоритетом от 02.10.2006 г. Зарегистрировано в Госреестре 27 марта 2008.
9. Fedorov P.P., Osiko V.V., Basiev T.T., Orlovskii Yu.V., Dykel'skii K.V., Mironov I.A., Demidenko V.A., Smirnov A.N. Optical Fluoride and Oxysulphide Ceramics: Preparation and Characterization. // Developments in Ceramic Materials Research. NOVA Science Publishers. 2007.
10. Т.Т.Басиев, М.Е. Doroshenko, P.P. Fedorov, V.A. Konyushkin, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko, M.Sh. Akchurin. Efficient laser based on $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YbF}_3$ nanoceramics. Optical Letters. 2008. V. 33. № 5. P. 521.
11. Басиев Т.Т., Дорошенко М.Е., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Федоров П.П. Керамический лазерный микроструктурированный материал с двойниковой наноструктурой и способ его изготовления. Заявка на патент № 2007130159 от 08.08.07. Решение о выдаче патента от 23 мая 2008 г.
12. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Смолянский П.Л., Федоров П.П. Аномально высокая вязкость разрушения оптического флюорита Суранского месторождения (Ю. Урал). // Докл. РАН, ф. 2006. Т.406. № 2. С.180-182.
13. Батыгов С.Х., Болясникова Л.С., Гарибин А.Е., Демиденко В.А., Дорошенко М.Е., Дукельский К.В., Лугинина А.А., Миронов И.А., Осико В.В., Федоров П.П. Сцинтилляционная керамика $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$.// Докл. РАН. 2008. Т. 422. № 2. С. 323-325.
14. Федоров П.П., Басиев Т.Т., Осико В.В., Конюшкин В.А., Дорошенко М.Е., Кузнецов С.В., Миронов И.А., Дукельский К.В., Смирнов А.Н., Гарибин Е.А. Фторидная оптическая нанокерамика. //Современные неорганические фториды. ISIF. Труды

третьего международного сибирского семинара “INTERSIBFLUORINE – 2008” 01-06 сентября 2008. Владивосток. С.13 -15.

15. Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Басиев Т.Т., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Дукельский К.В., Гарибин Е.А. Исследование транспорта субтерагерцовых тепловых акустических фононов в монокристаллах и керамике CaF_2 . Докл. РАН. 2009. Т.424. № 3.
16. Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Лаврищев С.В., Басиев Т.Т., Осико В.В. Получение нанопорошков твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$). //Ж. неорг. химии 2007. Т.52. № 3. С. 364-369.
17. Федоров П.П., Ткаченко Е.А., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Лаврищев С.В. Получение наночастиц оксида магния. // Неорганические материалы. 2007. Т.43. № 5. С. 574-576.
18. Звонарев Е.Н., Кузнецов С.В., Лобанов В.И., Малярчук И.А., Маширев В.П., Орлов А.А., Осико В.В., Федоров П.П. Способ получения нанопорошков фторидов металлов. // Заявка на патент № 21 2006143065/15 (047037)от 06.12. 2006. Решение о выдаче патента на изобретение №151317 от 13.10.2007.
19. Ткаченко Е.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Лаврищев С.В., Шукшин В.Е. Синтез нанокристаллического ортобората индия методом боратной перегруппировки. // Ж. неорг. химии. 2005. Т. 50. № 5. С.754-758.
20. Ткаченко Е.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Лаврищев С.В., Шукшин В.Е., Яроцкая И.В., Кононова Н.Г. Синтез порошка ортобората скандия ScBO_3 . Неорганические материалы. 2006. Т.42. № 2. С. 207-211.
21. Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Федоров П.П. Синтез фторидов кальция, стронция и бария путем термического разложения трифторацетатов // Ж. неорг. химии 2006. Т.51. №7. С. 1061-1065
22. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Дмитриев А.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П., Третьяков Ю.Д., Осико В.В. Химические превращения основных нитратов иттрия в условиях гидротермально-ультразвуковой обработки. // Ж. неорг. химии 2006. Т.51. № 11. С. 1689-1695
23. Ткаченко Е.А., Маю Р., Шадейрон Ж.Ю., Бойер Д., Федоров П.П., Кузнецов С.В. Синтез порошков ортобората иттрия методом мягкой химии. //Ж. неорг. химии. 2007. Т.52. № 6. С.897-902
24. Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Ванецев А.С., Шапорев А.С., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д., Федоров П.П., Осико В.В. Влияние гидротермальной и гидротермально-ультразвуковой обработки на фазовый состав и микроморфологию гидроксокарбоната иттрия. // Ж. неорганической химии. 2007. Т.52. № 9. С.1413-1420.
25. Дробот Д.В., Чуб А.В., Воронов В.В., Федоров П.П., Иванов В.К., Полежаева О.С. Получение наночастиц диоксида церия. // Неорг. Матер. 2008. Т. 44. № 8. С. 966- 968.
26. Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Басиев Т.Т., Осико В.В., Яроцкая И.И., Арбенина В.В., Козлов А.А., Богдан-Курило В.Д., Лугинина А.А. Синтез нанопорошков фторидов из водных растворов. // Современные неорганические фториды. Труды третьего международного сибирского семинара “INTERSIBFLUORINE – 2008” 01-06 сентября 2008. Владивосток. С.275-278.
27. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Яроцкая И.В., Арбенина В.В. Синтез порошка NaYF_4 методом мягкой химии.// Ж. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 11. С.1802-1806.