

На правах рукописи



НОВИКОВА АНАСТАСИЯ ВАЛЕРЬЕВНА

Получение лазерной керамики на основе оксида лютеция вакуумным спеканием СВС-порошков

1.4.1 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена в лаборатории высокочистых оптических материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии
высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук» (ИХВВ РАН)

Научный руководитель: **Пермин Дмитрий Алексеевич**
кандидат химических наук, доцент, и.о. зав. кафедрой
неорганической химии химического факультета
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Дунаев Анатолий Алексеевич**
доктор технических наук, старший научный сотрудник,
главный научный сотрудник АО «Научно-
производственное объединение Государственный
оптический институт им. С.И. Вавилова» (г. Санкт-
Петербург),

Асабина Елена Анатольевна
кандидат химических наук, доцент кафедры химии
твёрдого тела химического факультета Федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный
исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Российский химико-
технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Защита диссертации состоится «03» февраля 2022 г. в 12.00 на заседании
диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.
Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://diss.unn.ru/1149> и в
фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского».

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Благодаря сочетанию высоких оптических и теплофизических свойств, оксид лютеция (Lu_2O_3) и его твёрдые растворы с оксидами скандия и иттрия, легированные ионами иттербия, являются перспективными материалами твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона, широко используемых как для промышленных применений, так и в научных исследованиях.

Традиционные методы получения лазерных монокристаллов оксида лютеция сопряжены со значительными сложностями, прежде всего, из-за высокой температуры плавления Lu_2O_3 (2450 °C). Использование керамического подхода к получению оптических материалов на основе Lu_2O_3 позволяет существенно снизить температуру термообработки, управлять составом матрицы, увеличивать концентрацию легирующего компонента в материале и создавать образцы с заданным концентрационным профилем. Несмотря на ряд хороших результатов по получению и исследованию лазерных свойств таких материалов, до настоящего времени воспроизводимо изготавливать высококачественные поликристаллы на основе оксида лютеция по керамической технологии не удается. Это связано с отсутствием взаимосвязанных систематических исследований процессов, протекающих как при синтезе исходных порошковых материалов, так и при спекании из них монокристаллических образцов.

Одним из наиболее перспективных методов получения порошков для оптической керамики является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Свойства продукта СВС главным образом определяются составом реакционной смеси, однако в доступной литературе исследования влияния типа горючего и его соотношения с окислителем на свойства порошков оксида лютеция не обнаружены.

Для изготовления лазерной керамики на основе оксида лютеция в основном используется метод горячего прессования с последующей высокотемпературной газостатической обработкой (ГИП). Применение одностадийных подходов,

таких как вакуумное спекание, также может обеспечить высокий уровень оптического пропускания керамики, однако используемые при этом гетеровалентные спекающие добавки негативно сказываются на лазерных свойствах. В этой связи весьма важным представляется использование изовалентных добавок, таких как оксид лантана, успешно применяемый для спекания лазерной керамики оксида иттрия.

Цель работы

Разработка научных основ метода получения высокоплотной оптической керамики на основе оксида лютеция сочетанием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошков и вакуумного спекания, а также исследование люминесцентных свойств полученных керамических образцов и установление возможности их использования для генерации лазерного излучения.

Задачи исследования

1. Провести термодинамическое исследование реакционных систем $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{-Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ с целью обоснования выбора составов прекурсоров для проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков оксида лютеция.

2. Разработать методики СВС особо чистых высокодисперсных порошков оксида лютеция и его твёрдых растворов с оксидами редкоземельных элементов (иттрия, скандия, иттербия и лантана) с использованием в качестве горючего глицина, лимонной кислоты и ацетата лютеция, исследовать их основные морфологические и структурные характеристики.

3. Установить влияние состава порошков твёрдых растворов оксида лютеция с оксидами иттрия и скандия на спектр и кинетику затухания люминесценции ионов Yb^{3+} .

4. Определить влияние спекающей добавки оксида лантана на фазовый состав, кинетику процессов роста зёрен и уплотнения при вакуумном спекании керамик на основе оксида лютеция.

5. Получить керамические оптические материалы на основе Lu_2O_3 , активированные ионами Yb^{3+} , измерить их основные люминесцентные свойства и установить возможность использования полученной керамики в качестве лазерной среды.

Научная новизна

Исследовано влияние типа горючего (глицин, ацетат лютеция, лимонная кислота) и его соотношения с окислителем в прекурсоре на адиабатическую температуру и состав продуктов синтеза, а также структурные и морфологические свойства СВС-порошков оксида лютеция. Показано, что при схожей морфологии, характеризующейся наличием высокодисперсных частиц Lu_2O_3 , объединённых в пористые агломераты, порошки различаются степенью дисперсности.

Установлена возможность получения методом СВС порошков твёрдых растворов оксида лютеция с оксидами редкоземельных элементов (иттрия, скандия, иттербия и лантана) широкого диапазона составов. Показано уширение полос люминесценции ионов иттербия в смешанных оксидах $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}$) по сравнению с индивидуальными оксидами $\text{Yb}_{0.1}\text{Lu}_{1.9}\text{O}_3$, $\text{Yb}_{0.1}\text{Sc}_{1.9}\text{O}_3$, $\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{1.9}\text{O}_3$. Впервые проведён синтез порошков твёрдых растворов со спекающей добавкой оксида лантана $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ и $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$. Показано, что образцы $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$ не сохраняют структуру твёрдого раствора при температурах спекания и не могут быть использованы для получения прозрачных керамик.

Исследованы кинетика роста зерен и процесс усадки при спекании в плотную керамику Lu_2O_3 . Показано преобладание твердофазного механизма спекания компактов порошков Lu_2O_3 и $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$. Установлено, что введение добавки оксидов лантана и иттрия в матрицу оксида лютеция приводит к значительному увеличению скорости усадки в интервале температур 1500–1600 °С и формированию плотной керамической структуры без включений пор.

Впервые изготовлены и охарактеризованы прозрачные керамики $5\%Yb:(Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})_2O_3$, продемонстрирована лазерная генерация на образцах керамики $(Lu_{0.65}Y_{0.25}La_{0.05}Yb_{0.05})_2O_3$.

Практическая ценность работы

Результаты, полученные в ходе исследования, являются необходимой научной базой для разработки технологии оптической керамики на основе оксида лютеция.

Установлены оптимальные интервалы составов реакционных систем $Lu(NO_3)_3-NH_2CH_2COOH$, $Lu(NO_3)_3-C_6H_8O_7$ и $Lu(NO_3)_3-Lu(CH_3COO)_3$ для синтеза высокодисперсных порошков Lu_2O_3 , составившие $(\varphi)Lu(NO_3)_3-(1-\varphi)Lu(CH_3COO)_3$, где $\varphi=0.60-0.65$, $(\varphi)Lu(NO_3)_3-(1-\varphi)C_6H_8O_7$, где $\varphi=0.55-0.60$, $(\varphi)Lu(NO_3)_3-(1-\varphi)NH_2CH_2COOH$, где $\varphi=0.35-0.45$.

Разработаны методики получения высокодисперсных порошков Lu_2O_3 методом СВС с применением прекурсоров указанных составов, показано, что среди выбранных видов горючего наиболее подходящим для синтеза порошков на основе Lu_2O_3 для оптической керамики является глицин.

Установлено, что использование спекающей добавки оксида лантана приводит к получению прозрачных керамических образцов смешанных оксидов $(Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})_2O_3$ и $5\%Yb:(Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})_2O_3$; определены условия спекания оптической керамики оксида лютеция с добавкой оксидов иттрия и лантана.

На основе синтезированных порошков методом вакуумного спекания получены керамические образцы состава $(Lu_{0.65}Y_{0.25}La_{0.05}Yb_{0.05})_2O_3$, на которых получена генерация лазерного излучения, что подтверждает перспективность использованных методов для изготовления активных сред лазерных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

Сочетание методов СВС высокодисперсных порошков и вакуумного спекания для консолидации керамики является перспективным подходом для получения лазерной керамики на основе оксида лутеция.

На основании расчётов адиабатической температуры и термодинамически обусловленного состава продуктов синтеза оптимальными составами прекурсоров для проведения СВС являются $(\varphi)\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, где $\varphi=0.60-0.65$, $(\varphi)\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, где $\varphi=0.55-0.60$, $(\varphi)\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - (1-\varphi)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, где $\varphi=0.35-0.45$.

Морфология СВС-порошков Lu_2O_3 и его твёрдых растворов с оксидами редкоземельных элементов не зависит от типа горючего (ацетат лутеция, глицин или лимонная кислота) и характеризуется наличием пористых агломератов, состоящих из высокодисперсных частиц.

На основании сравнения результатов спекания синтезированных порошков установлено, что наиболее подходящим горючим для синтеза порошков на основе Lu_2O_3 для оптической керамики является глицин.

Введение спекающей добавки 5 мол.% оксида лантана и не менее чем 25 мол.% оксида иттрия приводит к улучшению спекаемости керамики на основе оксида лутеция при температурах 1500–1600 °С, что определяет формирование плотной структуры и получение прозрачных керамических образцов.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на 20 и 21 Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (2017, 2018 г., Нижний Новгород), 14 и 15 российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) (2017, 2018 г., Москва), 13 и 14 международном симпозиуме по лазерной керамике (2017 г., Фрязино; 2018 г., Окадзаки, Япония), 16 Всероссийской конференции, посвященной 100-летию академика Г.Г. Девярых "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" (2018 г., Нижний Новгород), 3

междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием "Новые материалы" (2017 г., Москва), международной конференции "Синтез и консолидация порошковых материалов" (2018 г., Черноголовка), международной конференции "Прикладная оптика" (2018 г., Санкт-Петербург), V открытом конкурсе научных работ молодых ученых в области физики, химии и технологии наноструктур и элементов наноэлектроники (2021 г., Нижний Новгород).

Личный вклад

Заключается в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определение способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии соискателя.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 12 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем научно-квалификационной работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждений, выводов и списка литературы. Работа изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит 29 рисунков, 13 таблиц, 114 литературных источников.

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5 «Взаимосвязь между составом,

строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературных данных по теме диссертационного исследования. Рассмотрены основные свойства оксида лутеция, сформулированы требования и проанализированы методы получения нанопорошков оксида лутеция и спекания оптической керамики на их основе. Показано, что вакуумное спекание СВС-порошков представляется перспективным подходом к получению лазерной керамики на основе оксида лутеция.

Во второй главе представлены результаты термодинамического исследования реакционных систем «окислитель (нитрат лутеция) – горючее (глицин, лимонная кислота, ацетат лутеция)» и описание методик СВС нанопорошков на основе Lu_2O_3 с использованием различных видов горючего и их свойства.

Термодинамическое исследование влияния состава прекурсоров на параметры СВС порошков оксида лутеция

С целью выбора оптимальных условий синтеза порошков Lu_2O_3 был выполнен термодинамический расчет адиабатической температуры и равновесных продуктов сгорания в реакционных системах $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ путем, где φ – мольная доля окислителя в прекурсор СВС.

На Рис. 1 приведены результаты расчета адиабатической температуры горения реакционных смесей. Для удобства, прекурсоры и порошки, полученные с использованием глицина, лимонной кислоты и ацетата лутеция, будут обозначаться как Lu_2O_3 **Gly**, **Cit** и **AcO**, соответственно. Максимум адиабатической температуры для каждого типа горючего находится в области

стехиометрического соотношения окислителя и горючего и соответствует термодинамически наиболее стабильным продуктам: оксиду лутеция, углекислому газу, воде и азоту.

Соответствующие уравнения (1) – (3) химических реакций можно записать следующим образом:

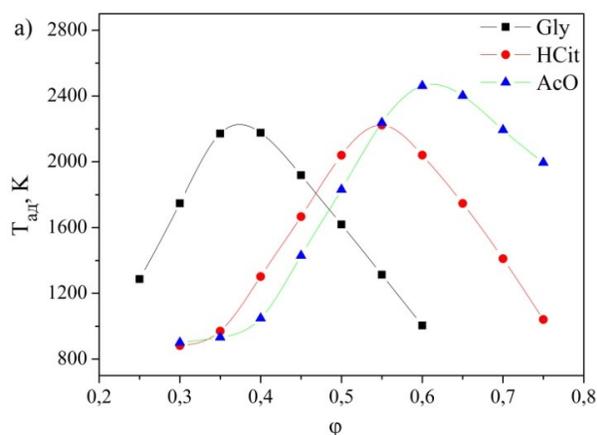
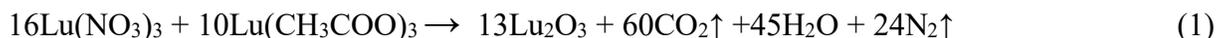


Рис. 1. Адиабатическая температура горения смесей $\phi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (Gly), $\phi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (HCit), $\phi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (AcO)

СВС предпочтительно проводить при высоких температурах в избытке окислителя. За счет этого достигается самораспространение процесса и отсутствие загрязнения продуктов углеродом. На основании термодинамического исследования такие условия обеспечивают прекурсоры следующих составов: $\phi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, где $\phi = 0.60-0.65$, $\phi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, где $\phi = 0.55-0.60$, $(\phi)\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, где $\phi = 0.35-0.45$.

Методики СВС-нанопорошков Lu_2O_3

Методика синтеза прекурсора на основе ацетата лутеция включала растворение навески оксида лутеция в смеси кислот при нагревании и постоянном перемешивании раствора. Прекурсоры на основе глицина и

лимонной кислоты были получены смешением предварительно полученного раствора нитрата лютеция и соответствующей кислоты.

Для инициирования СВС растворы прекурсоров помещали в печь предварительно нагретую до 500°C. Выбранные на основе термодинамических расчётов составы прекурсоров обеспечивают протекание синтеза в самоподдерживающемся режиме и приводят к образованию объемного белого порошка оксида лютеция, состоящего из высокодисперсных частиц. Полученные порошки прокаливали при температуре $T = 750$ °C для удаления остаточного углерода.

Для исследования люминесцентных свойств порошков на основе оксида лютеция с добавкой оксида иттербия из смеси нитратов соответствующих металлов и глицина был осуществлён синтез порошков твёрдых растворов $Yb_{0.1}(Lu_xRE_{1-x})_{1.9}O_3$, где RE = Sc, Y, $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$. Кроме того, для исследования влияния добавки оксида лантана на процессы спекания керамики были синтезированы порошки смешанных оксидов со спекающей добавкой оксида лантана $(Lu_{0.7}Y_{0.25}La_{0.05})_2O_3$ (**Lu70**), $(Lu_{0.45}Y_{0.5}La_{0.05})_2O_3$ (**Lu45**), $(Lu_{0.25}Y_{0.7}La_{0.05})_2O_3$ (**Lu25**) и Lu_2O_3 (**Lu100**), а также порошки $(Lu_{0.7-z}Sc_{0.3}La_z)_2O_3$, где $z = 0.01; 0.02; 0.05$.

Морфологические и структурные свойства синтезированных порошков

Влияние типа горючего на свойства порошков Lu_2O_3

На дифрактограммах СВС-порошков оксида лютеция, полученных с использованием различных видов горючего (Рис. 3), наблюдается полное соответствие положения наблюдаемых пиков кубической фазе Lu_2O_3 ; посторонних рефлексов не наблюдается. Микроснимки СВС-порошков Lu_2O_3 , полученных с использованием различных видов горючего, приведены на Рис. 4. Частицы порошков имеют тонкую губчатую структуру с субмикронной толщиной стенок и эффективным диаметром до нескольких микрометров. Морфология порошков оксида лютеция, полученных из различных

прекурсоров, является характерной для использованного подхода и явным образом не отличается.

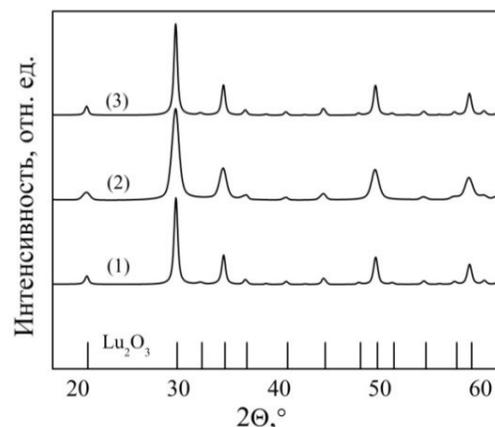


Рис. 3. Дифрактограммы СВС-порошков Lu₂O₃, полученных из различных прекурсоров: Lu₂O₃ (1) AcO, (2) HCl, (3) Gly

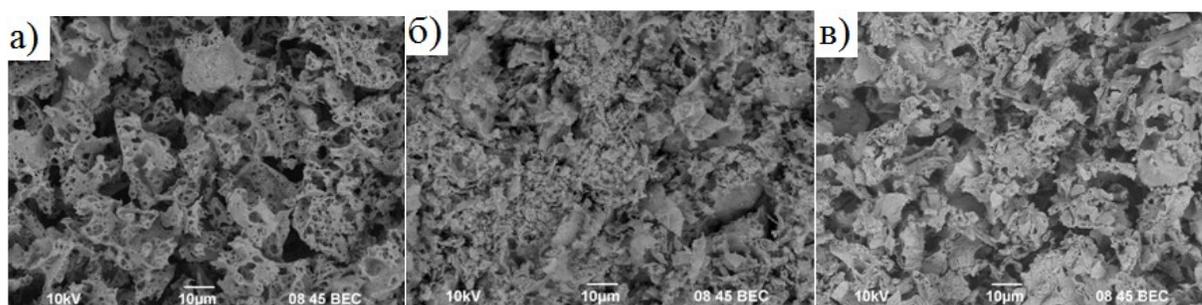


Рис. 4. Микроснимки порошков Lu₂O₃ (а) Gly, (б) AcO, (в) HCl

Кристаллическая структура порошков $Yb_{0.1}(Lu_xRE_{1-x})_{1.9}O_3$, $(Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})_2O_3$ и $(Lu_{0.7-z}Sc_{0.3}La_z)_2O_3$

Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА) синтезированных порошков $Yb_{0.1}(Lu_xRE_{1-x})_{1.9}O_3$, $(Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})_2O_3$ и $(Lu_{0.7-z}Sc_{0.3}La_z)_2O_3$, представленным на Рис. 5 и Рис. 6, все порошки имеют кубическую кристаллическую решётку С-типа полторных оксидов R₂O₃ (структуру биксбиита). Порошки $(Lu_{0.7-z}Sc_{0.3}La_z)_2O_3$ проявляют тенденцию к аморфизации. На дифрактограммах не наблюдается рефлексов других фаз. Таким образом, полученные порошки являются однофазными и соответствуют требованиям для спекания оптической керамики на их основе.

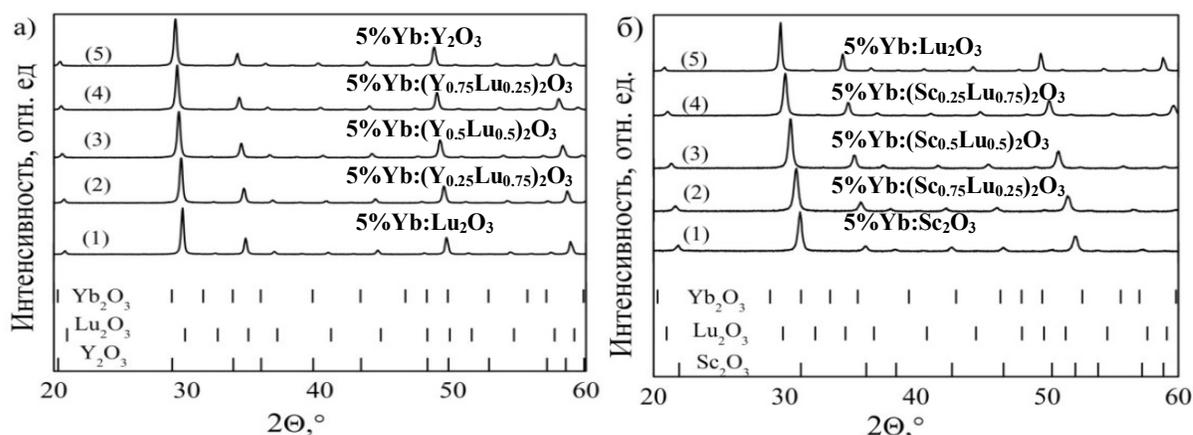


Рис. 5. Дифрактограммы полученных СВС-порошков (а) $\text{Yb}_{0.1}(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$, (б) $\text{Yb}_{0.1}(\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$

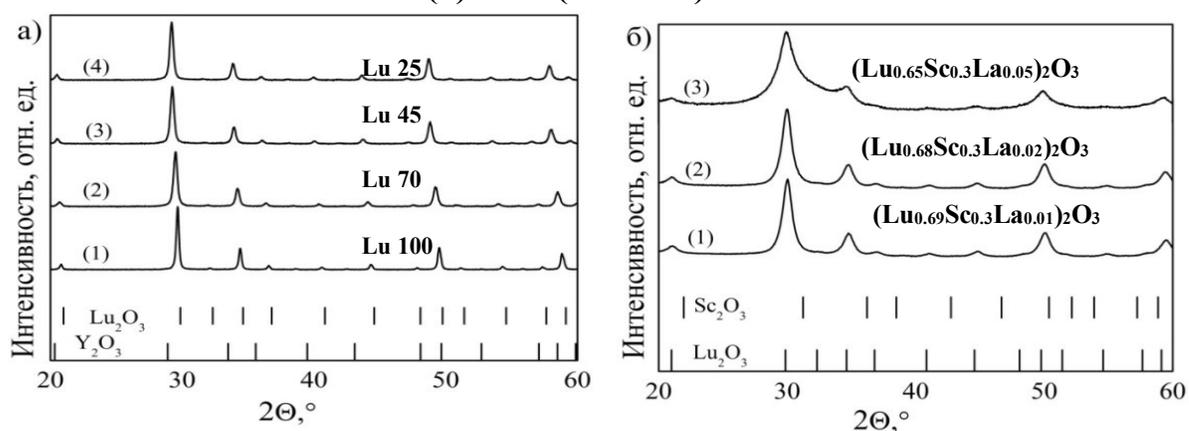


Рис. 6. Дифрактограммы порошков (а) $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, (б) $(\text{Lu}_{0.7-0.95-y}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_{0.05-y})_2\text{O}_3$

Люминесцентные свойства порошков $\text{Yb}_{0.1}(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$, $\text{Yb}_{0.1}(\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$

На Рис. 8 приведен спектр в области длин волн 1010–1060 нм, соответствующей наиболее интенсивной полосе люминесценции ионов иттербия для выбранных составов матриц. В Табл. 1 обобщены рассчитанные значения максимума пика, ширины на полувысоте (ШПВ) и времени затухания люминесценции для порошков $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$. Для всех полученных порошков наблюдается линейная зависимость максимума пика люминесценции ионов Yb^{3+} от состава матрицы, а для твердых растворов также уширение полос люминесценции ионов Yb^{3+} по сравнению с индивидуальными оксидами.

Таблица 1. Значения максимума пика, ширины на полувысоте (ШПВ) и времени затухания люминесценции для порошков $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$

Доля Y_2O_3 в матрице, %	Доля Lu_2O_3 в матрице, %	Доля Sc_2O_3 в матрице, %	ШПВ, нм	Максимум пика люминесценции, нм	τ_1 , мкс	τ_2 , мкс
100	0		17.0	1031.0 ± 0.1	58 ± 1	677 ± 10
0	100		18.0	1033.6 ± 0.1	26 ± 1	735 ± 10
0		100	16.4	1041.0 ± 0.1	6 ± 1	54 ± 3
25	75		19.0	1032.8 ± 0.1	68 ± 1	716 ± 20
50	50		18.0	1032.4 ± 0.1	3 ± 1	513 ± 20
75	25		18.0	1031.6 ± 0.1	3 ± 1	495 ± 10
	25	75	20.6	1035.6 ± 0.1	101 ± 2	357 ± 20
	50	50	22.0	1037.6 ± 0.1	79 ± 2	320 ± 20
	75	25	20.0	1039.5 ± 0.1	85 ± 3	407 ± 20

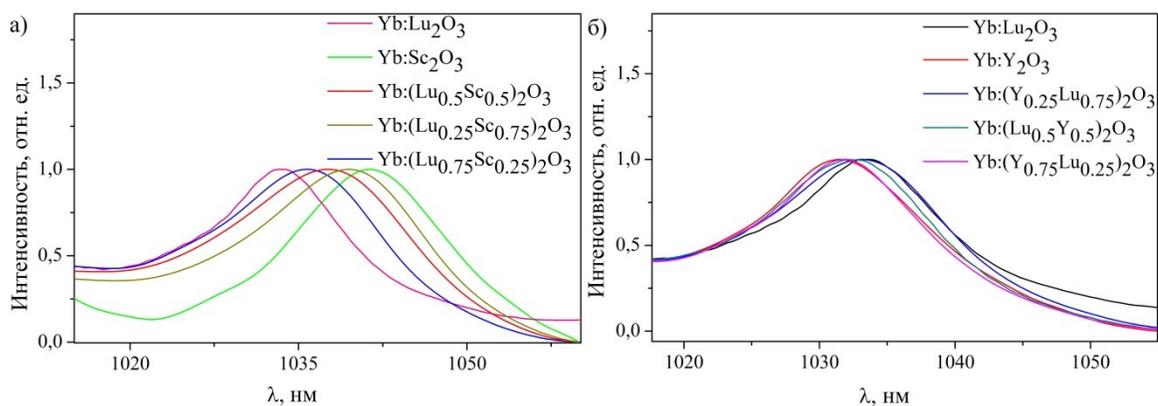


Рис. 8. Область 1010–1060 нм спектра люминесценции порошков $5\% \text{Yb}:(\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{O}_3$ (а), $5\% \text{Yb}:(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{O}_3$ (б)

В третьей главе приведено описание методики вакуумного спекания керамических образцов на основе Lu_2O_3 , результаты исследования влияния спекающей добавки La_2O_3 на микроструктуру керамик на основе оксида лютетия, а также свойства полученных.

Получение оптической керамики на основе Lu_2O_3 из СВС-порошков

Вакуумное спекание порошков чистого Lu_2O_3 , синтезированных из различных прекурсоров, независимо от типа горючего не привело к получению прозрачных образцов. В связи с этим были синтезированы порошки, содержащие спекающие добавки ($5\% \text{La}_2\text{O}_3$ и $25\% \text{Y}_2\text{O}_3$). На Рис. 9 приведены фотографии керамик $(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ после вакуумного спекания при $T =$

1750 °С 5 часов из порошков Lu_2O_3 **Gly**, **AcO** и **Cit**. Образцы, полученные из ацетата лютеция и лимонной кислоты, являлись опалесцентными, в то время как образец, изготовленный из порошка Lu_2O_3 **Gly**, был визуально прозрачным. В связи с таким явным отличием свойств, для дальнейших работ по спеканию керамик использовались глицинатные порошки.



Рис. 9. Внешний вид керамик $(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, полученных с использованием порошков, синтезированных из различных прекурсоров

Влияние La_2O_3 на структурные свойства керамики $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$, $z = 0.01, 0.02, 0.05$

Спекание твердого раствора $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$ не приводит к получению прозрачной керамики, что может быть связано с образованием при высоких температурах вторичных фаз. На дифрактограммах керамических образцов можно видеть рефлексы фаз La_2O_3 ($2\theta^\circ = 28.5\text{--}30.3$) и LaScO_3 ($2\theta^\circ = 31.08$) на уровне предела обнаружения (Рис. 10 (а,б)).

Исследование микроструктуры и кинетики роста зерен в керамике $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$

Для оксидов $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ было исследовано влияние добавки оксида лантана на процессы спекания и роста зёрен в процессе вакуумного спекания. Микроснимки поверхности излома образцов **Lu100** и **Lu70**, полученных спеканием при температурах 1450°С и 1750°С и времени выдержки 5 часов представлены на Рис. 11. В образцах, полученных при температуре спекания 1450 °С, не наблюдается открытая пористость. При температуре 1750 °С значительный рост среднего размера зерна наблюдается во всех керамиках. Образец **Lu70** демонстрирует плотную структуру, свободную от пор, в то время как образец **Lu100** на границах зерен и в местах тройных стыков содержит поры размером порядка нескольких микрон.

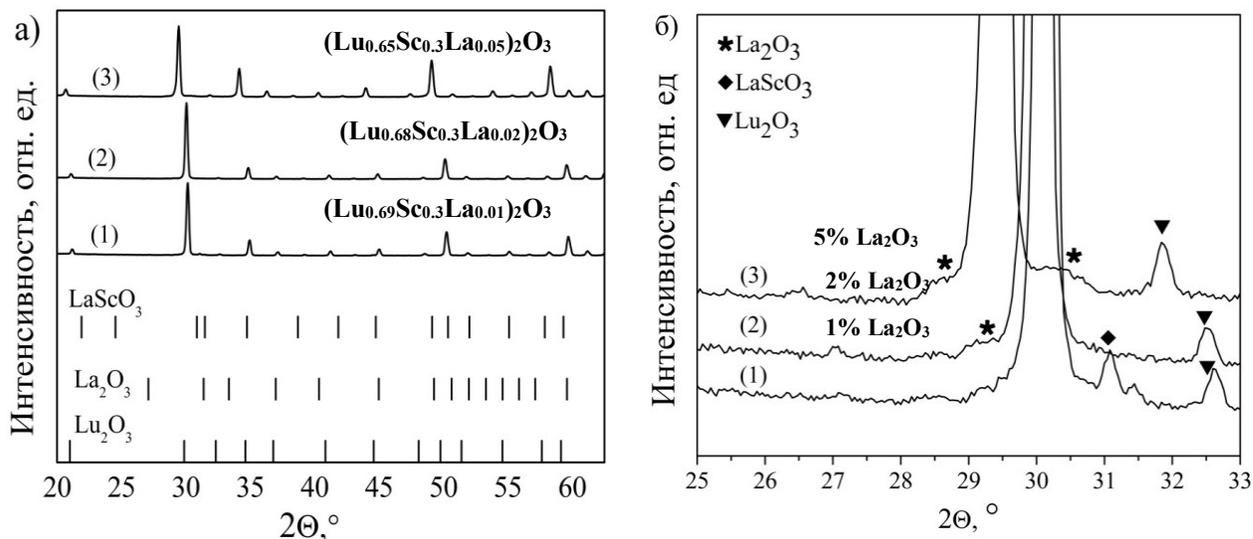


Рис. 10. Дифрактограммы керамических образцов (а) $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$ и (б) область дифрактограммы $2\theta^\circ = 25-33$

Была изучена зависимость среднего размера зерна, рассчитанного по микрофотографиям, от температуры спекания. С помощью данной зависимости было проведено исследование кинетики роста зерен по методике, согласно которой

$$D^m(t) - D^m(t_0) = Kt, \quad (4)$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right), \quad (5)$$

где D –средний размер зерна, m –показатель степени, варьирующийся от 1 до 4 в зависимости от механизма спекания, t – время выдержки, K –константа скорости, Q_a – энергия активации роста зерна.

На Рис. 13 приведены зависимости $D(t)^m - D(t_0)^m - t$ (ч) для температуры спекания 1700°C , наилучшим образом они аппроксимируются при m равном двум. Из этого следует, что как в чистом оксиде лютетия, так и в твёрдых растворах $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ преобладает твердофазный механизм спекания.

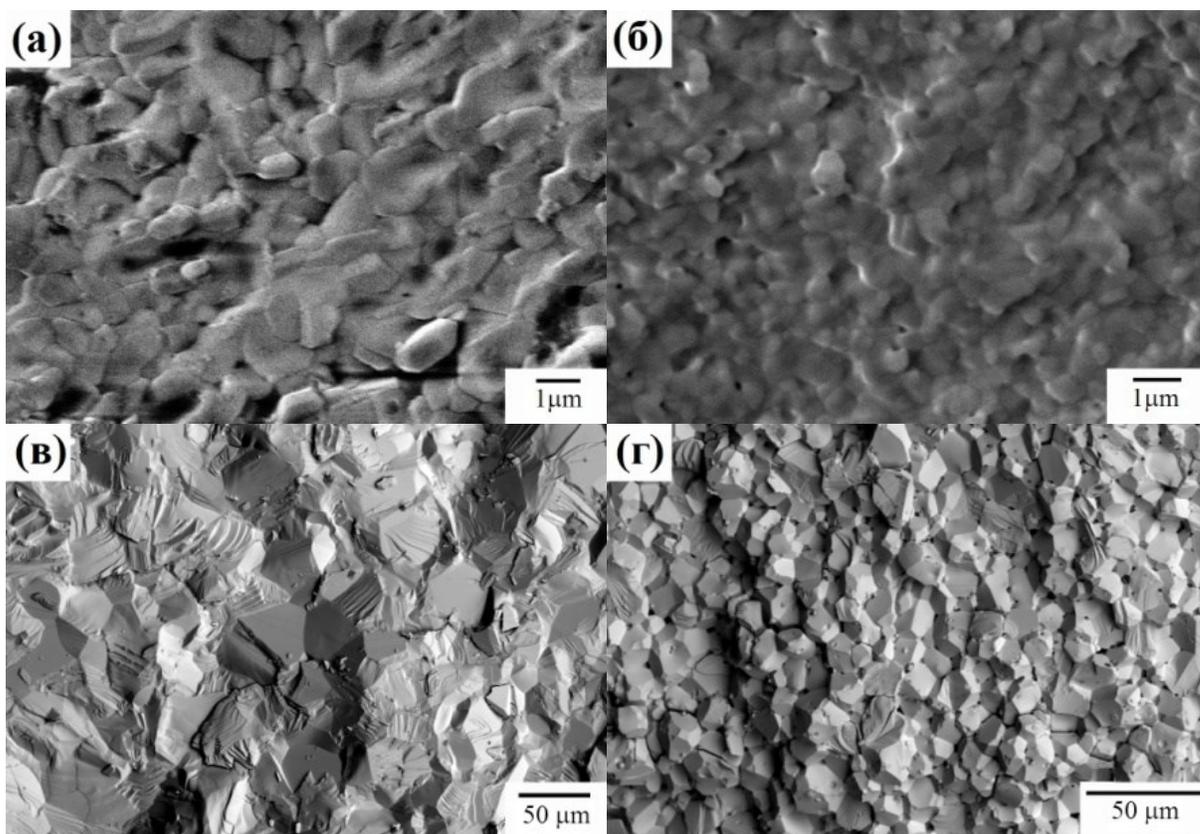


Рис. 11. Микроснимки поверхностей излома керамики Lu70 (а,в) и Lu100 (б,г), полученных вакуумным спеканием при $T = 1450\text{ °C}$ и 1750 °C и времени выдержки 5 ч

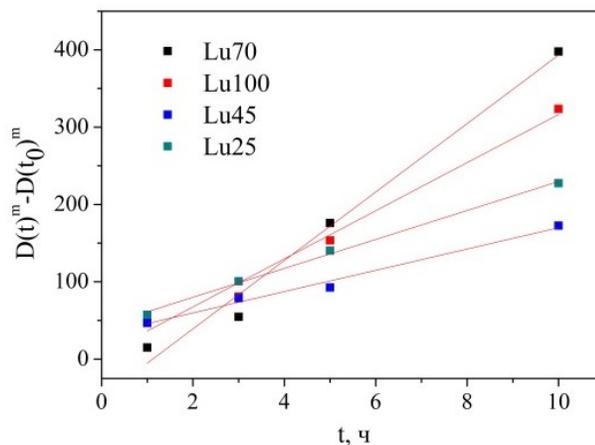


Рис. 13. Зависимость среднего размера зерна керамик оксидов лютетия-иттрия-лантана от времени выдержки при температуре 1700 °C : Lu70 (а), Lu100 (б), Lu45 (в) и Lu25 (г)

Для количественной характеристики процессов спекания была рассчитана энергия активации роста зерна в данных керамиках. На Рис. 14 приведены

результаты оценки энергии активации роста зерна по углу наклона $\ln(D(t)^2 - D(t_0)^2) - 1/T$ (t и t_0 составляли 5 и 0 часов, соответственно) для образцов составов **Lu70** и **Lu100**. Найденные значения энергии активации в пределах доверительных интервалов не различаются, что указывает на незначительное влияние оксида лантана на рост зёрен в керамике оксидов лютеция-иттрия.

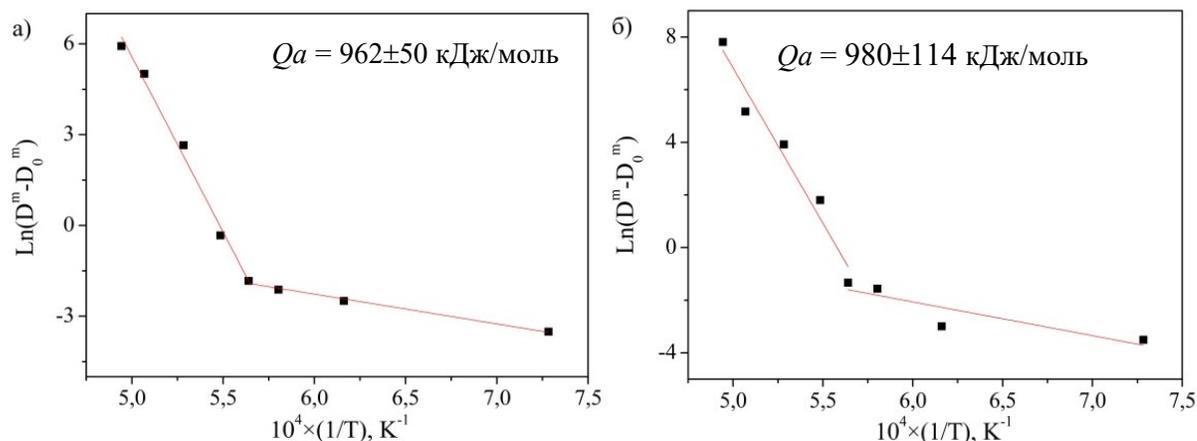


Рис. 14. Зависимость $\ln[(D^m(t) - D^m(t_0))]$ керамик оксида лютеция и твёрдых растворов оксидов иттрия-лютеция-лантана от обратной температуры: Lu100 (а), Lu70 (б)

Спекаемость компактов оксида лютеция и твёрдых растворов $(Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})_2O_3$

Результаты дилатометрического анализа керамик Lu_2O_3 и $(Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})_2O_3$ представлены на Рис. 15. Усадка образцов протекает в два этапа. В отличие от чистого оксида лютеция в твёрдых растворах спекание на втором этапе протекает гораздо интенсивнее. При температурах 1620–1750°C для керамик Lu_2O_3 плотность не превосходит 95%, а для образцов твёрдых растворов достигает рентгеновской. Таким образом, введение добавки La_2O_3 способствует формированию беспористой плотной структуры оптической керамики.

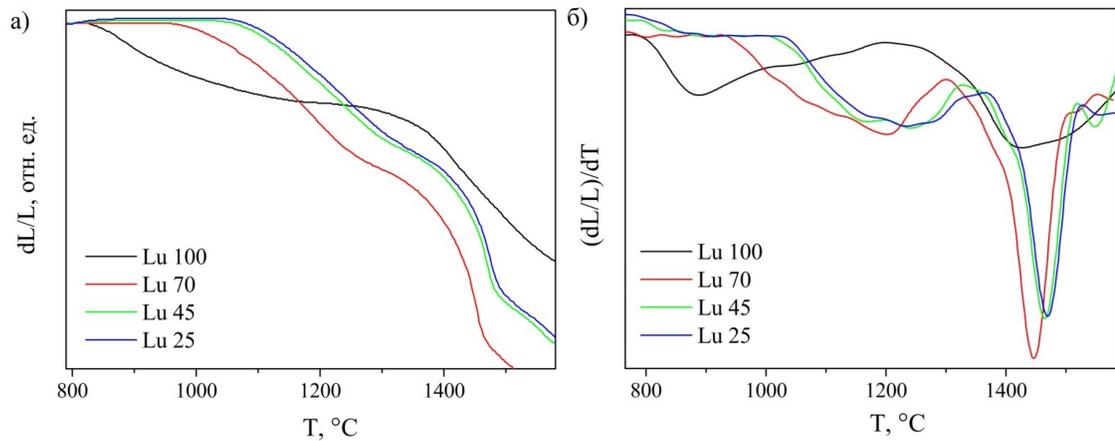


Рис. 15. Усадка (а) и скорость усадки (б) керамик оксида лютеция и твёрдых растворов оксидов лютеция-иттрия-лантана

Оптические свойства керамики на основе твердых растворов оксидов $(Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})_2O_3$, легированных иттербием

Для керамических образцов оксидов $(Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})_2O_3$ с добавкой Yb были измерены спектры пропускания и люминесценции (Рис. 17 (а,б)). Наибольшим светопропусканием (78%, $\lambda = 800$ нм) обладает керамика $(Lu_{0.65}Y_{0.25}La_{0.05}Yb_{0.05})_2O_3$. Ширина на полувысоте (ШПВ) для керамики на основе твердых растворов не меняется и составляет 18 нм, что больше по сравнению с оксидом лютеция (16 нм).

Образец керамики с лучшими оптическими свойствами $(Lu_{0.65}Y_{0.25}La_{0.05}Yb_{0.05})_2O_3$ был выбран для исследования генерационных свойств. В результате при накачке диодным лазером с длиной волны $\lambda = 940$ нм возникала генерация в импульсно-периодическом режиме с максимумом на длине волны $\lambda = 1032$ нм. Максимальная дифференциальная эффективность составила 20%. На сегодняшний день это единственный результат по лазерной генерации в керамике на основе оксида лютеция со спекающей добавкой La_2O_3 , а достигнутое высокое значение эффективности генерации свидетельствует о перспективности выбранных подходов к получению исходных порошков для спекания, а также метода консолидации в плотный керамический образец.

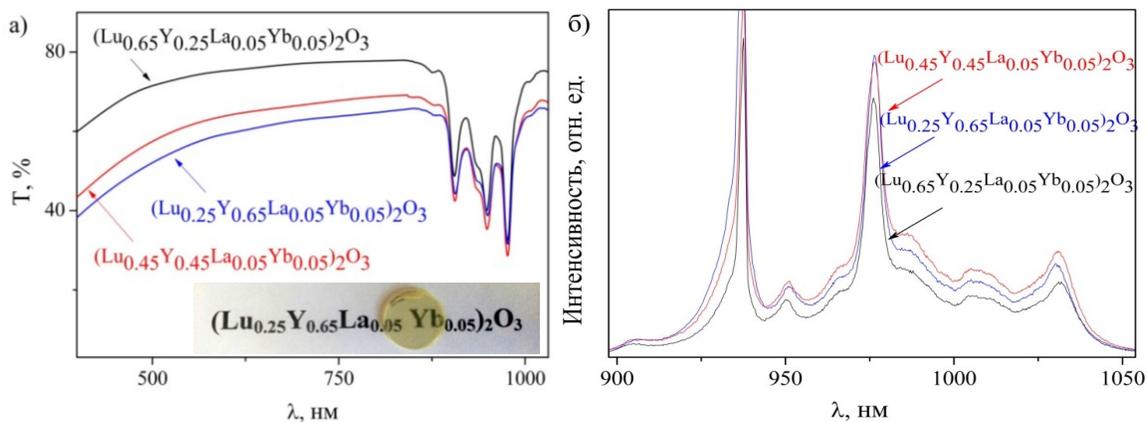


Рис. 17. Спектр пропускания (а) и спектр люминесценции (б) керамики на основе твердых растворов 5% Yb:(Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})₂O₃

В четвертой главе проведен анализ полученных результатов исследований и их обсуждение. Рассмотрены особенности проведения процесса СВС порошков на основе оксида лютетия. Сделан вывод о том, что значительное отличие спекаемости порошков, полученных из разных прекурсоров, связано с разной степенью агломерации СВС-порошков.

При рассмотрении люминесцентных свойств порошков Yb_{0.1}(Lu_xRE_{1-x})_{1.9}O₃ установлено, что основной причиной уширения полос люминесценции в смешанных оксидах редкоземельных элементов, легированных иттербием, является разупорядочение кристаллической структуры. Подтверждением этому является наблюдаемая корреляция между шириной пика и разницей в ионных радиусах ионов матрицы.

Приведено объяснение механизма действия спекающих добавок и их роль в формировании прозрачного керамического материала Lu₂O₃. Показана перспективность полученных материалов для использования в качестве активной среды твердотельных лазеров.

Список литературы состоит из библиографической информации об основных научных публикациях и информационных источниках, использованных при составлении литературного обзора и анализе полученных результатов.

Выводы

1) Изучены физико-химические закономерности процессов, протекающих при получении СВС-порошков и оптической керамики оксида лютеция с добавками оксидов редкоземельных элементов вакуумным спеканием. Разработана методика изготовления высокоплотной оптической керамики для активных сред твердотельных лазеров.

2) Проведено термодинамическое исследование реакционных систем $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{-Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Показано, что для синтеза высокодисперсных порошков целесообразно использование прекурсоров составов $(\varphi)\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{-(1-}\varphi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, где $\varphi=0.60\text{--}0.65$, $(\varphi)\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{-(1-}\varphi)\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, где $\varphi=0.55\text{--}0.60$, $(\varphi)\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{-(1-}\varphi)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, где $\varphi=0.35\text{--}0.45$.

3) Разработана методика СВС особо чистых высокодисперсных порошков оксида лютеция с использованием в качестве горючего глицина, лимонной кислоты и ацетата лютеция. Установлено, что синтезированные порошки имеют кубическую структуру оксидов редкоземельных элементов; морфология порошков, по данным электронной микроскопии, характеризуется наличием рыхлых агломератов с пористой структурой и не зависит от состава продукта; порошки, полученные с использованием глицина, наилучшим образом отвечают требованиям для получения прозрачной керамики Lu_2O_3 .

4) Проведён синтез порошков смешанных оксидов лютеция, иттрия и скандия, легированных иттербием $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Y, Sc}$), а также порошков со спекающей добавкой оксида лантана составов $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ и $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$ глицин-нитратным методом. Показано, что все синтезированные порошки имеют структуру твёрдого раствора оксидов редкоземельных элементов. Обнаружено, что положение максимумов полос люминесценции ионов иттербия находится в линейной зависимости от состава твёрдого раствора. В порошках $\text{Yb}:(\text{LuY})_2\text{O}_3$ и $\text{Yb}:(\text{LuSc})_2\text{O}_3$ наблюдается уширение полос люминесценции с 18 до 22 нм по сравнению с индивидуальным оксидом $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$.

5) Разработана методика вакуумного спекания оптической керамики на основе Lu_2O_3 со спекающей добавкой La_2O_3 . Исследованы структурные и оптические свойства керамики $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$ и $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$. Показано, что при температурах спекания керамики на основе оксидов лютеция-скандия с добавкой оксида лантана происходит образование вторичной фазы LaScO_3 , в то время как образцы $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ сохраняют структуру твердого раствора и могут быть использованы для получения прозрачных керамик.

6) Проведено исследование процессов роста зерен и уплотнения в керамиках чистого оксида лютеция Lu_2O_3 и твердых растворов $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Установлено, что спекание твердых растворов $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, как и чистого оксида лютеция, протекает по твердофазному механизму, введение добавки оксида лантана приводит к значительному увеличению скорости усадки при температуре около $1500\text{ }^\circ\text{C}$ и позволяет достичь формирования беспористой плотной структуры оптической керамики.

7) Получена серия керамических образцов $5\%\text{Yb}:(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, исследованы их оптические и люминесцентные свойства. Установлено уширение полос люминесценции на длине волны $1.03\text{ }\mu\text{m}$ с 16 nm для $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ до 18 nm для твердых растворов. На образцах керамики $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$ получена генерация лазерного излучения с эффективностью 20% от энергии накачки.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Новикова, А.В.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков Lu_2O_3 для оптической керамики / Д.А. Пермин, **А.В. Новикова**, Е.М. Гавришчук, С.С. Балабанов, А.А. Сорокин // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1359–1364.
2. **Novikova, A.V.** Synthesis and luminescence properties of Yb-doped Y_2O_3 , Sc_2O_3 and Lu_2O_3 solid solutions nanopowders / **A.V. Novikova**, D.A. Permin, S.V. Kurashkin, A.P. Savikin, E.M. Gavrishchuk, S.S. Balabanov, N.M. Khamaletdinova // Optical material. 2018. №77. P. 240–245.
3. **Novikova, A.V.** Self-propagating high-temperature synthesis and luminescent properties of ytterbium doped rare earth (Y, Sc, Lu) / D.A. Permin, **A.V. Novikova**, S.S. Balabanov, E.M. Gavrishchuk, S.V. Kurashkin, A.P.Savikin //

- IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. № 347. P. 1–8.
4. **Novikova, A.V.** Fabrication of Yb-doped $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ solid solutions transparent ceramics by self-propagating high-temperature synthesis and vacuum sintering / D.A. Permin, S.S. Balabanov, **A.V. Novikova**, I.L. Snetkov, O.V. Palashov, A.A. Sorokin, M.G. Ivanov // *Ceramics International*. 2019. №45. P. 522–529.
 5. **Новикова, А.В.** Синтез и люминесцентные свойства порошков твёрдых растворов оксидов редкоземельных элементов (Y, Sc, Lu) с добавкой ионов иттербия / Д.А. Пермин, **А.В. Новикова**, Е.М. Гаврищук, С.В. Курашкин, А.П. Савикин // Сб. тезисов Третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы». 2017. С. 429.
 6. **Новикова, А.В.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков оксидов редкоземельных элементов / Д.А. Пермин, Е.М. Гаврищук, А.М. Кутьин, А.Д. Плехович, **А.В. Новикова**, О.Н. Ключик.. Сб. тезисов Третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы». 2017. С. 168.
 7. **Новикова, А.В.** Получение оптической керамики твёрдых растворов оксидов иттрия и лютеция, легированных иттербием / **А.В. Новикова**. Сб. тезисов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием). 2017. С. 204–205.
 8. **Новикова, А.В.** Спекание оптической керамики на основе твердых растворов оксидов РЗЭ (Y; Sc; Lu) / **А.В. Новикова**. Сб. тезисов XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2018. С. 214.
 9. **Новикова, А.В.** Вакуумное спекание оптической керамики оксидов лютеция и иттрия с добавкой оксида лантана / Д. А. Пермин, С. С. Балабанов, Е. М. Гаврищук, **А. В. Новикова**. Сб. тезисов Международной конференции «Синтез и консолидация порошковых материалов», 2018. С. 517–520.
 10. **Новикова, А.В.** Получение высокодисперсных порошков оксида лютеция для оптической керамики / **А.В. Новикова**, Д.А. Пермин, Е.М. Гаврищук. Сб. тезисов XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). 2017. С. 518.
 11. **Novikova, A.V.** Fabrication of rare earth oxides optical ceramics by sintering of the SHS-derived nanopowders / **A.V. Novikova**, D.A. Permin, S.S. Balabanov, E.M. Gavrishchuk, I.L. Snetkov, O.V. Palashov. Book of Abstracts of the 13th laser ceramics symposium. International symposium on transparent ceramics for photonic applications. 2017. P. 20.

12. **Novikova, A.V.** Vacuum sintering of Yb-doped $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ solid solutions transparent ceramics / D.A. Permin, S. S. Balabanov, **A.V. Novikova**, I.L. Snetkov, O.V. Palashov, A.A. Sorokin, M.G. Ivanov. Book of Abstracts of the 14th Laser Ceramics Symposium. 2018. P. 24.
13. **Новикова, А.В.** Оптическая керамика на основе твёрдых растворов оксидов редкоземельных элементов (Y, Sc, Lu), легированных ионами иттербия / **А.В. Новикова**, Д.А. Пермин. Сб. тезисов XXI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием), 2018. С. 504.
14. **Новикова, А.В.** Вакуумное спекание лазерной керамики на основе твёрдых растворов оксидов иттрия и лютеция, легированных иттербием / **А.В. Новикова**, Д.А. Пермин, Е.М. Гавришук, И.Л. Снетков. Сб. тезисов XVI Всероссийской конференции и IX Школы молодых ученых, посвященных 100-летию академика Г.Г. Девятовых "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". 2018. С. 84.
15. **Новикова, А.В.** Лазерные и магнитооптические керамические материалы на основе оксидов редкоземельных элементов / Д.А. Пермин, С.С. Балабанов, **А.В. Новикова**, Е.Е. Ростоккина, И.Л. Снетков, О.В. Палашов, А.И. Яковлев. Международная конференция «Прикладная оптика-2018». 2018. С. 46.
16. **Novikova, A.V.** Novel optical ceramic materials based on the rare earth oxides / D.A. Permin, S.S. Balabanov, **A.V. Novikova**, Ye. E. Rostokina, I.L. Snetkov, O.V. Palashov, A.I. Yakovlev. Materials science of the future: research, development, scientific training. 2019. P. 72.