

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых
Российской академии наук

На правах рукописи



НОВИКОВА АНАСТАСИЯ ВАЛЕРЬЕВНА

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

1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
и.о. зав. каф. неорганической химии
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, доцент,
к.х.н. Пермин Дмитрий Алексеевич

Нижний Новгород – 2021

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Свойства и методы получения оптической керамики на основе Lu_2O_3 (литературный обзор).....	11
1.1. Строение и оптические свойства Lu_2O_3	11
1.2. Требования к структуре и примесному составу оптической керамики Lu_2O_3	15
1.3. Основные способы изготовления лазерной керамики на основе Lu_2O_3	19
1.3.1. Методы синтеза нанопорошков оксида лутеция для изготовления прозрачной керамики	19
- <i>Осаждение из растворов</i>	20
- <i>Лазерная сублимация</i>	22
- <i>Флейм-спрей пиролиз</i>	23
- <i>Золь-гель метод</i>	24
- <i>Гидротермальный метод</i>	25
- <i>Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)</i>	26
1.3.2. Методы компактирования порошков Lu_2O_3	30
- <i>Холодное одноосное и изостатическое прессование</i>	30
- <i>Шликерное литье</i>	31
1.3.3. Методы спекания керамики на основе Lu_2O_3	32
- <i>Вакуумное (свободное) спекание</i>	32
- <i>Одноосное и изостатическое горячее прессование</i>	35
- <i>Электроимпульсное плазменное спекание</i>	38
Глава 2. Разработка методик СВС особо чистых порошков Lu_2O_3 с применением различных видов горючего.....	41
2.1. Используемые материалы и реактивы	41
2.2. Термодинамическое исследование влияния состава прекурсоров на продукты СВС порошков оксида лутеция.....	46
2.3. Получение СВС-нанопорошков Lu_2O_3	52
2.4. Морфологические и структурные свойства синтезированных порошков.....	56
2.4.1. Влияние типа горючего на свойства порошков Lu_2O_3	56
2.4.2. Кристаллическая структура СВС-порошков Lu_2O_3 с добавкой оксидов редкоземельных элементов (Y, Sc, Yb, La).....	59

2.4.3. Исследование содержания газообразующих примесей в СВС-порошках на основе Lu_2O_3	64
2.5. Люминесцентные свойства порошков $\text{Yb}_{0.1}(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$, $\text{Yb}_{0.1}(\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$	66
Глава 3. Получение оптической керамики на основе Lu_2O_3 из СВС-порошков и исследование её свойств.....	71
3.1. Влияние типа прекурсора и добавок оксидов РЗЭ на возможность спекания оптической керамики на основе оксида лютетия.....	72
3.2. Влияние La_2O_3 на структурные свойства керамики $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$, $z = 0.01, 0.02, 0.05$	73
3.3. Влияние La_2O_3 на формирование микроструктуры и свойства керамик $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, $y = 0.25, 0.45, 0.7, 1$	75
3.3.1 Исследование микроструктуры и кинетики роста зерен в керамике $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$	75
3.3.2 Спексаемость компактов оксида лютетия и твёрдых растворов $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$	81
3.3.3. Примесный состав оптической керамики на основе оксида лютетия, полученной вакуумным спеканием СВС-порошков.....	83
3.3.4. Оптические свойства керамики на основе твердых растворов оксидов $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, легированных иттербием.....	85
Глава 4. Обсуждение результатов.....	90
<i>СВС порошков на основе оксида лютетия и их свойства</i>	90
<i>Спекание оптической керамики на основе оксида лютетия</i>	94
<i>Свойства полученной керамики на основе оксида лютетия</i>	96
Выводы.....	98
Список литературы.....	100

Введение

Актуальность работы

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 °С). 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 и задачи диссертационной 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.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих задач:

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 прекурсором 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 $5\%\text{Yb}:(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, продемонстрирована лазерная генерация на образцах керамики $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$.

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 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{--NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{--Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ для синтеза высокодисперсных порошков Lu_2O_3 , составившие $(\varphi)\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{--}(1-\varphi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, 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 $\varphi = 0.35\text{--}0.45$;

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 $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ и $5\%\text{Yb}:(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$; определены условия спекания оптической керамики оксида лютеция с добавкой оксидов иттрия и лантана;

На основе синтезированных порошков методом вакуумного спекания получены керамические образцы состава $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$, 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 диссертации

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.

Глава 1. Свойства и методы получения оптической керамики на основе Lu_2O_3 (литературный обзор)

1.1. Строение и оптические свойства Lu_2O_3

Оксид лютетия в 1907 году независимо друг от друга открыли французский химик Жорж Урбэн, австрийский минералог Карл Ауэр фон Вельсбах и американский химик Чарльз Джеймс в виде примеси к оксиду иттербия [1].

На Рис. 1 представлена кристаллическая структура оксида лютетия [2]. Большие и маленькие сферы обозначают атомы Lu и O, соответственно. Оксид лютетия, также как и его ближайшие аналоги, оксиды иттрия и скандия, до температур порядка 2200–2300 °С имеет кубическую кристаллическую решётку С-типа, изоморфную минералу биксбииту $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$. Ионы R^{3+} образуют два типа катионных слоев в кристаллической решетке. Один из них состоит из ионов R^{3+} с точечной симметрией C_2 , в то время как другие содержат равное количество ионов R^{3+} с точечной симметрией C_2 и $C_{3i}(S_6)$ [3].

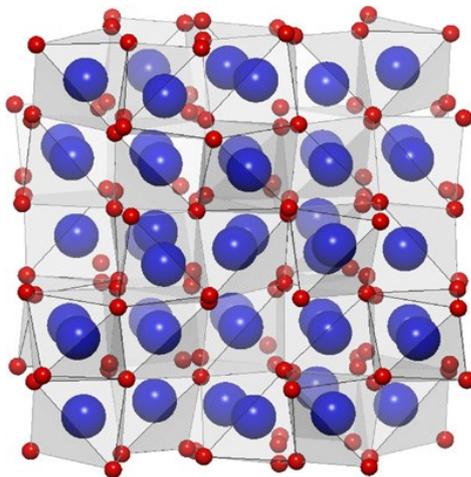


Рис. 1. Полиэдрическое изображение кубической структуры оксида лютетия

Оксид лютетия, легированный ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), в первую очередь иттербия, является перспективным материалом для использования в качестве активных сред твердотельных лазеров.

На Рис. 2 приведена схема расщепления электронных уровней иона Yb^{3+} в матрице Lu_2O_3 . Люминесценция ионов иттербия обусловлена внутренними $4f-4f$ переходами между уровнями ${}^2F_{5/2}$ (возбужденное состояние) и ${}^2F_{7/2}$ (основное состояние) [4].

Генерация лазерного излучения обычно достигается накачкой диодными лазерами в полосу поглощения ${}^2F_{7/2}(0,1) \rightarrow {}^2F_{5/2}(1,2)$ в диапазоне 937–950 нм или в более интенсивную полосу поглощения ${}^2F_{7/2}(0,1) \rightarrow {}^2F_{5/2}(1,1)$ в диапазоне 976–980 нм. В этих условиях излучение генерируется в диапазоне 1030–1040 нм (${}^2F_{5/2}(1,1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(0,3)$) в квази-трехуровневой схеме или в диапазоне 1077–1080 нм (переход ${}^2F_{5/2}(1,1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(0,4)$) в четырехуровневой схеме [5].

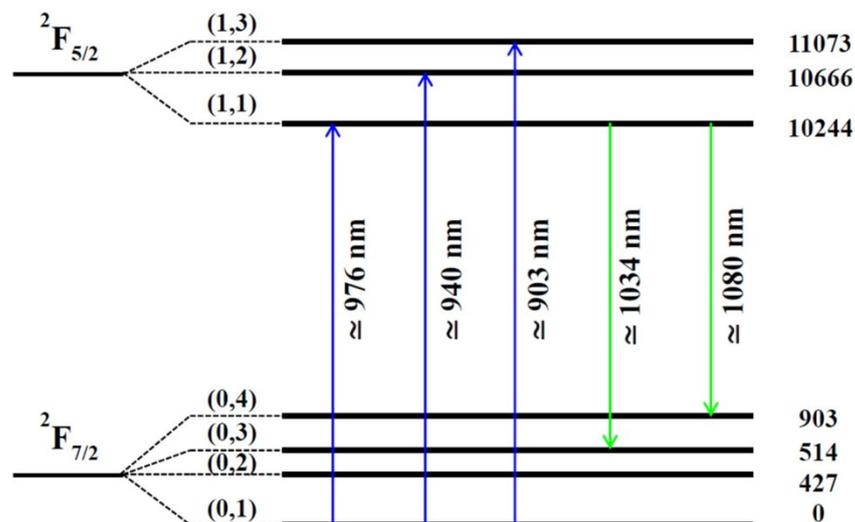


Рис. 2. Схема энергетических уровней ионов Yb^{3+} в матрице Lu_2O_3

Авторы работ [6, 7] приводят оптические и теплофизические свойства керамик на основе оксида лютетия в сравнении с оксидами иттрия и скандия, а также алюмоиттриевым гранатом (АИГ) – наиболее широко применяемым лазерным материалом ближнего инфракрасного (ИК) диапазона.

Таблица 1. Некоторые свойства оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и алюмоиттриевого граната (АИГ)

	Lu_2O_3	Sc_2O_3	Y_2O_3	АИГ
Температура плавления (°C)	2450	2430	2430	1930
Структура решетки	кубическая	кубическая	кубическая	кубическая
Пространственная группа	T_h^7	T_h^7	T_h^7	O_h^{10}
Точечные группы симметрии ионов РЗЭ	C_2, C_{3i}	C_2, C_{3i}	C_2, C_{3i}	D_2, C_{3i}, S_4
Параметр элементарной ячейки (Å)	10.391	9.844	10.603	12.00
Эффективный радиус ионов матрицы (Å)	0.86	0.745	0.90	1.02
Теплопроводность (Вт/м·К)	12.5	16.5	13.6	11.0
Теплопроводность при легировании 3% Yb (Вт/м·К)	11.0	6.6	7.7	6.8
Диапазон прозрачности (мкм)	0.23 – 8.5	0.22 – 8	0.23 – 8	0.18 – 6
Показатель преломления ($\lambda = 0.59$ мкм)	1.94	1.99	1.93	1.83
Твердость по Моосу	7	<6.8	6.8	8.5

Как видно из литературных данных (Табл. 1), указанные материалы обладают схожими физико-химическими свойствами: высокой температурой плавления, достаточной твердостью, изотропной кристаллической структурой. Немаловажным является широкий диапазон прозрачности, что позволяет минимизировать в этих средах вероятность безызлучательной релаксации активных ионов.

Среди рассмотренных материалов, оксид лютеция, легированный ионами иттербия, имеет самую высокую теплопроводность (11 Вт/м·К). Это является очень важным, так как в условиях накачки лазерной среды необходимым является обеспечение эффективного теплоотвода во избежание перегрева и разрушения образца. Уменьшение теплопроводности оксида лютеция при легировании минимально, что связано с незначительным

рассеянием фононов, обусловленным близостью ионных радиусов Yb^{3+} (0.87 Å [8]) и Lu^{3+} (0.86 Å) [8, 9].

Кроме того, интерес представляет получение лазерных материалов на основе твёрдых растворов оксида лютетия с оксидами иттрия и скандия. Смешанные оксиды (LuYO_3 , LuScO_3) обладают схожими кристаллографическими свойствами по сравнению с чистыми полуторными оксидами, содержащими только один тип ионов металла. Авторами [10] было проведено исследование люминесценции ионов иттербия в монокристаллах индивидуальных оксидов и твердых растворов YScO_3 , LuScO_3 , YScLuO_3 (Табл. 2). Отмечено значительное уширение полос люминесценции для смешанных оксидов и, как следствие, возможность снижения минимальной длительности импульсов более чем в полтора раза до 51 фс.

Таким образом, данные материалы являются перспективными для изготовления активных элементов фемтосекундных лазеров (лазеров ультракоротких импульсов).

Таблица 2. Ширина и длительность импульса в исследованных редкоземельных полуторных оксидах

Материал	Минимальная длительность импульса, фс	Ширина полосы излучения, нм
$\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$	80	14
$\text{Yb:Lu}_2\text{O}_3$	86	13
$\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$	93	12
Yb:LuScO_3	51	22
Yb:YScO_3	51	22
Yb:ScYLO	62	18

Использование оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве активных сред лазеров возможно в виде монокристаллов или керамики [10 – 12]. По сравнению с технологией монокристаллов, главной трудностью которой являются высокие температуры плавления оксидов РЗЭ, керамический подход даёт больше возможностей управления составом матрицы, создания крупногабаритных и градиентно-легированных активных элементов, позволяет улучшить их механические свойства. Развитые за

последние два десятилетия методы получения лазерных керамических материалов открыли возможности создания новых сред с размерами, достаточными для использования в мощных лазерных источниках.

1.2. Требования к структуре и примесному составу оптической керамики Lu_2O_3

В отличие от монокристаллов, керамические материалы обладают поликристаллической структурой, состоящей из зерен, разделенных границами.

На Рис. 3 приведена схема эволюции микроструктуры оптической керамики при спекании. На начальной стадии (1) происходит припекание частиц порошка друг к другу, сопровождающееся образованием перешейка между ними. На второй стадии спекания (2–3) происходит разрастание перешейка, а общая пористость изменяется в основном за счет уменьшения объёма открытых пор. На конечной стадии (4) остаются только изолированные поры, и спекание материала до плотного состояния (5) возможно только в случае диффузионного залечивания этих пор, в то время как процессы собирательной рекристаллизации и коалесценции пор не приводят к усадке и являются нежелательными [13].

Обычно в керамических материалах потери на поглощение и рассеяние излучения на структурных несовершенствах материала и микровключениях (частицах) существенно превышают величину собственных потерь [14]. Основными факторами, ухудшающими прозрачность керамики, являются поглощение примесями и светорассеяние на остаточных порах, границах зерен, вторичных примесных фазах, а также двулучепреломление в анизотропных материалах (Рис. 4) [5].

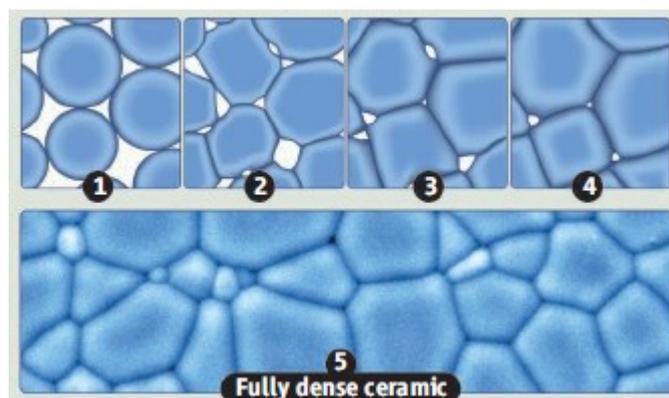


Рис. 3. Эволюция микроструктуры оптической керамики во время спекания

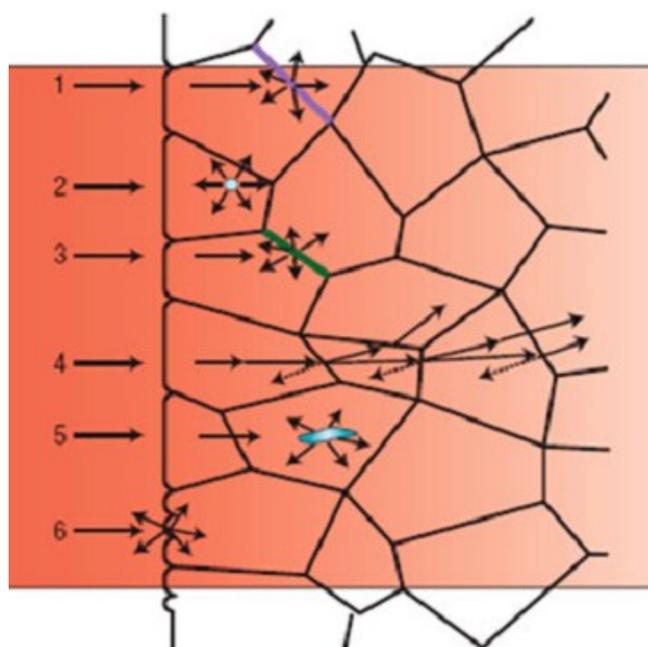


Рис. 4. Механизмы оптических потерь в оптической керамике: рассеяние света на (1) границе зерен, (2) поре, (3) вторичной фазе, (4) двулучепреломление, (5) рассеяние света на включениях и (6) шероховатой поверхности

Наиболее важным фактором, влияющим на прозрачность керамики, является пористость (Рис. 4 (2)), поскольку различие показателей преломления пор и материала основы определяет интенсивное отражение и рассеяние света. По литературным данным, присутствие 0.01–0.02 об.% пор в заметной степени влияет на прозрачность керамики [15, 16]. Схожая ситуация наблюдается при наличии включений примесной фазы (Рис. 4 (5)).

Отметим, что поры могут быть как межзеренными, так и внутризеренными. Удаление внутризеренных пор, даже субмикронного размера, является сложным и более долгим процессом, чем удаление закрытых межзеренных пор, которые легче поддаются залечиванию по вакансионному механизму [5].

Другим источником рассеяния света могут являться границы зерен (Рис. 4 (1)). Обычно, для лазерных керамик видимого и ближнего ИК-диапазона ширина границ зёрен не превышает 0.5–1 нм [17].

Рассматриваемые материалы на основе оксида лютеция имеют кристаллическую структуру с кубической сингонией, то есть материал является изотропным и поэтому светопотери, обусловленные двулучепреломлением (Рис. 4 (4)), для керамики Lu_2O_3 пренебрежимо малы.

Общим фактором, влияющим на прозрачность, для всех оптических материалов является качество обработки поверхности (Рис. 4(6)), поскольку шероховатая поверхность приводит к значительному диффузному рассеянию.

Причиной ухудшения оптических свойств керамик могут являться также остаточные примеси. Источниками поступления примесей в получаемый материал являются загрязнения исходных реагентов, связующих веществ и технологических жидкостей, а также материалы аппаратуры.

Механизм влияния примесей на поглощение излучения материалами в ИК-области спектра весьма разнообразен. Влияние примесей определяется не только их суммарной концентрацией, но также неоднородностью их распределения в матрице и взаимодействием с точечными и объемными дефектами структуры. В результате такого взаимодействия может происходить, например, самокомпенсация примесей, приводящая к уменьшению их эффективной концентрации [14].

Требования к примесному составу керамики Lu_2O_3 не сформулированы, однако известно, что при получении лазерных материалов ближнего ИК-диапазона (активированных ионами неодима или иттербия) необходимо

контролировать содержание примесей переходных металлов (Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Cu) и РЗЭ (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), влияющих на оптические и люминесцентные свойства.

Переходные элементы имеют полосы поглощения в рабочей области спектра, и даже при небольшом содержании ($>n \cdot 10^{-4}$ масс.%) могут сильно влиять на оптические свойства материала [18].

Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют схожие энергетические уровни с активными ионами, в связи с чем возможно снижение квантовой эффективности люминесценции вследствие переноса энергии на атомы примесных РЗЭ. Концентрация этих элементов не должна превышать $\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} масс.% [19].

Исследования лазерных материалов, легированных ионами Yb^{3+} , показали существенное влияние небольших количеств некоторых редкоземельных и переходных металлов, двухвалентного иттербия и других примесей на время жизни и квантовую эффективность люминесценции Yb^{3+} . Например, было исследовано влияние примесей на люминесцентные свойства кристаллов Yb_2O_3 . Авторами [20] показано, что в кристаллах Yb_2O_3 , содержащих хром в концентрации 50–70 ppm, время жизни люминесценции иттербия сокращается с 67 до 15 мкс.

Примеси распространенных элементов (S, Si, Ca, K, Na и др.), привнесённые в процессе синтеза, могут формировать вторичные фазы, аналогично порам, вызывая светорассеяние. Обычно лимитирование таких примесей на уровне не более 10^{-2} масс.% позволяет исключить образование гетерогенных включений, влияющих на прозрачность материала.

Газообразующие примеси удаляются из порошков по мере увеличения температуры во время спекания. Несмотря на это, они также могут быть инкапсулированы в матрице спекаемого компакта при наличии плотных агломератов или существования в компактах закрытой пористости [21]. Подобная ситуация отмечалась при синтезе алюмоиттриевого граната методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [22]. В

связи с этим необходимо выбирать условия синтеза и дополнительной термообработки порошков таким образом, чтобы минимизировать возможность попадания таких примесей, как углерод, в закрытые поры или объём зёрен при спекании.

1.3. Основные способы изготовления лазерной керамики оксида лютеция

Получение оптической керамики представляет собой многостадийный процесс [23], ключевыми этапами которого являются синтез высокодисперсных слабоагломерированных порошков высокой чистоты, их формование в компакты (плотностью $\sim 40\text{--}70\%$ от рентгеновской) и дальнейшее высокотемпературное спекание в монолитный образец с плотностью близкой к теоретической.

1.3.1. Методы синтеза нанопорошков оксида лютеция для изготовления прозрачной керамики

Для получения оптической керамики целесообразным является использование высокодисперсных порошков [15], которые проявляют достаточно высокую активность к спеканию (т.е. возможность достижения высокой конечной плотности при наименьшем росте зерна). Согласно литературным данным, для получения лазерной керамики на основе оксида лютеция используются порошки со средним размером частиц до 300 нм [24–29].

В то же время, в ряде сообщений отмечалось, что при спекании нанопорошков зачастую не удается достигнуть высокой плотности $> 99\%$. Причиной этого является отличие характеристик спекания некоторых отдельных наночастиц по сравнению с совокупностью большого количества частиц. Так, активность к спеканию нескольких отдельных частиц повышается с уменьшением размера частиц по причине увеличения кривизны поверхности [30]. С другой стороны, активность к спеканию

макроскопической совокупности наночастиц может снижаться при нарушении однородности их упорядочения [31].

Не менее важной характеристикой порошков для спекания оптической керамики является степень агломерации частиц [5]. Агломерат состоит из набора первичных частиц, которые связаны друг с другом. Различают два вида агломератов: мягкие и жёсткие. Мягкие агломераты образуются под действием слабых Ван-дер-Ваальсовых сил и, таким образом, могут быть разрушены до первичных частиц с помощью ультразвукового воздействия или помолом в шаровой мельнице. Напротив, жёсткие агломераты состоят из первичных частиц, объединённых мостиковыми химическими связями. Такие агломераты при механической обработке практически не разрушаются. Присутствие таких агломератов вызывает неоднородности упаковки частиц в компакте и во время спекания приводит к образованию микроструктурных дефектов – пор и трещин. Поэтому для получения оптической керамики необходимо использовать порошки низкой степени агломерации.

В настоящее время нанопорошки оксида лутеция получают такими методами, как осаждение из растворов, лазерная сублимация, золь-гель метод, флейм-спрей пиролиз и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

- Осаждение из растворов

Суть метода химического осаждения заключается в получении различных соединений металлов из растворов их солей при помощи осадителей.

Получение порошков оксидов металлов методом осаждения включает в себя две стадии: осаждение нерастворимой соли соответствующего металла, которая называется прекурсором, и разложение прекурсора до оксида.

В зависимости от условий технологического процесса могут быть реализованы несколько вариантов осаждения прекурсоров: гомогенное осаждение, прямое или обратное гетерогенное осаждение. В качестве

осадителей нерастворимых солей лютеция используют гидроксид или соли аммония, поскольку их легко и полностью можно удалить из основного получаемого вещества в результате промывания и последующей термообработки.

В литературе нет единого мнения относительно выбора оптимального осадителя для получения высокодисперсных порошков оксида лютеция.

Авторы [25] получили однородные слабоагломерированные порошки оксида лютеция, легированные ионами европия с размером частиц ~ 25–40 нм. Осаждение проводилось из раствора хлоридов лютеция и европия гидрокарбонатом аммония.

Кроме этого, в [32] получили порошки оксида лютеция, легированного ионами Eu^{3+} , осаждением смешанным раствором гидроксида и гидрокарбоната аммония из раствора нитратов металлов. После прокаливания при $T = 1000$ °С частицы синтезированного порошка имели сферическую форму, а их размер составил 30–40 нм. Авторы отмечают, что выделение CO_2 во время разложения основного карбоната предотвращает агломерацию частиц и способствует получению слабоагломерированных нанопорошков Lu_2O_3 . Также для уменьшения степени агломерации частиц Lu_2O_3 на стадии осаждения к раствору нитрата лютеция добавляли сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [4], продукты разложения которого усиливают действие углекислого газа при прокаливании.

Тем не менее, в работе [24] сообщается о синтезе слабоагломерированных порошков $\text{Yb:Lu}_2\text{O}_3$ (до 10%) из раствора нитратов металлов осаждением гидроксидом аммония до значений pH раствора 8.5–10. Авторами был оценен размер первичных частиц, объединённых в мягкие агломераты, который составил 15–20 нм.

В работах [26] и [33] для получения порошков оксида лютеция был использован метод гомогенного осаждения с применением карбамида и гексаметилентетрамина (ГМТ), соответственно. В обоих случаях вначале был получен гомогенный раствор соли металла и слабого основания. При нагреве

до $T = 70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в результате гидролиза образовывался гидроксид аммония, и увеличение рН приводило к формированию осадка гидроксида металла. Подобные однородные условия проведения синтеза способствовали получению порошков с минимальной степенью агломерации, средний размер частиц которых составил менее 100 нм. Однако из-за низких концентраций соли металла производительность подхода не достаточно высока, а частицы могут содержать поры.

Таким образом, основными достоинствами метода осаждения из растворов являются возможность синтеза порошков с приемлемым гранулометрическим составом, высокая производительность при гетерогенном осаждении, отсутствие сложного дорогостоящего оборудования. Однако наличие промежуточных стадий (фильтрация, отмывка, осушка и др.) может отрицательно сказываться на чистоте продукта, а большое количество факторов (концентрация и порядок добавления реагентов, время старения осадка, условия термообработки), оказывающих влияние на характеристики получаемого порошка, снижают воспроизводимость результатов синтеза.

-Лазерная сублимация

Воздействие лазерных импульсов высокой энергии на твёрдые материалы может приводить к их поверхностной деструкции, отрыву и переносу структурных фрагментов в паровую фазу. Далее, вследствие высоких скоростей охлаждения после лазерной сублимации происходит образование сферических частиц, средний размер которых обычно составляет 10–20 нм, а диапазон распределения частиц по размерам не выходит за рамки 5–40 нм. Агломерация получаемых нанопорошков обусловлена действием слабых Ван-дер-Ваальсовых сил, поэтому при компактировании такие агломераты легко разрушаются [34].

Данный метод широко используется при получении высокодисперсных порошков оксидов РЗЭ [35–37]. В работе [27] данным методом были

получены порошки $\text{Yb:Lu}_2\text{O}_3$ испарением мишени импульсно-периодическим CO_2 -лазером. По данным просвечивающей электронной микроскопии, частицы оксида лютетия имели сферическую форму, а их средний размер составил 8 нм. Для формирования основной кубической фазы оксида лютетия, полученные порошки прокаливали при $T = 1100$ °C 1 час на воздухе.

К достоинствам метода следует отнести возможность получения высокочистого порошка, так как метод не требует применения растворителей, а также позволяет минимизировать загрязнение материалами аппаратуры. Производительность метода можно охарактеризовать как среднюю (25 г/ч) [37]. С другой стороны, метод требует очень сложного оборудования, высоких энергозатрат, а также дополнительного отжига для формирования кубической фазы оксида лютетия.

- Флейм-спрей пиролиз

Данный подход является разновидностью метода пиролиза аэрозолей и состоит в том, что смесь растворов солей посредством распылителя переводится в состояние аэрозоля и переносится в потоке газа-носителя в пламя горелки, где в результате сгорания происходит образование высокодисперсных частиц однородной формы.

Авторы [38, 39] получали порошки оксида лютетия подачей аэрозоля нитрата лютетия в этиловом спирте в пламя кислород-метановой горелки. Полученные в результате порошки имели удельную площадь поверхности $28.9 \text{ м}^2/\text{г}$ (эквивалентный диаметр 22 нм) и состояли из агломератов, которые разрушаются при обработке ультразвуком.

Высокая производительность метода, смешение компонентов в растворе на атомном уровне, быстрое удаление растворителя из аэрозоля позволяет получить однородные порошки с низкой степенью агломерации, избежав характерные керамическому методу процессы повторного помола и обжига, загрязняющие продукт и приводящие к росту зерен. Вместе с тем,

стоит отметить также высокую стоимость оборудования, сложность создания условий, в которых получались бы порошки одинакового размера, а возможное наличие пор внутри получаемых частиц может привести к формированию закрытой пористости при спекании.

- Золь-гель метод

Золь-гель метод особенно эффективен для введения и равномерного распределения легирующих добавок на стадии синтеза оксидных порошков. Суть метода заключается в использовании вместо истинных растворов солей коллоидных растворов (золь или гель), из которых удаляют растворитель, а сухую массу подвергают термообработке [40].

В работе [28] для синтеза порошков оксида лютеция был осуществлён гидролиз ацетилацетоната лютеция в метаноле. Полученные золи высушивали при $T = 100$ °С для удаления летучих растворителей и образования ксерогелей и проводили термообработку при температуре до $T = 700$ °С. В результате были получены порошки со средним размером первичных частиц 8–13 нм.

Некоторые авторы считают модификацией золь-гель метода метод Печини [41], в котором ионы исходных материалов (например, карбонаты, нитраты и алкоксиды) образуют комплекс в водном растворе с карбоновыми кислотами, такими как лимонная кислота. При нагревании с многоатомными спиртами (этиленгликоль), происходит реакция полиэтерификации. После удаления избытка жидкости образуется смолообразная масса, которую затем нагревают для разложения органических компонентов. После измельчения и прокаливания в итоге получают оксидные порошки.

В работе [42] методом Печини были получены порошки оксида лютеция, легированные иттербием. В качестве реагентов для образования полимерного геля использовали этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) и этиленгликоль. В результате прокаливании этого геля при

температуре 700–800 °С были получены порошки Yb:Lu₂O₃ с размером частиц 50–100 нм.

Золь-гель метод позволяет получать порошки с подходящим гранулометрическим составом и обладает достаточной производительностью, однако тот факт, что при синтезе используется большое количество органических веществ, которые трудно получить в особо чистом состоянии, ограничивает применимость данного метода для получения оптической керамики.

-Гидротермальный метод

Одним из методов синтеза дисперсных порошков оксида лютеция является осаждение из раствора в гидротермальных условиях. Многие материалы, обычно не растворимые в воде при низких температурах, становятся хорошо растворимыми при высоких давлениях и температурах выше критической точки воды. Гидротермальный синтез является очень гибким с точки зрения комбинации типов и концентраций исходных реагентов, добавок, рН, температур, продолжительности процесса и т.д.

В работе [43] обработкой гидроксидов лютеция и европия в тefлоновом автоклаве при $T = 200$ °С в течение 3 часов были получены частицы 2% Eu:Lu₂O₃ различной морфологии. При рН осаждения равном 8 частицы порошка были представлены кластерами наностержней длиной 1 мкм и диаметром 30 нм, при рН = 11 образовывались нанопластинки со сторонами около 200 нм и толщиной менее 20 нм, при рН = 12 были получены однородные частицы диаметром 6 нм.

Таким образом, гидротермальный метод позволяет синтезировать химически однородные порошки с характерным размером частиц 10–100 нм и узким распределением по размерам. Недостатки гидротермального метода сводятся в основном к большому количеству параметров, определяющих морфологию осадка и, как следствие, сложности управления размером и формой частиц получаемых порошков.

-Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой метод получения материалов в результате протекания сильной экзотермической реакции (реакции горения), в которой тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи [44]. В результате происходит образование твердых конечных продуктов. В качестве химических реакций СВС могут иметь место термический распад сложных реагентов, окислительно-восстановительные реакции, синтез из простых веществ и др. Смеси для СВС состоят из горючего (часто металлы или их нестабильные соединения), окислителя, а также наполнителей и функциональных добавок, которые вводят для регулирования состава и структуры продуктов.

Выделяют несколько подходов к получению наноразмерных порошков методом СВС, основными из которых являются газофазный СВС [45–47], стимулированный СВС [48, 49], СВС в наноразмерных пленках [50, 51], растворное горение [52–54]. Последняя методология является наиболее часто применяемой для получения дисперсных порошков оксидов РЗЭ. В данном способе при синтезе особо чистых нанопорошков оксидов металлов чаще всего используется смесь нитратов металлов (выступающих в роли окислителя) и органического горючего (восстановителя). Однородность продукта достигается за счёт перемешивания окислителя и горючего на молекулярном уровне в растворителе. В качестве горючего обычно используются такие органические вещества, как карбамид [55–57], лимонная кислота [58–60], ацетаты металлов [61, 62], глицин [63–65].

Процесс горения в таком случае сопровождается интенсивным газообразованием, за счёт чего происходит диспергирование исходной шихты и образование частиц размером меньше 100 нм [66]. Свойства продуктов, такие как фазовый состав и размер кристаллитов, дисперсность, степень и природа агломерации, контролируются подбором отношения горючее-окислитель.

При рассмотрении процессов растворного горения выделяют 4 температуры, характеризующие процесс синтеза [67]:

- начальная T_0 – средняя температура раствора реагентов до начала реакции;

- T_{ig} возгорания – температура, при которой реакция горения динамически активизируется без дополнительного внешнего нагрева;

- T_{max} – максимальная температура пламени, достигаемая при текущей конфигурации, т.е. не в адиабатических условиях;

- T_{ad} – адиабатическая температура пламени, максимальная температура горения, достигаемая в адиабатических условиях.

Среди расчетных параметров СВС наиболее важной величиной является адиабатическая температура в волне реакции, поскольку она является показателем меры запаса энергии в системе, а также определяет возможность распространения реакции.

Основным условием для определения T_{ad} является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре T_{ad} . Оно означает, что вся выделившаяся при реакции энергия идет на нагрев продуктов горения от начальной температуры до температуры горения и может быть представлено в виде:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ad}) - H(T_0)]_i = Q,$$

где T_{ad} – адиабатическая температура горения, T_0 – начальная температура, Q – тепловой эффект реакции. Знак $\sum_{i=1}^n$ показывает, что суммирование ведется по всем продуктам реакции [68].

Кроме определения адиабатической температуры, важной задачей является также оценка состава продуктов химического взаимодействия окислителя и горючего, позволяющая сделать прогноз относительно возможного загрязнения и свойств получаемого порошка.

Имеющиеся в литературе публикации показывают, что в качестве горючего при получении порошков оксида лютетия наиболее широко

используются глицин и карбамид, а также некоторые другие органические вещества.

Так, авторами [69] были получены порошки 1% Tb:Lu₂O₃ методом СВС сжиганием раствора нитратов Lu и Tb с карбамидом в нагретой до $T = 600$ °С печи. Полученный порошок после отжига на воздухе при температурах $T = 700$ – 1500 °С имел размер кристаллитов от 12 до 65 нм.

В [70] для синтеза порошков Eu:Lu₂O₃ также был приготовлен раствор нитратов металлов и карбамида. Раствор высушивали при $T = 150$ °С в течение 3 часов. Твердый остаток помещали в нагретую до $T = 650$ °С печь. В результате были получены порошки с размером частиц 25–35 нм, объединённые в жёсткие агломераты.

Авторы [71] для синтеза порошков Eu:Lu₂O₃ также в качестве горючего использовали карбамид. В отличие от предыдущих двух работ, для увеличения однородности продукта в раствор добавляли акриламид и тщательно перемешивали. Эту смесь полимеризовали добавлением перекиси водорода как инициатора. Раствор прекурсора помещали в печь, нагретую до температуры 400–600 °С. Итоговый порошок являлся нанодисперсным с размером частиц 10–12 нм. Тем не менее, судя по микроснимкам, представленным авторами, проблема агломерации частиц решена не была.

В работе [72] нанокристаллические порошки 2% Eu:Lu₂O₃ были получены из нитратов лютеция и европия и глицина. Мольное соотношение глицина и нитратных групп составляло 0.56 (стехиометрия), 0.39, 0.33 и 0.28 (избыток окислителя). Размер частиц порошков, полученных из прекурсора со стехиометрическим соотношением, составил 40 нм, увеличение доли окислителя приводило к уменьшению размера частиц до 5–15 нм.

Кроме этого, известно, что для получения нанопорошков на основе схожих оксидов редкоземельных элементов в качестве горючего могут быть использованы лимонная кислота и ацетатные соли металла.

Авторы [73] использовали в качестве горючего лимонную кислоту для получения порошков редкоземельных оксидов La_{0.1}Nd_{0.1}Y_{1.8}O₃.

Синтезированные порошки прокаливали при различных температурах в течение 2 часов. Показано, что температура прокаливания значительно влияет на размер частиц в порошках. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, размер частиц полученных порошков увеличивался с 11 до 43 нм при изменении температуры прокаливания с 600 до 800 °С.

В работе [74] получали порошки $\text{Yb}_{0.1}(\text{Y},\text{La})_{1.9}\text{O}_3$ с использованием нитратов РЗЭ в качестве окислителя и ацетатов соответствующих металлов в качестве горючего. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), полученный порошок являлся слабоагломерированным со средним размером частиц ~ 50 нм.

Важно отметить, что метод растворного горения позволяет контролируемо вводить в синтезируемые порошки различные спекающие добавки. Так, в работе [29] смесь глицина, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ помещали в печь, предварительно нагретую до $T = 650$ °С. В результате протекающих реакций были получены объемные слабоагломерированные порошки $\text{Eu}:\text{Lu}_2\text{O}_3$. Также был проведен синтез порошков с добавками оксидов Mg, Ca, Sr, Ba и La. По результатам просвечивающей электронной микроскопии средний размер кристаллитов составил порядка 30 нм.

В [75] глицин-нитратным методом были получены порошки оксида лютеция с добавкой оксида циркония. После сгорания порошок прокаливали при $T = 1000$ °С 2 часа для удаления остаточного углерода и органических соединений. Полученные порошки являлись агломерированными, однако помол в шаровой мельнице в течение 20 часов позволил разрушить сетчатую структуру порошков и заметно снизить степень агломерации.

Метод СВС представляется наиболее перспективным для синтеза порошков оксидов РЗЭ, так как при требуемом уровне дисперсности обладает высокой производительностью, хорошей воспроизводимостью характеристик порошков и возможностью контролируемо менять состав материала. Кроме того, в данном методе отсутствуют промежуточные стадии

и необходимость дополнительной термообработки, так как в процессе СВС в результате высокой температуры сразу образуются частицы требуемой кубической кристаллической структуры.

1.3.2. Методы компактирования порошков Lu_2O_3

Получение механически прочного изделия заданных геометрических размеров происходит за счет предварительного компактирования дисперсного порошка и придания ему определенной формы.

Основной задачей при компактировании нанопорошков является достижение равномерной плотности компактов и предотвращение образования в компактах макродефектов от внутренних напряжений в прессовках из-за высокого упругого последействия.

В компактах, состоящих из наноразмерных частиц, велико сопротивление трения скольжения, связанное с большим числом межчастичных контактов. Кроме того, керамические нанопорошки обычно содержат агломераты, которые требуют разрушения перед стадией компактирования [76].

Для компактирования порошков оксида лютетия используются различные методики прессования и литьё шликеров в пористые формы.

- Холодное одноосное и изостатическое прессование

Чтобы получить равноплотную порошковую прессовку, которая будет хорошо спекаться, необходимо давление, достаточное для перераспределения частиц и их упаковки до достаточно высокой плотности.

Наиболее эффективным способом прессования является изостатическое прессование, при котором уплотнение порошка происходит в эластичной форме в условиях всестороннего обжатия жидкостью. Этот метод обеспечивает равномерную плотность прессовок, но он не применим для деталей со сложной геометрией внутренних поверхностей (конические отверстия и другие отверстия переменного сечения).

Операция изостатического прессования порошков оксида лантана практически не различается в работах разных авторов [26, 32, 34]. Прокаленные и дополнительно размолотые нанопорошки Lu_2O_3 прессуются изостатически при давлении порядка ~ 200 МПа. Относительная плотность образцов после такой обработки достигает $\sim 50\%$ от теоретической. Более высокие давления не используются, поскольку это может вызвать появление дефектов перепрессовки.

Недостатками изостатического прессования являются трудоёмкость изготовления эластичных пресс-форм, сложности его автоматизации и применения многоместной схемы прессования при массовом производстве, невозможность обеспечения заданных размеров компактов (особенно при изготовлении прессовок сложной формы) [77].

В работах [25, 27, 39] нанопорошки Lu_2O_3 одноосно прессовали под давлением от 50 до 200 МПа в компакты плотностью около 35–50%. В результате были получены керамические образцы высокого оптического качества. То есть, при малых толщинах прессуемых образцов, одноосное прессование также обеспечивает равномерное распределение частиц в прессовке. При этом доступность и простота прессов и пресс-форм значительно упрощают технологический процесс.

-Шликерное литьё

Шликерное литьё – один из распространённых методов формования керамических материалов, позволяющий без применения высоких давлений получить изделия сложной формы с равномерным распределением свойств по объёму. Шликер состоит из приготовленной соответствующим образом водной (или другой дисперсионной среды) суспензии порошка, стабилизированной дефлокулянтами (поверхностно-активными веществами), которую заливают в пористую керамическую или гипсовую форму. Затем жидкая среда отфильтровывается (отсасывается) через пористую форму либо впитывается в тело гипсовой формы, а порошковая масса плотным и

равномерным слоем располагается на стенках формы и постепенно заполняет полость. После просушки форму удаляют, а полученную деталь спекают. В процессе шликерного литья получается ненапряжённая структура, поскольку при уплотнении порошки не испытывают нагружения и не деформируются [76].

Авторы [78] использовали данный метод для компактирования порошков $\text{Nd:Lu}_2\text{O}_3$ перед спеканием методом электроимпульсного плазменного спекания. Было показано, что шликерное литьё позволяет снизить дефектность компактов и как следствие уменьшить остаточную пористость спечённого материала с 600 до 50 ppm.

Метод шликерного литья позволяет с высокой производительностью изготавливать образцы большого размера при меньших остаточных напряжениях. Однако данный метод не лишён недостатков, связанных с присутствием в шликере дефлокулянтов, которые не всегда и не в полной мере удаляются из компактов при отжиге и в виде включений ухудшают качество керамики, а также долгим временем высушивания.

1.3.3. Методы спекания керамики на основе Lu_2O_3

Наиболее освоенными способами получения оптической керамики являются методы вакуумного спекания, горячего прессования, горячего изостатического прессования, искрового плазменного спекания.

Спекание – сложный физико-химический процесс, протекающий при высоких температурах в смесях кристаллических тел или порошковых прессовках. При спекании происходит уплотнение и упрочнение тел или прессовок, внешне проявляющиеся главным образом в изменении объема, увеличении плотности и уменьшении пористости керамического образца [79].

-Вакуумное (свободное) спекание

Это традиционный метод получения лазерной керамики на основе оксидов редкоземельных элементов [5, 80–83]. Важным преимуществом

данного метода является то, что при спекании на поверхности отдельных частиц не остаются адсорбированные вода и углекислый газ.

В работе [27] была получена керамика $\text{Yb:Lu}_2\text{O}_3$ спеканием при $T = 1780$ °C 20 часов в печи с графитовыми нагревателями в вакууме. Средний размер зерна полученной керамики составил 1.6 мкм, а ее светопропускание – 79.3% ($\lambda = 1080$ нм).

Отметим, что это единственная найденная работа, в которой вакуумное спекание проводится без применения спекающих добавок. Большинство исследований сходятся на том, что движущей силы спекания на финальной стадии консолидации недостаточно для формирования беспористой структуры, и необходимо использование специальных добавок. Обычно для этой цели используют добавки оксидов гетеровалентных металлов. Предполагается, что внедрение таких ионов приводит к формированию вакансий в кристаллической решётке, что ускоряет диффузионные процессы удаления пор.

В [29] керамика $\text{Eu:Lu}_2\text{O}_3$ была получена из СВС-порошков с добавками Mg, Ba, Sr спеканием при температуре $T = 1750$ °C. Наиболее прозрачными были образцы с добавкой стронция и бария, которые, однако, сохраняют остаточное рассеяние. Тот же эффект достигается при легировании лантаном. Авторами работы была установлена оптимальная концентрация для Ca и La – 1%, для Sr – 2% и для Ba – 0.5% для получения прозрачных образцов.

В [75] на основе СВС-порошков была получена керамика Lu_2O_3 со спекающей добавкой оксида циркония. Компакты спекали при $T = 1850$ °C 6 часов в вакууме и отжигали при $T = 1500$ °C 5 часов на воздухе. Показано, что ZrO_2 эффективно уменьшает размер зерна и способствует удалению остаточных пор. Наилучшим оптическим пропусканием обладал образец с концентрацией ZrO_2 5 ат. % (70% в видимом диапазоне).

Авторами [84] была получена керамика $\text{Tb}^{3+}, \text{Sr}^{2+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ из СВС-порошков. Концентрация ионов тербия составляла 0.05 мол.% по отношению к Lu, а ионов стронция – 1.5 мол.%. Компакты диаметром 20 мм спекали в

вакууме при $T = 1870$ °С 6 часов. Полученные в результате керамические образцы были полупрозрачными, данные об их оптических свойствах авторы работы не приводят.

В работе [85] коммерческие высокочистые порошки Lu_2O_3 и Er_2O_3 перемалывали с добавлением 0.5 масс.% тетраэтилортосилана (ТЭОС) в качестве спекающей добавки. Далее компакты спекали в вакууме при $T = 1850$ °С в течение 10–12 часов. Максимальное светопропускание керамики в интервале 380–2200 нм составило 67%.

Сами ионы активных добавок могут способствовать улучшению спекаемости керамики оксида лютеция. В работах [25, 26] было показано, что при получении оптической керамики $\text{Eu}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ вакуумным спеканием ионы европия действуют как спекающая добавка в оксиде лютеция и обеспечивают более эффективное уплотнение керамики в результате увеличения диффузионного массопереноса. Авторы объясняют это изменением валентного состояния европия во время вакуумного спекания.

Авторами [72] была получена керамика $\text{Eu}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ из СВС-порошков, которые спекали в вакууме при $T = 1700$ °С в течение 5 часов. В работе отмечено, что частицы агломератов довольно хорошо спекаются и уплотняются, при этом рост зерна незначительный.

В целом, применение гетеровалентных добавок представляется эффективным способом получения оптически прозрачной керамики, однако более высокая дефектность материала может проявляться в негативных эффектах, таких как тушение люминесценции и фотопотемнение [86, 87].

Более приемлемым является использование изовалентных спекающих добавок. Например, известно, что для спекания лазерной керамики на основе оксида иттрия успешно применяется добавка 10 мол.% оксида лантана [74].

В работе [73] была получена керамика $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{1.8}\text{O}_3$ спеканием СВС-порошков в вакууме при $T = 1600$ °С в течение 6 часов. Таким образом, использование La_2O_3 понижает температуру спекания до $T = 1600$ °С и способствует уплотнению прозрачных керамических образцов Y_2O_3 .

Полученные образцы являлись прозрачными, максимальное светопропускание составило 80%. Улучшение спекаемости объясняется тем, что La_2O_3 концентрируется на границах зерен Y_2O_3 . При этом движение границ зерен блокируется и не происходит захвата пор зернами Y_2O_3 .

Авторы [88] для получения керамики оксида лютеция, легированной 0.5 ат.% церия в атмосфере водорода, использовали в качестве спекающих добавок оксид иттрия и оксид лантана в количестве 25 и 5 мол.%, соответственно. Керамику спекали при температуре $T = 1650\text{--}1700$ °C в течение 25 часов в атмосфере водорода. В результате исследования микроструктуры полученной визуально прозрачной керамики было установлено, что на границах зерен практически не наблюдалось пор, а средний размер зерна составил 20 мкм.

-Одноосное и изостатическое горячее прессование

Одним из перспективных методов консолидации порошковых материалов является горячее прессование, заключающееся в одноосном сжатии исходного порошкообразного материала при температуре его пластической деформации. Эта температура обычно не превышает 0.7 температуры плавления вещества [14]. Существенными достоинствами горячего прессования является максимально быстрое уплотнение материала и получение изделия с минимальной пористостью при сравнительно малых удельных давлениях прессования. Однако применение метода горячего прессования ограничено высокими требованиями к материалу пресс-формы, который должен быть инертным по отношению к прессуемым порошкам при повышенных температурах, жаропрочным, не обладающим свойством пластичности, экономичным.

Широкое распространение в керамической технологии получил метод горячего изостатического прессования (ГИП), повышенное давление на образец в котором создается с помощью газа в специальном устройстве, называемом газостатом [14].

В работе [11] были получены керамические образцы 10% Yb:Lu₂O₃ методом горячего прессования при температуре $T = 1600$ °С в течение двух часов с использованием небольшого количества спекающей добавки LiF. Затем образцы подвергались горячему изостатическому прессованию при температуре $T \sim 1600$ °С в течение двух часов под давлением аргона 30000 psi. На полученной керамике была достигнута лазерная генерация на длине волны $\lambda = 1080$ нм с максимальной эффективностью 74%.

Авторами [24] методом горячего прессования была получена керамика Yb:Lu₂O₃. Для получения керамики порошок, синтезированный методом соосаждения, смешивали со спекающей добавкой LiF, помещали в графитовую пресс-форму и спекали при $T = 1500$ – 1700 °С в течение 2–6 часов при давлении 50 МПа. Далее образцы дополнительно подвергались горячему изостатическому прессованию при $T = 1600$ – 1800 °С в аргоне при давлении 200 МПа в течении 5 часов, затем полировались. В результате была получена керамика с оптическим пропусканием близким к теоретическому.

Авторы [38] получали керамику Lu₂O₃ из порошков, синтезированных методом флейм-спрей пиролиза. Для этого проводили их горячее прессование в интервале температур $T = 1450$ – 1625 °С при давлении ~ 55 МПа с последующим горячим изостатическим прессованием при давлении 206 МПа в атмосфере аргона. Средний размер зерна полученной керамики составил 20 мкм. Авторы приводят к статье фотографию полученного прозрачного образца керамики оксида лютеция, однако о его светопропускании и толщине не сообщается.

В литературе известен также ряд работ, в которых для получения прозрачной керамики используется метод вакуумного спекания с дополнительным применением горячего изостатического прессования.

В [89] была получена оптическая керамика Yb:Lu₂O₃ методом вакуумного спекания при $T = 1250$ °С в течение двух часов с последующим горячим изостатическим прессованием под давлением аргона 207 МПа при $T = 1400$ °С в течение двух часов. Полученная керамика являлась прозрачной,

однако имела темно-коричневую окраску, что связано с кислородными вакансиями, образующимися во время ГИП в печи с графитовыми нагревателями. Для удаления окраски образцы отжигали на воздухе. Значение светопропускания керамики изменялось в зависимости от времени выдержки и составило 75.5% (1 час) и 77.7% (10 часов) на длине волны $\lambda = 1.1$ мкм. При этом на полученных образцах была получена генерация лазерного излучения с максимальной эффективностью 68% на длине волны $\lambda = 1083$ нм при накачке диодным лазером.

В [4] керамика $\text{Yb:Lu}_2\text{O}_3$ была получена путём предварительного спекания при $T = 1450\text{--}1750$ °С 2 часа в вакуумной печи (10^{-5} Па) и газостатической обработки при $T = 1700$ °С в атмосфере аргона под давлением 100 МПа в течение 8 часов. Полученная керамика отжигалась на воздухе при $T = 1350$ °С 10 часов для удаления кислородных вакансий и полировалась с двух сторон до толщины 1 мм. Средний размер зерна в керамике составил 2.6 мкм, а ее оптическое пропускание 78.2% ($\lambda = 1100$ нм).

В [39] компакты порошков 5 мол.% $\text{Eu:Lu}_2\text{O}_3$ спекали в вакууме $2 \cdot 10^{-6}$ торр в температурном интервале $1575\text{--}1850$ °С 2 часа. Затем спеченные образцы подвергали горячему изостатическому прессованию под давлением 200 МПа в атмосфере аргона при $T = 1850$ °С в течение 4 часов. Показано, что вакуумное спекание при $T > 1650$ °С ведет к быстрому росту зерен. Спекание в интервале температур $T = 1600\text{--}1650$ °С приводит к формированию закрытой пористости при сохранении размера зерна менее 1 мкм, позволяя порам оставаться подвижными во время последующего горячего изостатического прессования. Максимальное светопропускание наблюдалось для образца, полученного при температуре спекания $T = 1600$ °С.

В работе [33] керамику $\text{Er:Lu}_2\text{O}_3$ спекали в вакууме ($<10^{-3}$ Па). В процессе двухэтапного спекания образцы сначала нагревались от комнатной температуры до $T = 1600$ °С. Затем температуру понижали до $T = 1500$ °С и выдерживали 20 часов, чтобы ограничить рост зерен. Далее следовало

горячее изостатическое прессование при $T = 1700$ °С и давлении аргона 206 МПа в течение 8 часов. Средний размер зерен керамики составил 15.9 ± 2.3 мкм, а оптическое пропускание 78% на длине волны $\lambda = 1.55$ мкм.

Сочетанием методов вакуумного спекания и горячего изостатического прессования была получена керамика $\text{Ho}:(\text{Lu},\text{Sc})_2\text{O}_3$. В качестве спекающей добавки был использован оксид циркония ZrO_2 [90]. Керамические образцы предварительно спекались при $T = 1750$ °С в течение 10 часов в вакууме ($<10^{-3}$ Па). Дальнейшее уплотнение проводилось методом ГИП при $T = 1800$ °С (2 часа в атмосфере аргона при давлении 195 МПа). На заключительной стадии был проведен отжиг керамики ($T = 1500$ °С в течение 10 часов в атмосфере кислорода).

Достоинством данного подхода является то, что комбинация методов вакуумного спекания и горячего изостатического прессования позволяет снизить концентрацию спекающих добавок или отказаться от них полностью [91]. Однако метод ГИП реализуется на сложном дорогостоящем оборудовании, плохо автоматизируется, не позволяет контролировать конечные размеры спекаемого образца.

-Электроимпульсное плазменное спекание

Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС, Spark plasma sintering, SPS) – спекание порошкового материала в токопроводящей пресс-форме посредством пропускания через нее последовательности импульсов тока большой мощности. Спекание проводится с одновременным приложением одноосного механического давления.

В [92] для получения керамики Lu_2O_3 порошок спекали методом ЭИПС при температуре $T = 1450$ °С с выдержкой в течение 45 минут и давлении до 30 МПа. В результате были получены образцы с очень малым средним размером зерна (0.65–0.77 мкм) и пропусканием 60 и 79% на длинах волн 550 и 2000 нм, соответственно.

В [93] авторами была получена керамика 10% Yb:Lu₂O₃ методом ЭИПС в вакууме (10⁻³ торр) в температурном интервале 1400–1800 °С со скоростью нагрева от 5 до 200 °С/мин. Внешнее одноосное давление варьировалось от 40–100 МПа. Максимальное светопропускание составило 55% ($\lambda = 2$ мкм) при толщине образца 2 мм.

В работе [78] методом ЭИПС была получена керамика Nd:Lu₂O₃. Порошок, синтезированный методом соосаждения, спекали со скоростью нагрева 50 °С/мин до $T = 1400$ °С в течение 15 мин и давлении 130 МПа. Пропускание итоговой керамики составило 81.3% ($\lambda = 1060$ нм).

Достоинствами данного метода являются энергоэффективность, малое время процесса спекания, получение керамики при меньших температурах. К недостаткам можно отнести сложность оборудования, а также тот факт, что высокие скорости спекания не всегда способствуют получению беспористого материала.

Заключение:

При спекании оптической керамики на основе оксида лютеция используются порошки, свойства которых строго регламентированы как по морфологии, так и по степени чистоты.

При выборе подхода к получению нанопорошков оксида лютеция необходимо учитывать его производительность, дисперсность и степень чистоты продукта. Нанопорошки Lu₂O₃ синтезируют методами осаждения из растворов, золь-гель, пиролиза аэрозолей, а также самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Наиболее перспективным способом для получения особо чистых нанопорошков Lu₂O₃ является СВС, среди достоинств которого можно отметить хорошую воспроизводимость характеристик порошков, высокую производительность и простоту аппаратного оформления. Методом СВС удаётся избежать агломерации частиц и получать порошки с однородным распределением компонентов по объёму.

Тип горючего и его соотношение с окислителем определяет возможность проведения СВС и свойства продукта, однако в доступной литературе систематически не исследуется влияние состава реакционной смеси СВС на свойства порошков оксида лютеция. Кроме этого нет сравнительных данных по синтезу порошков с применением разных видов горючего. Использование в качестве горючего карбамида не позволяет получить порошки требуемого качества, по всей видимости, вследствие их высокой степени агломерации. Более перспективным представляется использование глицина, а также лимонной и уксусной кислот, что подтверждается рядом сообщений о получении оптической керамики оксидов РЗЭ на основе таких порошков.

Ключевыми задачами при компактировании порошков для оптической керамики являются обеспечение интенсивной консолидации компактов при возможно более низких температурах и обеспечение равномерного объёмного уплотнения при спекании для предотвращения образования дефектов в изделии (пор, трещин и т. п.).

Наиболее подходящим методом получения керамики на основе оксида лютеция представляется вакуумное спекание в присутствии спекающей добавки La_2O_3 . Тем не менее, влияние La_2O_3 на микроструктуру керамики на основе Lu_2O_3 и возможность получения соответствующих лазерных материалов в найденных работах не установлены.

Глава 2. Разработка методик СВС особо чистых порошков Lu_2O_3 с применением различных видов горючего

2.1. Используемые материалы и реактивы

Исходными материалами для синтеза прекурсоров СВС являлись оксид лютеция Lu_2O_3 (99.99%, Юмекс, Россия), оксид иттрия Y_2O_3 (99.999%, ООО Полирит, Россия), оксид скандия Sc_2O_3 (99.99%, ООО Лантан, Россия), оксид иттербия Yb_2O_3 (99.999%, Юмекс, Россия), оксид лантана La_2O_3 (99.999%, Полирит, Россия), азотная кислота HNO_3 (ОСЧ 27-4, Химреактив, Россия), уксусная кислота CH_3COOH (ХЧ Ледяная, Химреактив, Россия), лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (99.9%, Химреактив, Россия), глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (99.9%, Вектон, Россия), деионизованная вода (8N).

Используемые кристаллические органические материалы содержали видимые инородные включения, поэтому было принято решение произвести их очистку от примесей перекристаллизацией из раствора.

Для этого навеску глицина растворяли в деионизованной воде в стакане из кварцевого стекла из расчета 1 грамм глицина на 10 граммов воды и нагревали до $T = 80$ °С. Для удаления механических примесей проводили горячее фильтрование на обеззоленном фильтре «Синяя лента». После остывания полученного раствора до $T = 70$ °С происходило формирование крупных игольчатых полупрозрачных кристаллов глицина. После этого раствор повторно фильтровали и проводили упаривание фильтрата до 2/3 от исходного объема. Далее раствор медленно остужали до $T = 20$ °С. При этом на дне стакана сформировалась фракция белых игольчатых кристаллов. Полученные кристаллы фильтровали, промывали деионизованной водой и сушили на воздухе при температуре $T = 60$ °С.

Лимонная кислота была очищена методом перекристаллизации из раствора по методике, аналогичной для глицина.

Для уменьшения содержания примесей распространённых элементов (в первую очередь кремния, железа, алюминия и др.) азотная кислота была

подвергнута перегонке без кипения [68]. Данный метод позволяет избежать брызгоуноса и значительно снизить загрязнения кислот. Кроме того, операция перегонки азотной кислоты способствует точному контролю ее концентрации, что важно при соблюдении стехиометрического соотношения окислителя и горючего.

Содержание примесей в глицине, лимонной азотной, и уксусной кислотах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре *iCAP 6300* (ThermoScientific, США). Перед анализом пробы разбавляли деионизованной водой до концентрации 1 масс.%. Результаты определения содержания примесей в исходных кислотах до и после очистки приведены в Табл. 3.

После очистки глицина наблюдается значительное снижение количества содержащихся примесей (например, железа и кальция) по сравнению с исходным. Примеси редкоземельных элементов в очищенном глицине не приведены в таблице, поскольку их концентрация находится на уровне ниже предела обнаружения ($<10^{-5}$ масс.%).

В Табл. 4 приведены данные по примесному составу уксусной и азотной кислот. Уровень содержания примесей в уксусной кислоте не превышает 10^{-4} масс.%, поэтому она была использована в качестве исходного реагента без дополнительной очистки.

Видно, что в результате очистки азотной кислоты существенно снижается содержание таких примесей как железо, кальций, магний, натрий, стронций и др. Таким образом, предложенные способы позволяют эффективно очищать кислоты и использовать их в качестве исходных материалов для синтеза порошков на основе Lu_2O_3 .

Таблица 3. Результаты определения примесей в глицине и лимонной кислоте методом АЭС-ИСП до и после очистки (масс.%)

Примесь	c_{\min}	Глицин		Лимонная кислота	
		До очистки	После очистки	До очистки	После очистки
Al	$4 \cdot 10^{-5}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
Ba	$5 \cdot 10^{-7}$	$5.3 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
Ca	$3 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
Co	$2 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$
Cr	$1 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$3 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$
Fe	$2 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
K	$3 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$
Mg	$5 \cdot 10^{-7}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$
Mn	$3 \cdot 10^{-6}$	$8.7 \cdot 10^{-6}$	$<c_{\min}$	$9.3 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$
Ni	$1 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
P	$3 \cdot 10^{-4}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$
Si	$4 \cdot 10^{-4}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$
Ti	$9 \cdot 10^{-6}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$2 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
Na	$8 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
Sn	$1 \cdot 10^{-4}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$
Ta	$3 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$
V	$2 \cdot 10^{-6}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$
W	$3 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$
Zr	$1 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$
Hf	$1 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$
Mo	$1 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$
Pb	$1 \cdot 10^{-5}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$	$<c_{\min}$

Случайная погрешность характеризуется стандартным отклонением не более 0.1.

Таблица 4. Результаты определения примесей в азотной и уксусной кислотах методом АЭС-ИСП (масс. %)

Примесь	c_{\min}	HNO ₃	CH ₃ COOH
Ag	$2 \cdot 10^{-7}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
Al	$1 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$5 \cdot 10^{-5}$
As	$5 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
Au	$1 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
B	$3 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
Ba	$3 \cdot 10^{-8}$	$< c_{\min}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Bi	$3 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
Ca	$9 \cdot 10^{-9}$	$7.0 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cd	$3 \cdot 10^{-7}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
Co	$2 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Cr	$5 \cdot 10^{-7}$	$< c_{\min}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Cu	$1 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Fe	$3 \cdot 10^{-7}$	$< c_{\min}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Hf	$1 \cdot 10^{-5}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
Hg	$2 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
K	$2 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Li	$7 \cdot 10^{-8}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
Mg	$2 \cdot 10^{-8}$	$< c_{\min}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Mn	$1 \cdot 10^{-7}$	$< c_{\min}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Mo	$2 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Na	$6 \cdot 10^{-7}$	$< c_{\min}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Ni	$5 \cdot 10^{-7}$	$< c_{\min}$	$2 \cdot 10^{-5}$
P	$1 \cdot 10^{-5}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
Pb	$3 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Sb	$5 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
Si	$3 \cdot 10^{-5}$	$< c_{\min}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Sn	$1 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Sr	$9 \cdot 10^{-9}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
Ta	$3 \cdot 10^{-5}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$
Ti	$2 \cdot 10^{-7}$	$< c_{\min}$	$5 \cdot 10^{-6}$
V	$4 \cdot 10^{-7}$	$< c_{\min}$	$2 \cdot 10^{-6}$
W	$3 \cdot 10^{-6}$	$< c_{\min}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Zn	$3 \cdot 10^{-7}$	$< c_{\min}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Zr	$1 \cdot 10^{-5}$	$< c_{\min}$	$< c_{\min}$

Случайная погрешность характеризуется стандартным отклонением не более 0.1.

Во избежание влияния матричного компонента (спектральных наложений) при анализе оксидов РЗЭ методом атомно-эмиссионного анализа, содержание примесей в исходных оксидах, синтезированных порошках и керамике на их основе определяли методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) на оборудовании ЭМАЛ - 2.

В Табл. 5 приведено содержание примесей в исходных оксидах редкоземельных металлов, использованных в работе.

Таблица 5. Результаты определения примесей в исходных оксидах РЗЭ методом ЛМС

Эл.	C, % масс.				
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃
B	2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	-
Na	2·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁴	7·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	<3·10 ⁻³
Mg	<1·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁵	<2·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁵
Al	9·10 ⁻⁴	-	8·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	<3·10 ⁻⁴
Si	1·10 ⁻³	7·10 ⁻³	2·10 ⁻³	9·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻⁴
S	≤3·10 ⁻⁴	≤3·10 ⁻³	≤2·10 ⁻³	≤6·10 ⁻⁴	-
K	<1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻⁴
Ca	8·10 ⁻⁵	2·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴
Ti	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴
Cr	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻⁵
Mn	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	6.1·10 ⁻⁶
Fe	1.5·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁵	1.5·10 ⁻³	5.3·10 ⁻⁴
Co	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻⁵
Ni	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	2.4·10 ⁻⁵
Zn	<1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁵
Sr	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	-
Y	Основа	<1·10 ⁻⁴	6·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	2.2·10 ⁻³
Ba	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁵
La	<1·10 ⁻⁴	Основа	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻⁴
Sm	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴
Eu	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<4·10 ⁻⁵
Gd	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴
Dy	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁴	<5·10 ⁻⁴
Ho	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	<1·10 ⁻⁴	<4·10 ⁻⁴
Er	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	<1·10 ⁻⁴	<3·10 ⁻⁴
Lu	1·10 ⁻³	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	Основа	-
Yb	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	Основа	<1·10 ⁻⁴	3.3·10 ⁻⁴
Nd	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<5·10 ⁻⁴
Tm	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴
Cu	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<6·10 ⁻⁵
Zr	-	<2·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴
Cd	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻⁵
Ce	<1·10 ⁻⁴	-	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻³
Ta	<2·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻⁴	-	<2·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻³
W	<2·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻⁴	<2·10 ⁻⁴	<5·10 ⁻⁵

Случайная погрешность характеризуется стандартным отклонением не более 0.1.

Из таблицы видно, что в исходных порошках оксидов РЗЭ концентрация многих примесей, в том числе примесей переходных элементов, находится на уровне 1 ppm и ниже. Концентрация таких элементов, как гольмий и эрбий, в порошках Yb_2O_3 составляет $\sim 1-2 \cdot 10^{-3}$, однако оксид иттербия не является основным компонентом в получаемом материале, поэтому указанные примеси не должны влиять на свойства конечного продукта. Основными лимитируемыми примесями переходных металлов в исходных порошках оксидов РЗЭ являются марганец, хром и железо, содержание которого в Lu_2O_3 находится на уровне 15 ppm. В целом, указанные материалы соответствуют требованиям по чистоте, поэтому были использованы без проведения дополнительной очистки.

На Рис. 5 приведены микроснимки исходных порошков Lu_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 . Частицы порошков имеют неоднородную форму, а их средний размер составляет $\sim 1-10$ мкм. Такая дисперсность коммерческих порошков не позволяет напрямую использовать их для спекания керамики на основе Lu_2O_3 .

2.2. Термодинамическое исследование влияния состава прекурсоров на продукты СВС порошков оксида лутеция

Как было показано в литературном обзоре, основным фактором, влияющим на свойства порошка, получаемого методом СВС, является соотношение в исходной реакционной системе окислителя и горючего. С целью выбора оптимальных условий синтеза порошков Lu_2O_3 было выполнено термодинамическое исследование химических реакций СВС.

При термодинамических расчётах использовалась методика, предложенная ранее для системы нитрат иттрия – ацетат иттрия [94], нитрат скандия – ацетат скандия, нитрат скандия – глицин [95]. В качестве исходных данных для термодинамических расчетов выступали состав и значения стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^{\circ 298}$) исходных веществ, взятые в [95, 96] (Табл. 6).

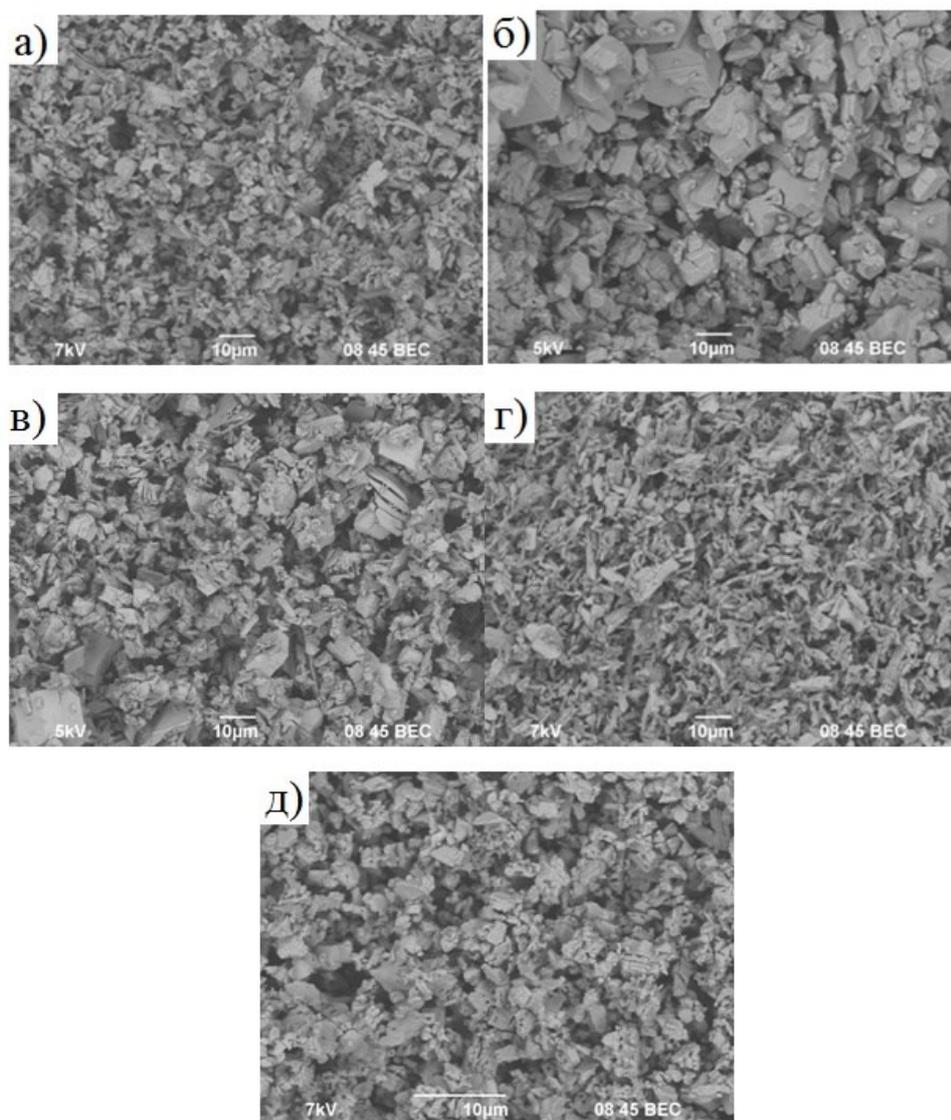


Рис. 5. Микроснимки исходных порошков Lu_2O_3 (а), Sc_2O_3 (б), Y_2O_3 (в), Yb_2O_3 (г), La_2O_3 (д)

Таблица 6. Стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^{\circ 298}$) исходных веществ

Соединение	($\Delta_f H^{\circ 298}$), кДж/моль
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ _р	-1291.64
$\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ _р	-2125.0
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ _{кр}	-537.23
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ _{кр}	-1543.8
H_2O _ж	-286.336

Были исследованы реакционные системы «окислитель-горючее» для прекурсоров $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - (1-\varphi)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - (1-\varphi)\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - (1-\varphi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Состав выражался варьируемым параметром

φ , отражающим мольную долю нитрата лютеция (окислителя) в прекурсоре СВС:

$$\varphi = \frac{v_{ox}}{v_{ox} + v_{red}}, \quad (1)$$

где v_{ox} – количество вещества нитрата лютеция, содержащееся в смеси, v_{red} – количество вещества используемого восстановителя.

Энтальпию образования прекурсоров СВС определяли как среднее арифметическое значений для окислителя и горючего с учетом их доли в исходной смеси.

Результаты расчетов $\Delta_f H^{\circ 298}$ прекурсоров СВС приведены в Табл. 7.

Таблица 7. $\Delta_f H^{\circ 298}$ прекурсоров $\varphi Lu(NO_3)_3 - (1-\varphi)Lu(CH_3COO)_3$, $\varphi Lu(NO_3)_3 - (1-\varphi)NH_2CH_2COOH$, $\varphi Lu(NO_3)_3 - (1-\varphi)C_6H_8O_7$

Ацетат лютеция		Глицин		Лимонная кислота	
φ	$\Delta_f H^{\circ 298}$, кДж/кг	φ	$\Delta_f H^{\circ 298}$, кДж/кг	φ	$\Delta_f H^{\circ 298}$, кДж/кг
0.3	-4963.9	0.25	-4910.4	0.30	-6048.8
0.35	-4833.8	0.30	-4711.4	0.35	-5795.5
0.4	-4706.9	0.35	-4544.9	0.40	-5558.6
0.45	-4577.4	0.40	-4403.6	0.45	-5336.7
0.5	-4451.1	0.45	-4282.1	0.50	-5128.3
0.55	-4322.3	0.50	-4176.5	0.55	-4932.3
0.6	-4196.6	0.55	-4083.9	0.60	-4747.5
0.65	-4068.4	0.60	-4002.1	0.65	-4573.1

На основании этих данных с помощью программного обеспечения и базы данных ИВТАНТЕРМО 3.0 [97] были рассчитаны значения адиабатической температуры и равновесных продуктов сгорания.

На Рис. 6 приведены результаты расчета значений адиабатической температуры горения смесей $\varphi Lu(NO_3)_3 - (1-\varphi)NH_2CH_2COOH$, $\varphi Lu(NO_3)_3 - (1-\varphi)C_6H_8O_7$ и $\varphi Lu(NO_3)_3 - (1-\varphi)Lu(CH_3COO)_3$, а также объема V (л) и количества вещества n (моль) газообразных продуктов сгорания из расчета на моль Lu_2O_3 . Максимум адиабатической температуры для каждого типа горючего находится в области стехиометрического соотношения окислителя и

горючего и соответствует термодинамически наиболее стабильным продуктам: оксиду лютетия, углекислому газу, воде и азоту.

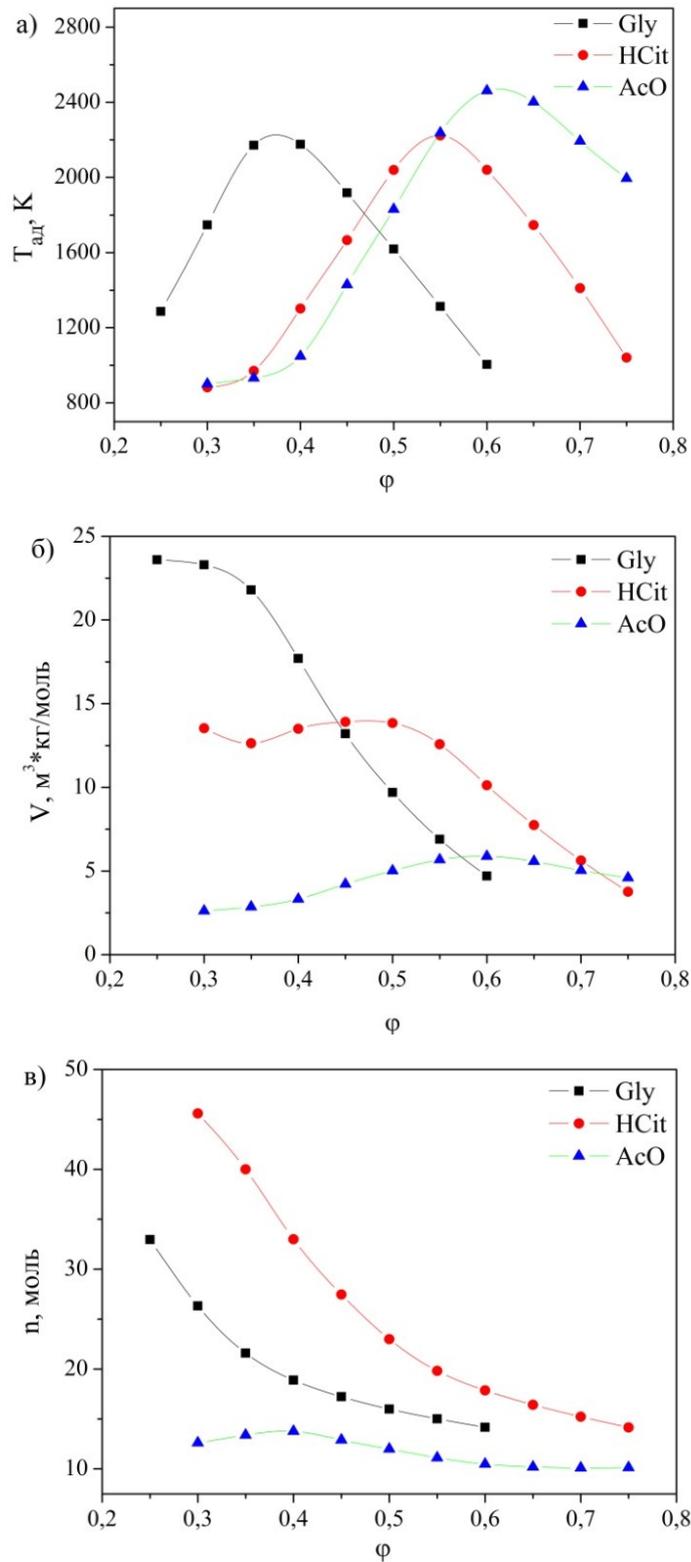


Рис. 6. Адиабатическая температура (а), объем (б) и количество вещества газообразных продуктов (в) реакций в системах $\phi Lu(NO_3)_3-(1-\phi)NH_2CH_2COOH$ (Gly), $\phi Lu(NO_3)_3-(1-\phi)C_6H_8O_7$ (HCit), $\phi Lu(NO_3)_3-(1-\phi)Lu(CH_3COO)_3$ (AcO)

Для системы на основе ацетата лютеция объём газообразных продуктов реакций имеет максимум в области стехиометрических значений, а в области избытка окислителя монотонно убывает для глицина и лимонной кислоты.

На зависимости количества вещества газообразных продуктов реакции от состава исходной смеси для прекурсоров на основе лимонной кислоты и глицина значение n монотонно возрастает при увеличении доли горючего. Из сравнения с ранее выполненными расчётами для оксидов скандия и иттрия [98, 99] можно видеть общую тенденцию к смещению максимума количества моль газообразных продуктов на 20–25% в сторону недостатка окислителя.

На Рис. 7 приведён термодинамически обусловленный состав продуктов реакций синтеза в зависимости от соотношения окислителя и горючего в прекурсор. Как видно, при отклонении параметра φ в меньшую сторону от стехиометрического значения в равновесных продуктах реакции появляется монооксид углерода и метан, что увеличивает вероятность загрязнения порошка Lu_2O_3 углеродсодержащими примесями. Наблюдается линейное изменение содержания азота в продуктах СВС с изменением мольной доли окислителя для прекурсоров на основе ацетата лютеция и глицина, а для прекурсора с лимонной кислотой данное значение является постоянным. При увеличении доли окислителя продуктами СВС являются углекислый газ, оксиды азота и кислород, которые легко десорбируются в вакууме при нагревании.

СВС предпочтительно проводить при высоких температурах в избытке окислителя. За счет этого достигается самораспространение процесса и отсутствие загрязнения продуктов углеродом. На основании проведенного термодинамического исследования такие условия обеспечивают прекурсоры следующих составов: $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - (1-\varphi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, 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 $\varphi = 0.35-0.45$.

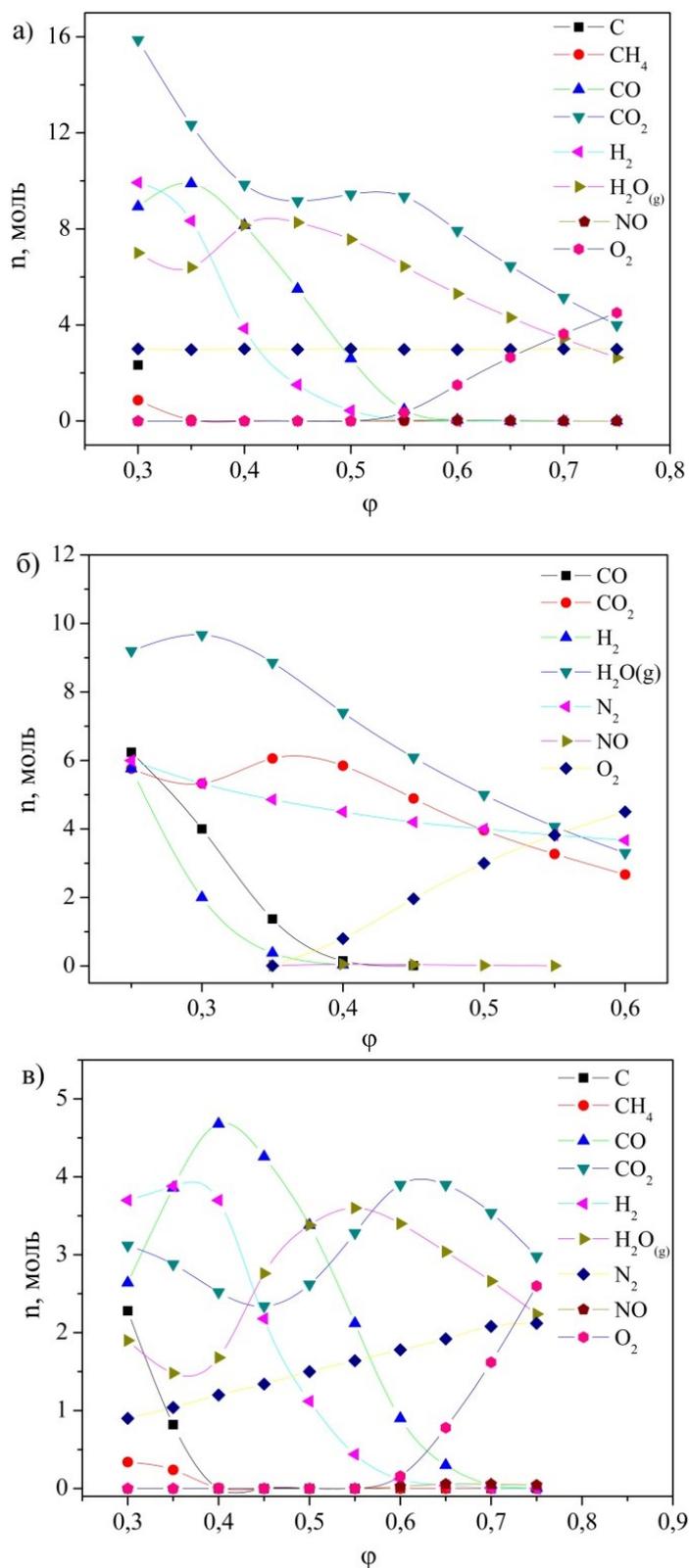


Рис. 7. Зависимость количества вещества основных продуктов реакции от состава прекурсора: $\phi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (HCit) (а), $\phi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (Gly) (б), $\phi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (AcO) (в)

2.3. Получение СВС-нанопорошков Lu_2O_3

В соответствии с результатами термодинамического исследования были синтезированы прекурсоры составов $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ($\varphi = 0.4$), $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($\varphi = 0.6$) и $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ($\varphi = 0.65$).

Прекурсоры на основе глицина и лимонной кислоты были получены смешиванием предварительно синтезированного раствора нитрата лутеция и соответствующей кислоты.

Схема проведения синтеза порошков оксида лутеция представлена на Рис. 8. Для приготовления нитрата лутеция исходный оксид лутеция массой ~ 10 г взвешивали на аналитических весах *Kern EW420-3NM* в колбе из кварцевого стекла, добавляли 100 мл деионизованной воды, после чего дозатором *Sartorius Biohit* приливали 9.4 мл азотной кислоты (16M). Полученную суспензию нагревали до температуры $T = 90$ °C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке *Velp Scientifica* и выдерживали до образования прозрачного раствора. Концентрацию конечного раствора определяли методом гравиметрии. Для этого отбирали аликвоту раствора нитрата лутеция объемом 10 мл и выпаривали на плитке в корундовом тигле при температуре $T = 270$ °C, полученный осадок прокаливали в муфельной печи при температуре $T = 1100$ °C. Концентрацию раствора устанавливали исходя из массы конечного осадка и объема отобранной аликвоты.

Далее, исходя из соотношения окислителя и горючего в прекурсоре, на аналитических весах взвешивали глицин и добавляли его к раствору $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ с известной концентрацией. Аналогичным образом добавляли лимонную кислоту.

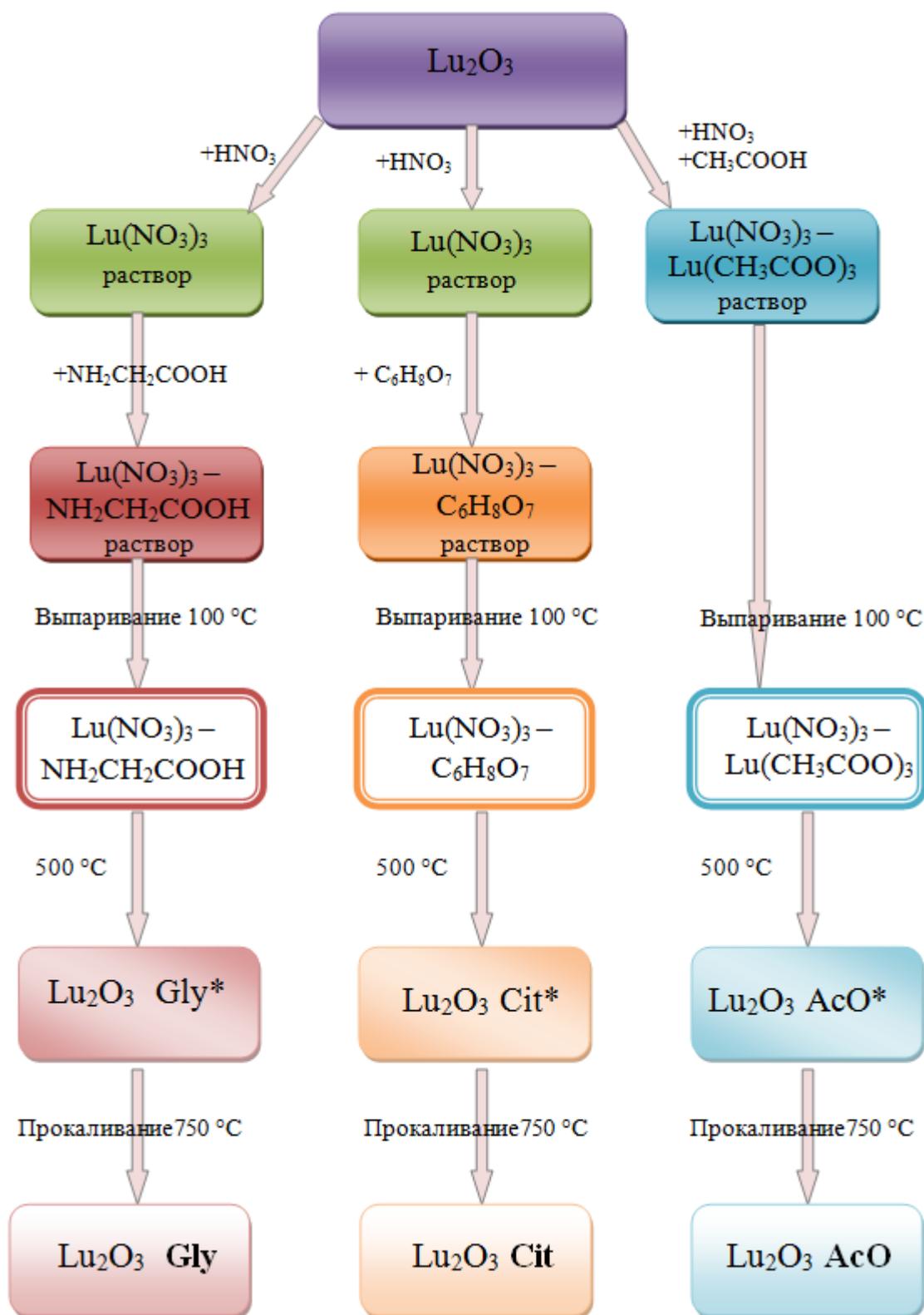
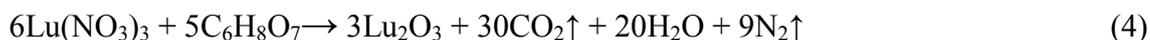
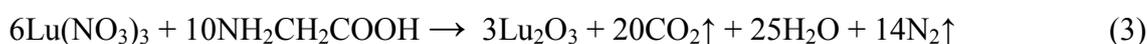
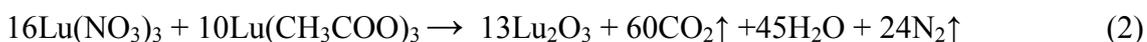


Рис. 8. Схема проведения СВС нанопорошков оксида лутеция
 Для синтеза прекурсора на основе ацетата лутеция, подобно методике получения нитрата лутеция проводили прямое растворение навески оксида лутеция ~ 10 г в смеси азотной и уксусной кислот, взятых в требуемом соотношении, при нагревании и постоянном перемешивании раствора.

Прекурсоры были получены выпариванием растворов окислителя и трёх видов горючего при $T = 110$ °С. Для инициирования СВС прекурсоры в кварцевой колбе объёмом 400 мл помещали в печь предварительно нагретую до 500 °С. В процессе горения происходило образование высокодисперсных порошков оксида лютеция. Полученные порошки прокаливали при температуре $T = 750$ °С для удаления остаточного углерода. В дальнейшем порошки, полученные с использованием глицина, лимонной кислоты и ацетата лютеция, будут обозначаться как Lu_2O_3 **Gly**, **Cit** и **AcO**, соответственно.

На Рис. 9 приведены основные стадии протекания СВС оксида лютеция. Вначале (Рис. 9(а)) происходит нагрев прекурсора и удаление из него кристаллизационной воды. Затем, при достижении определённой температуры, иницируются окислительно-восстановительные экзотермические реакции (Рис. 9(б)). Выделение большого количества тепла в результате взаимодействия окислителя и горючего вызывает формирование и распространение волны реакции (Рис. 9(в)). Как было сказано ранее в литературном обзоре, реакции в процессе СВС сопровождаются выделением большого количества газообразных продуктов, диспергирующих шихту и приводящих к получению объемного белого порошка (Рис. 9(г)).

Соответствующие уравнения (2) – (4) химических реакций можно записать следующим образом:



Отметим, что данные схемы реакций отражают химические превращения лишь формально, реальный состав продуктов будет определяться совокупностью факторов, таких как состав прекурсора, газовая среда, температура предварительного прогрева печи и др.



Рис. 9. Основные стадии СВС порошков оксида лутеция

Далее разработанные подходы к синтезу порошков Lu_2O_3 были модифицированы для получения порошков более сложного состава и решения отдельных задач.

Для исследования люминесцентных свойств порошков на основе оксида лутеция с добавкой оксида иттербия был осуществлён синтез порошков твёрдых растворов $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$, $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ из смеси нитратов соответствующих металлов и глицина. При синтезе часть исходного оксида лутеция заменяли соответствующим количеством оксидов иттрия, скандия и иттербия. Были получены смешанные оксиды общей формулой $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$, где $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$, $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$. Соответственно, доля оксида иттербия составляла 5%, состав матрицы варьировался с шагом 25%. Синтезированные порошки дополнительно прокаливали при температуре $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа.

Для изучения влияния состава матрицы смешанных оксидов РЗЭ на процессы спекания и роста зёрен керамик на основе Lu_2O_3 , а также установления возможности использования полученных материалов в качестве лазерных сред также были получены соответствующие порошки твёрдых растворов оксида лутеция со спекающей добавкой оксида лантана. В качестве горючего был использован глицин. Известно, что растворимость оксида лантана в Lu_2O_3 при температуре спекания составляет менее 5 мол.%. В работе [88] сообщается, что увеличить растворимость оксида лантана в матрице оксида лутеция можно дополнительно используя добавку оксида иттрия в количестве 25%.

Были синтезированы порошки смешанных оксидов с содержанием оксида лутеция 70% $(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ (**Lu70**), 45% $(\text{Lu}_{0.45}\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ (**Lu45**) и 25% $(\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.7}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ (**Lu25**). Образцы чистого оксида лутеция Lu_2O_3 и полученная из них керамика обозначалась как **Lu 100**. Для спекания лазерной керамики также были получены порошки твердых растворов $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_{1.9}\text{O}_3$ с активной добавкой 5 мол.% оксида иттербия; при синтезе часть исходного оксида лутеция заменяли соответствующим количеством оксидов иттрия, лантана и иттербия.

Для установления возможности формирования твердых растворов оксидов лутеция-лантана-скандия был проведен синтез порошков $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$, где $z = 0.01; 0.02; 0.05$ также с использованием в качестве горючего глицина.

2.4. Морфологические и структурные свойства синтезированных порошков

2.4.1. Влияние типа горючего на свойства порошков Lu_2O_3

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков оксида лутеция, полученных с использованием различных прекурсоров, проводили на дифрактометре *Rigaku Ultima IV* (излучение CuK_α $\lambda=1.5406$ Å) с графитовым монохроматором.

На дифрактограммах СВС-порошков оксида лутеция, полученных с использованием различных видов горючего (Рис. 10), наблюдается полное соответствие положения наблюдаемых пиков кубической фазе Lu_2O_3 (пространственная группа $Ia\bar{3}$) с размером элементарной ячейки 10.3910Å ; посторонних рефлексов не наблюдается. Рентгенограммы порошков, синтезированных из прекурсоров на основе уксусной кислоты и глицина, практически идентичны. По сравнению с ними пики на дифрактограмме порошка, полученного из прекурсора на основе лимонной кислоты, несколько уширены.

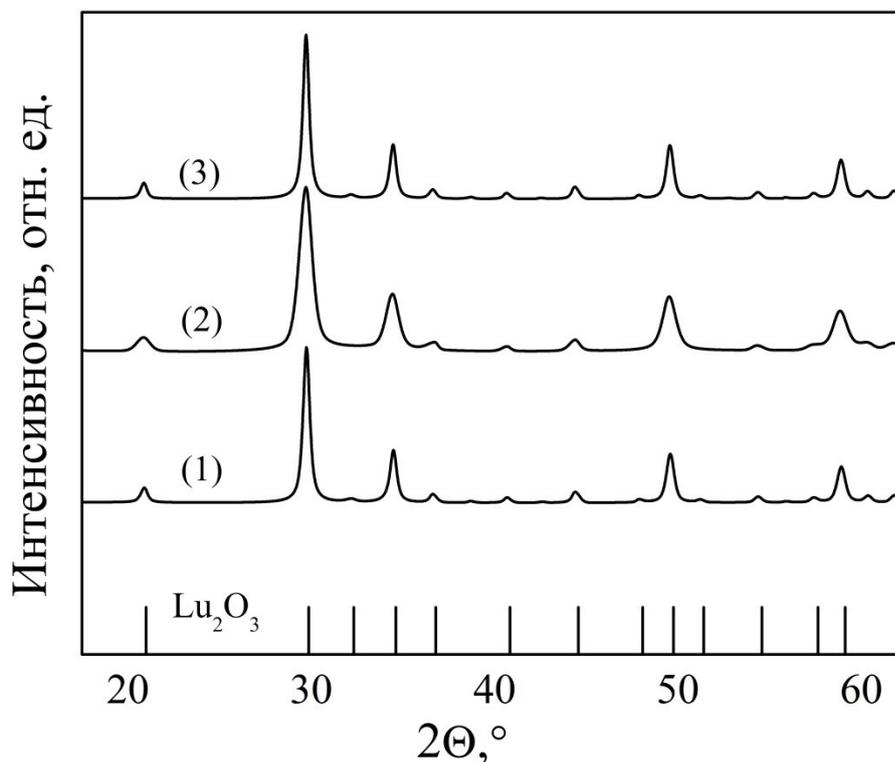


Рис. 10. Дифрактограммы СВС-порошков Lu_2O_3 , полученных из различных прекурсоров: (1) $0.65\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-0.35\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (AcO), (2) $0.6\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-0.4\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (HCit), (3) $0.4\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-0.6\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (Gly)

Определение удельной поверхности частиц порошков, полученных из различных прекурсоров, было выполнено на приборе *TriStar 3000 V6.03 A* (*Micromeritics*, США) по методу БЭТ. Перед измерениями проводилась выдержка порошков при $T = 300$ °С в вакууме. Эквивалентный диаметр частиц (d_{BET}) был рассчитан по формуле (5)

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho S_{\text{BET}}}, \quad (5)$$

принимая, что форма частиц сферическая, $\rho = 9.424$ г/см³ – плотность оксида лютетия, S_{BET} – удельная площадь поверхности.

Значения удельной площади поверхности порошков Lu_2O_3 **Gly**, **AcO**, **Cit**, определенные методом БЭТ (S_{BET}), эквивалентного диаметра частиц (d_{BET}) и размера области когерентного рассеяния (ОКР, d_{XRD}) приведены в Табл. 8. Видно, что использование всех трёх прекурсоров приводит к получению наноразмерных порошков оксида лютетия. Наблюдается обратно пропорциональная зависимость удельной площади поверхности порошков

расчётной адиабатической температуре (Рис. 5), что может объясняться частичным спеканием частиц, образующихся в процессе горения.

Таблица 8. Удельная площадь поверхности S_{BET} , эквивалентный диаметр частиц порошков d_{BET} , размер области когерентного рассеяния d_{XRD} в зависимости от типа горючего.

Горючее	S_{BET} , м ² /г	d_{BET} , нм	d_{XRD} , нм
Ацетат лютеция	10.0±0.2	64±1	20.5±0.5
Глицин	13.8±0.2	46±1	22.1±0.4
Лимонная кислота	14.7±0.3	43±1	10.4±0.6

Исследование морфологии порошков проводили на сканирующем электронном микроскопе *JEOL JSM – 6390 LA*. Микроснимки СВС-порошков Lu_2O_3 , полученных с использованием различных видов горючего, приведены на Рис. 11. 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.

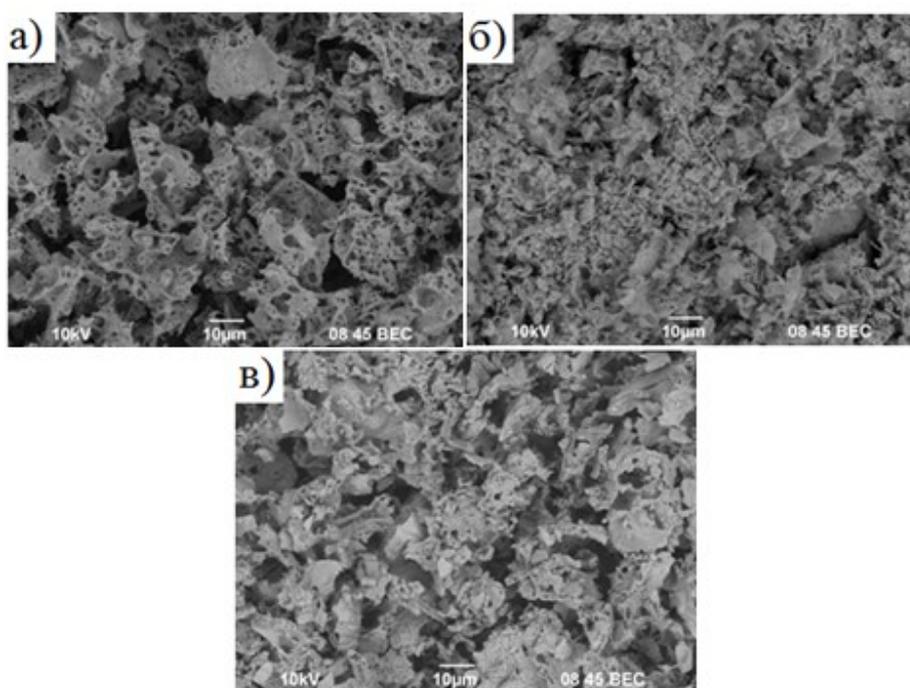


Рис. 11. Микроснимки порошков Lu_2O_3 (а) Gly, (б) AcO, (в) HCl

2.4.2. Кристаллическая структура СВС-порошков Lu_2O_3 с добавкой оксидов редкоземельных элементов (Y, Sc, Yb, La)

Кристаллическая структура порошков $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$

Для исследования структурных свойств порошков $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$ был проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре *Shimadzu XRD-6000* с CuK_α излучением ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $2\theta^\circ$ 10–60 град. Шаг сканирования по $2\theta^\circ$ составлял 0.02 град., скорость сканирования – 2 град./мин. При проведении анализа были использованы базы данных *PCPDF2* и *ICSD/Retrieve*. На основании результатов РФА был произведён расчет областей когерентного рассеяния d_{XRD} и теоретической плотности ρ_{XRD} . Значение области когерентного рассеяния d_{XRD} определяли по формуле Шеррера (6):

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (6)$$

где K – постоянная Шеррера, равная 0.9, λ – длина волны рентгеновского излучения; β – ширина рефлекса на полувысоте, θ – Брэгговский угол. Теоретическая плотность твёрдых растворов рассчитывалась по формуле (7)

$$\rho_{XRD} = \frac{Z \cdot M \cdot 1.66}{V}, \quad (7)$$

где Z – количество структурных единиц в элементарной ячейке (16 для кубической кристаллической структуры биксбиита), M – средняя молярная масса, V – объём элементарной ячейки.

Результаты РФА синтезированных порошков $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$ представлены на Рис. 12, они подтверждают, что все образцы кристаллизуются в кубическую структуру биксбиита, так же как и чистые оксиды скандия, иттрия и лютеция. Рефлексов примесных фаз на дифрактограммах не наблюдается.

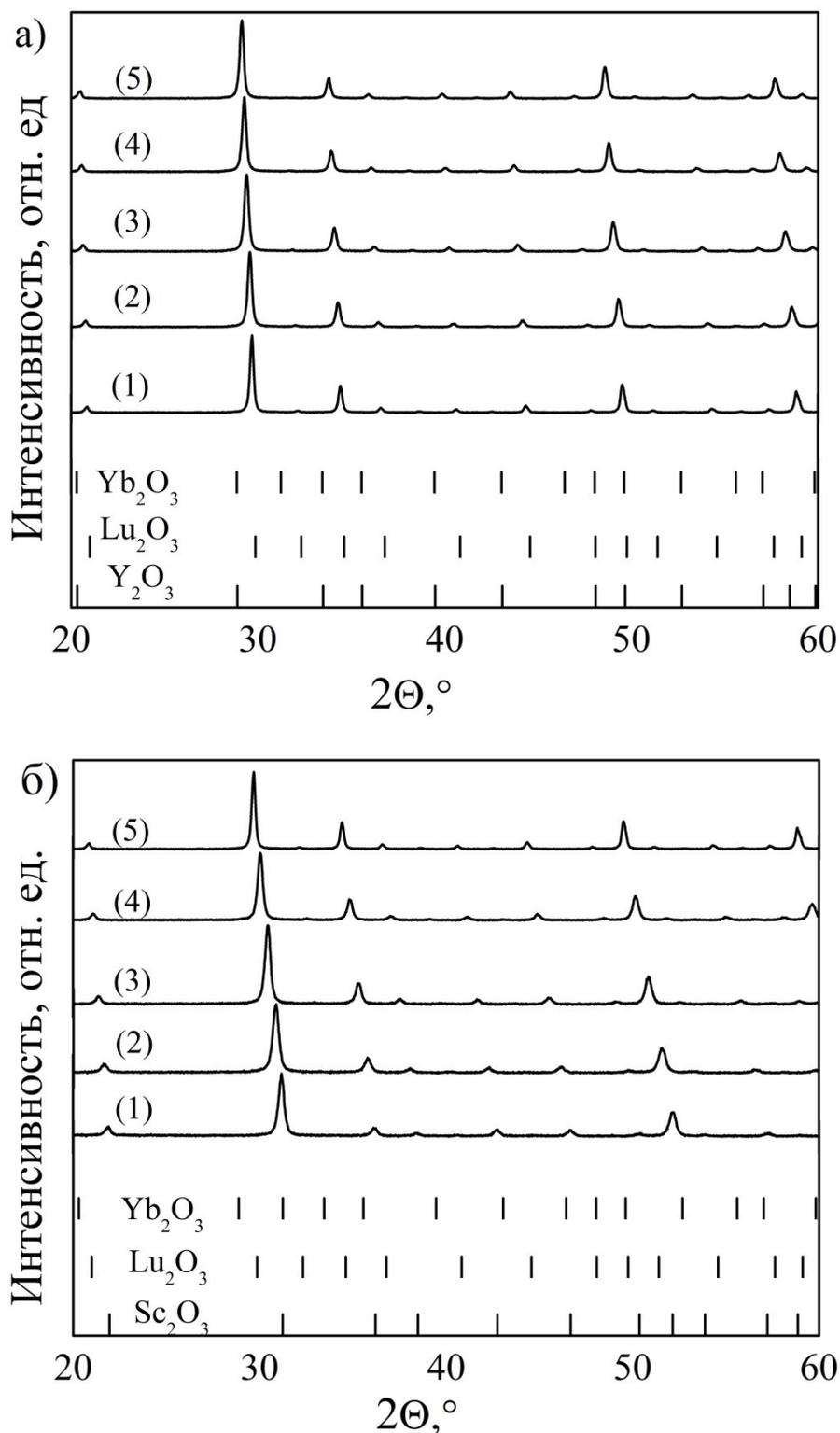


Рис. 12. Дифрактограммы полученных СВС-порошков (а) $\text{Yb}_{0.1}(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$: (1) 5%Yb: Lu_2O_3 ; (2) 5%Yb: $(\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.75})_2\text{O}_3$; (3) 5%Yb: $(\text{Y}_{0.5}\text{Lu}_{0.5})_2\text{O}_3$; (4) 5%Yb: $(\text{Y}_{0.75}\text{Lu}_{0.25})_2\text{O}_3$; (5) 5%Yb: Y_2O_3 , (б) $\text{Yb}_{0.1}(\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$: (1) 5%Yb: Sc_2O_3 ; (2) 5%Yb: $(\text{Sc}_{0.75}\text{Lu}_{0.25})_2\text{O}_3$; (3) 5%Yb: $(\text{Sc}_{0.5}\text{Lu}_{0.5})_2\text{O}_3$; (4) 5%Yb: $(\text{Sc}_{0.25}\text{Lu}_{0.75})_2\text{O}_3$; (5) 5%Yb: Lu_2O_3

Положение рефлексов на рентгенограммах линейно зависит от состава матрицы, как ранее отмечалось для схожей системы 5% Eu:(Y_pSc_{1-p})₂O₃ [3]. Табл. 9 приведены результаты расчёта области когерентного рассеяния d_{XRD} и параметра элементарной ячейки a синтезированных порошков. Размер элементарной ячейки линейно меняется с изменением состава матрицы, что в соответствии с правилом Вегарда подтверждает образование твердого раствора кубической структуры. При этом наблюдается общая тенденция к уменьшению значений ОКР для порошков, содержащих оксид скандия.

Таблица 9. Размер области когерентного рассеяния и параметр решетки порошков 5%Yb:(Sc_xLu_{1-x})₂O₃, 5%Yb:(Y_xLu_{1-x})₂O₃

Образец	d_{XRD} , нм	a , Å
5%Yb:Y ₂ O ₃	165	10.5858(4)
5% Yb: Sc ₂ O ₃	45	9.887(3)
5% Yb: Lu ₂ O ₃	320	10.3939(3)
5% Yb: (Sc _{0.25} Lu _{0.75}) ₂ O ₃	70	10.271(1)
5% Yb: (Sc _{0.5} Lu _{0.5}) ₂ O ₃	55	10.1380(5)
5% Yb: (Sc _{0.75} Lu _{0.25}) ₂ O ₃	40	10.0117(6)
5%Yb:(Y _{0.25} Lu _{0.75}) ₂ O ₃	150	10.4366(2)
5%Yb:(Y _{0.5} Lu _{0.5}) ₂ O ₃	115	10.4934(2)
5%Yb: (Y _{0.75} Lu _{0.25}) ₂ O ₃	130	10.5419(2)

Кристаллическая структура порошков (Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})₂O₃, (Lu_{0.7-z}Sc_{0.3}La_z)₂O₃

По сравнению с оксидом иттрия растворимость оксида лантана в оксиде лютеция значительно ниже, в связи с этим важно было подтвердить образование твердого раствора в порошках, содержащих спекающую добавку La₂O₃. На Рис. 13(а) представлены результаты РФА порошков (Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})₂O₃, полученных методом СВС. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре *Shimadzu XRD-7000* в диапазоне углов $2\theta^\circ$ 20–80 град. Шаг сканирования по $2\theta^\circ$ составлял 0.04 град. На основе полнопрофильного анализа дифрактограмм было показано, что порошки имеют кубическую кристаллическую решётку С-типа полторных оксидов R₂O₃

(пространственная группа $Ia\bar{3}$, № 206, $Z = 16$). Положение и интенсивность рефлексов образца **Lu100** соответствует фазе Lu_2O_3 . Положение рефлексов для твердых растворов смещается в сторону меньших $2\theta^\circ$ -углов ближе к Y_2O_3 . На дифрактограммах не наблюдается пиков других фаз или следов примесей. Параметр решетки a и теоретическая плотность ρ_{XRD} полученных материалов, рассчитанные на основе РФА, представлены в Табл. 10. Параметр элементарной ячейки, так же как и для ранее полученных твердых растворов, линейно зависит от количества оксидов иттрия и лантана, что соответствует правилу Вегарда.

Таблица 10. Параметр решётки a , теоретическая плотность ρ_{XRD} и эквивалентный диаметр d_{BET} полученных порошков

Образец порошка	Состав	a , Å	ρ_{XRD} , г/см ³	d_{BET} , нм
Lu 100	Lu_2O_3	10.3922(3)	9.416	17
Lu 70	$(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$	10.4511(4)	8.173	19
Lu 45	$(\text{Lu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$	10.5317(2)	7.009	32
Lu 25	$(\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.7}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$	10.5549(3)	6.185	22

Во всех исследованных образцах порошков $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$ также обнаружена единственная фаза Lu_2O_3 (PDF № 12-0728) (Рис. 13(б)). Дифрактограммы образцов $(\text{Lu}_{0.68}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_{0.02})_2\text{O}_3$ и $(\text{Lu}_{0.65}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ отличаются только шириной пиков, но не их набором, что говорит о том, что у них одинаковый фазовый состав, но различный размер кристаллитов. Порошки $(\text{Lu}_{0.65}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ проявляют тенденцию к аморфизации. Таким образом, согласно данным рентгенофазового анализа, полученные порошки являются однофазными и соответствуют требованиям для спекания оптической керамики на их основе.

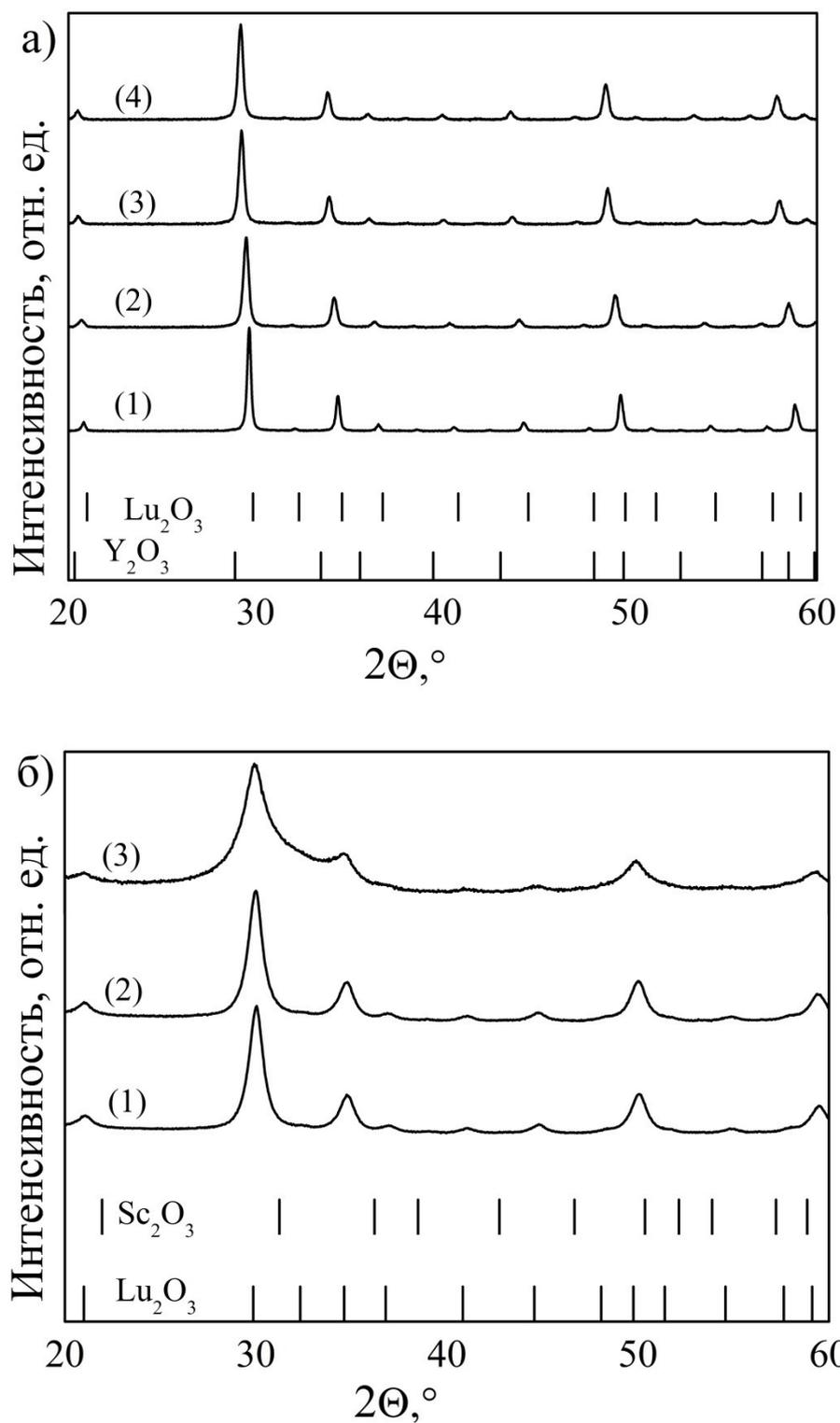


Рис. 13. Дифрактограммы порошков (а) $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$: (1) Lu100; (2) Lu 70; (3) Lu 45; (4) Lu 25; (б) $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$: (1) $(\text{Lu}_{0.69}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_{0.01})_2\text{O}_3$; (2) $(\text{Lu}_{0.68}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_{0.02})_2\text{O}_3$; (3) $(\text{Lu}_{0.65}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$

2.4.3. Исследование содержания газообразующих примесей в СВС-порошках на основе Lu_2O_3

Важным при описании свойств синтезированных порошков является оценка содержания остаточных гидроксильных и карбоксильных групп. Несмотря на то, что значения температур разложения гидроксидов и карбонатов соответствующих металлов значительно ниже температуры отжига порошков после синтеза, присутствие ОН-групп ранее отмечалось в близких по природе порошках, синтезированных методом СВС [69, 100]. По данным [69] наличие гидроксильных групп обнаруживается на ИК-спектрах вплоть до температуры отжига 1500 °С.

Содержание гидроксильных и карбоксильных примесей в синтезированных порошках $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$ было оценено методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на ИК-Фурье-спектрометре *Vertex 70 (Bruker)* с приставкой *RAM II* при возбуждении Nd:YAG лазером мощностью 500 мВт на длине волны $\lambda = 1064$ нм.

Соответствующие спектры для синтезированных порошков приведены на Рис. 14 (а, б). Общий вид спектров не различается для всех исследованных твёрдых растворов и характеризуется наличием двух областей.

Появление полос в коротковолновой области $3000\text{--}3500\text{см}^{-1}$ вызвано колебаниями ОН-групп ($\nu_{\text{O-H}}$). Наибольшая интенсивность рассеяния гидроксильными группами характерна для $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$. Несмотря на то, что температуры термообработки синтезированных порошков выше температур разложения соответствующих гидроксидов РЗЭ, по всей видимости, следовые количества ОН-групп встраиваются в кристаллическую решётку продукта синтеза, создавая дополнительные затруднения для их удаления при прокаливании.

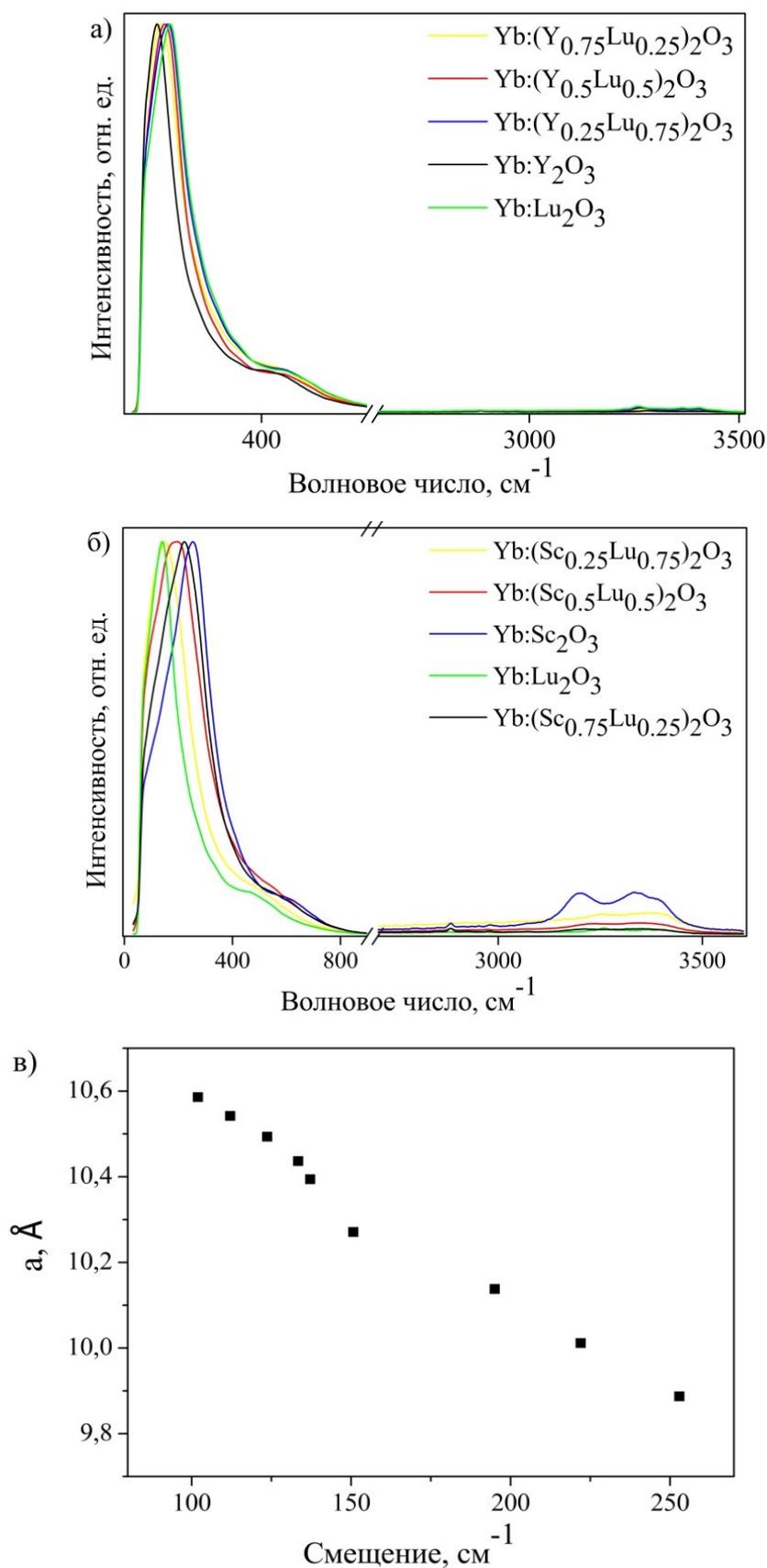


Рис. 14. Спектры комбинационного рассеяния порошков $5\% \text{Yb}:(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{O}_3$, $5\% \text{Yb}:(\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{O}_3$ (а, б) и зависимость положения максимума основной полосы КР от параметра элементарной ячейки (в)

Длинноволновая часть ($50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) спектра отвечает колебаниям кристаллической решётки и валентным колебаниям связей металл-кислород ($\nu_{\text{Me-O}}$), что косвенно подтверждается линейным видом зависимости положения максимума полосы колебания связи металл-кислород и параметра элементарной ячейки (Рис. 14 (в)). Для порошков, содержащих оксид скандия, наблюдается максимальное отклонение положения максимума полосы КР, что обусловлено большим количеством дефектов в кристаллической решетке.

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

При рассмотрении люминесцентных свойств твёрдых растворов в первую очередь нас интересовало влияние состава инертной матрицы на положение и уширение спектральных полос.

Из прокаленных порошков $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$ одноосным прессованием при давлении ~ 10 МПа получали диски диаметром 15 мм и толщиной 3–5 мм для регистрации спектров люминесценции и времени затухания люминесценции. Люминесценция возбуждалась излучением полупроводникового лазера с волоконным выходом *Латус* на длине волны $\lambda = 975$ нм (ширина линии излучения на полувысоте около 3 нм). С помощью оптического конденсора и короткофокусной линзы ($F = 50$ мм) излучение накачки фокусировалось на образце. Излучение люминесценции посредством системы широкоапертурных линз подавалось на входную щель двойного монохроматора *M833* и регистрировалось высокочувствительным InGaAs фотодиодом *FGA10*, работающим в схеме синхронного детектирования (синхронный детектор *Stanford Research Systems SR810*).

Дополнительно для сравнения люминесцентных свойств порошков и объемных плотных образцов были зарегистрированы спектры люминесценции индивидуальных оксидов лютеция, иттрия и скандия, легированных ионами иттербия. Керамика $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ была получена методом

вакуумного спекания при остаточном давлении 10^{-3} Па, температуре $T = 1780$ °С в течение 3 часов.

На Рис. 15(а) приведен спектр люминесценции порошков и керамики оксида лутеция, легированного иттербием. Можно видеть хорошее совпадение спектров, полоса в коротковолновой области для порошкового образца, по всей видимости, является хвостом полосы возбуждения. Этот эффект менее заметен для керамики из-за более высокой интенсивности излучения.

На Рис. 15(б, в) приведен спектр в области длин волн 1010–1060 нм, соответствующей наиболее интенсивной полосе люминесценции ионов иттербия для выбранных составов матриц, нормированный по интенсивности. Следует заметить, что абсолютные значения интенсивности люминесценции одного порядка величины. В Табл. 11 обобщены рассчитанные значения максимума пика, ширины на полувысоте (ШПВ), а также времени затухания люминесценции для порошков $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$.

Таблица 11. 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

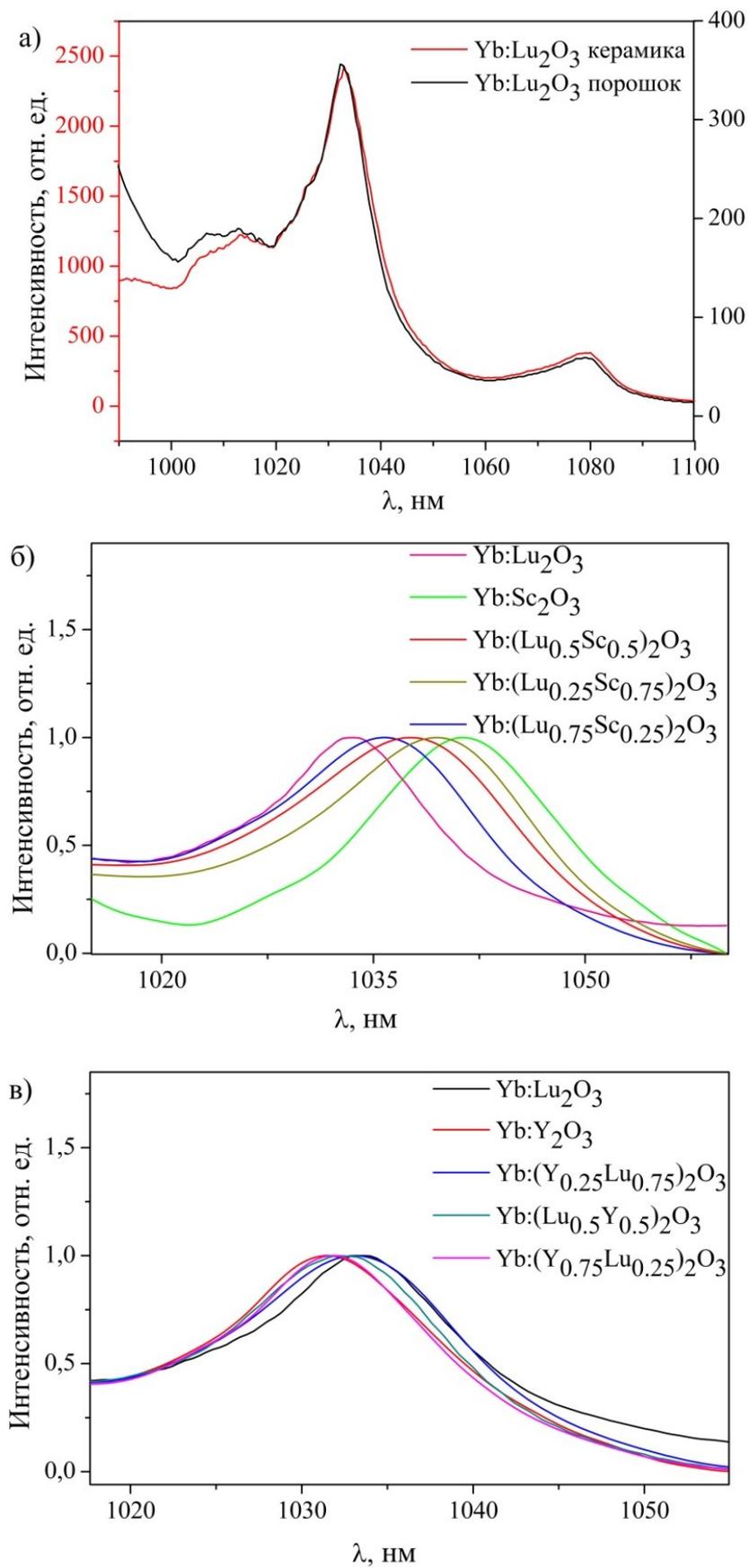


Рис. 15. Спектр люминесценции порошка и керамики $\text{Yb:Lu}_2\text{O}_3$ (а) и область 1010–1060 нм спектра люминесценции порошков 5% $\text{Yb:}(\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{O}_3$ (б), 5% $\text{Yb:}(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{O}_3$ (в)

В экспериментах по исследованию кинетики затухания люминесценции в качестве источника возбуждения ионов Yb^{3+} в образцах применялся полупроводниковый лазерный диод, излучающий на длине волны $\lambda = 975$ нм, работающий в режиме генерации импульсов с периодом следования 5 мс. Система линз осуществляла фокусировку излучения люминесценции на входной щели монохроматора. Прошедшее через монохроматор излучение с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62 преобразовывалось в электрический сигнал, который затем подавался на вход цифрового осциллографа.

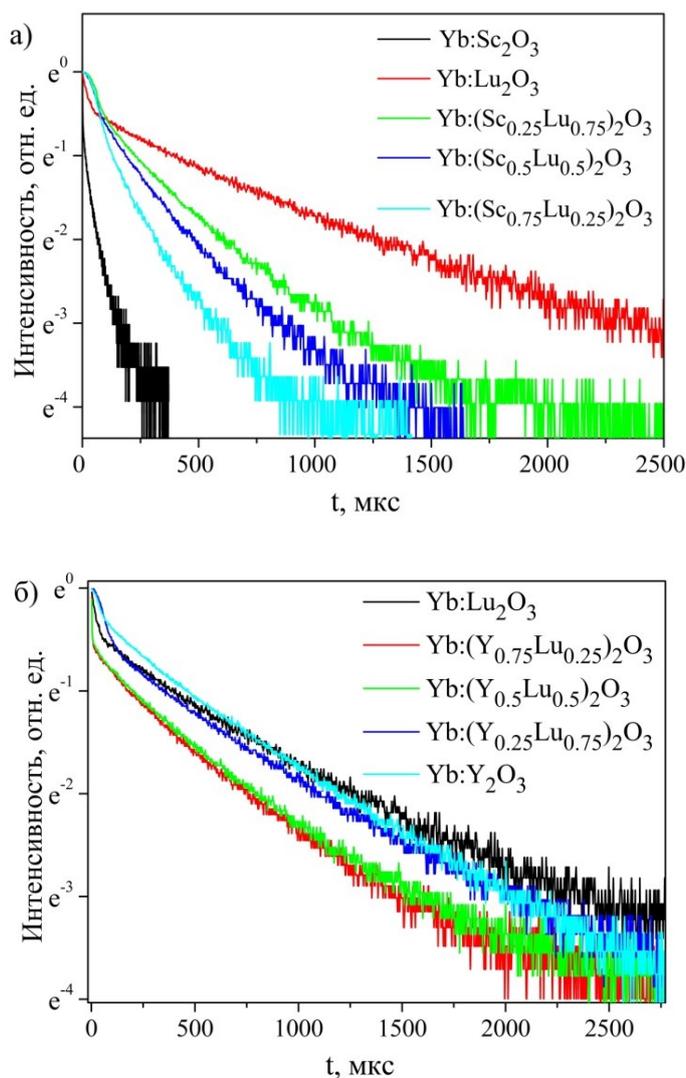


Рис. 16. Кинетика затухания люминесценции в порошках твёрдых растворов $5\% \text{Yb}:(\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{O}_3$ (а), $5\% \text{Yb}:(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{O}_3$ (б)

Кинетика затухания люминесценции ионов иттербия в порошках твердых растворов представлена на Рис. 16. Процесс затухания люминесценции можно разделить на два этапа: быстрый спад вначале с характерным временем τ_1 , соответствующий переносу энергии возбуждения на близкорасположенные акцепторы и значительно более медленное затухание (τ_2), формирующее длинный хвост на осциллограмме и соответствующее переносу энергии между удаленными ионами [18].

Зависимости были аппроксимированы функцией вида (8)

$$y = A_1 \cdot \exp(-x/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-x/\tau_2) + y_0 \quad (8)$$

Время затухания люминесценции синтезированных порошков несколько ниже литературных значений [7, 11], что можно связать с несовершенством кристаллической структуры и присутствием остаточных гидроксильных групп, что подтверждается результатами спектров комбинационного рассеяния.

Заключение: в результате проведенного термодинамического исследования установлены оптимальные составы прекурсоров для СВС особо чистых порошков на основе оксида лютетия. Разработана методика СВС нанопорошков на основе Lu_2O_3 с использованием различных видов горючего, исследованы морфологические и структурные свойства синтезированных порошков. Во всех исследованных образцах порошков установлено образование твердых растворов. Изучены люминесцентные свойства порошков $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$, продемонстрировано уширение полос люминесценции с 18 нм (5%Yb:Lu₂O₃) до 22 нм (5%Yb:(Lu_xSc_{1-x})₂O₃).

Глава 3. Получение оптической керамики на основе Lu_2O_3 из СВС-порошков и исследование её свойств

Спекание оптической керамики из СВС-порошков было проведено согласно схеме, приведенной на Рис. 17.



Рис. 17. Блок-схема процесса получения керамики Lu_2O_3

Для получения керамики порошки прессовали на ручном гидравлическом прессе *ПГР 10* под давлением 300 МПа в пресс-форме из нержавеющей стали. Полученные компакты в виде дисков диаметром $\varnothing 15$ мм и толщиной ~ 2 мм спекали в вакуумной печи *СНВЭ 1.3.1-20* с вольфрамовыми нагревателями при остаточном давлении 10^{-2} Па и температуре $T = 1100\text{--}1750$ °С в течение 0–10 часов со скоростью нагрева 5 °С/мин. Непосредственно после вакуумного спекания образцы имели серую окраску, что может быть связано с частичным восстановлением оксидов РЗЭ и возникновением кислородных вакансий [89]. В связи с этим, проводили дополнительную термообработку на воздухе (осветлительный обжиг) при температуре $T = 1100$ °С в течение 5 часов и полировали с обеих сторон суспензией алмазного порошка до толщины 1 мм.

3.1. Влияние типа прекурсора и добавок оксидов РЗЭ на возможность спекания оптической керамики на основе оксида лютеция

Результаты исследования структурных и морфологических свойств порошков Lu_2O_3 не позволили однозначно определить оптимальный тип горючего для получения оптической керамики. Поэтому на первом этапе работ было решено экспериментально оценить возможность спекания оптической керамики с применением каждого из трёх выбранных типов горючего.

Спекание порошков чистого Lu_2O_3 не привело к получению визуально прозрачных образцов, в связи с этим мы синтезировали порошки, содержащие спекающую добавку оксида лантана в количестве 5% и оксида иттрия в количестве 25%.

На Рис. 18 приведены фотографии керамик $(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ после вакуумного спекания при $T = 1750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов из порошков Lu_2O_3 Gly, AcO и Cit. Образцы, полученные с применением ацетата лютеция и лимонной кислоты, являлись опалесцентными, в то время как образец, изготовленный из порошка Lu_2O_3 Gly, был прозрачным, текст под образцом чётко виден. В связи с таким явным отличием свойств, для дальнейших работ по спеканию керамик использовались глицинатные порошки.

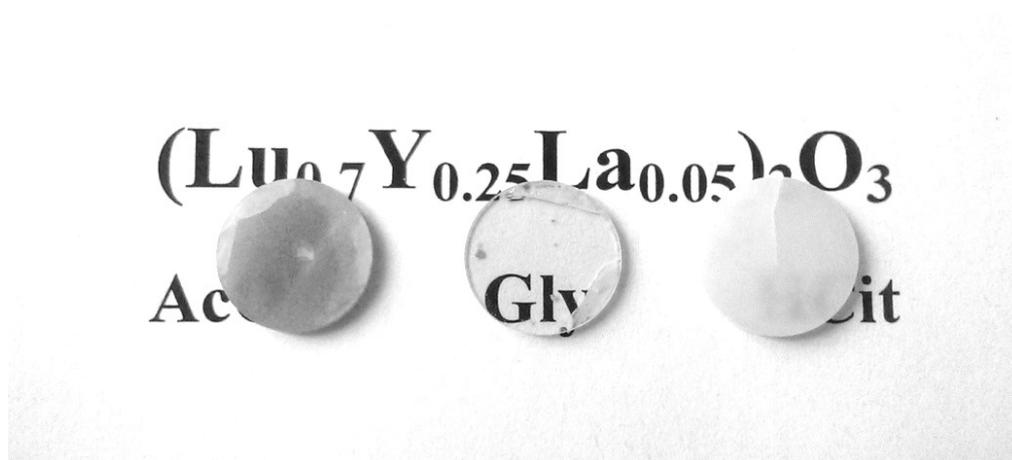


Рис. 18. Внешний вид керамик $(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, полученных с использованием порошков, синтезированных из различных прекурсоров

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

Было проведено спекание образцов керамик $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$ с содержанием оксида лантана до 5 мол.% при температуре $T = 1750$ °С.

В отличие от системы $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, спекание твердого раствора оксида лютеция с оксидом скандия не приводит к получению прозрачной керамики вследствие образования вторичной фазы оксида лантана. Для подтверждения этого предположения аналогично порошкам был проведён рентгенофазовый анализ образцов керамики $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$. На рентгенограммах керамических образцов, в отличие от порошков, можно видеть рефлексы вторичных фаз (Рис. 19 (а)). По всей видимости, это связано с большей растворимостью оксида лантана в нанодисперсных частицах порошков и неравновесностью их кристаллической структуры. Содержание вторичной фазы во всех трех образцах находится на уровне предела обнаружения (Рис. 19 (б)). На рентгенограммах в керамическом образце с концентрацией спекающей добавки оксида лантана 1 мол.% наблюдается рефлекс в области $2\theta^\circ = 31.08$, соответствующий фазе LaScO_3 (PDF № 01-074-4348). Для образцов с концентрацией оксида лантана 2 и 5 мол.% установлено присутствие вторичной фазы La_2O_3 (PDF № 00-005-0602) в виде размытых пиков в диапазоне $2\theta^\circ = 28.5\text{--}30.3$. Данный факт подтверждает наше предположение и свидетельствует о том, что La_2O_3 не подходит для использования в качестве спекающей добавки для керамики $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Sc}_2\text{O}_3$. Для получения прозрачной керамики данных составов, вероятно, будет более целесообразным использование методов спекания с приложением внешнего давления.

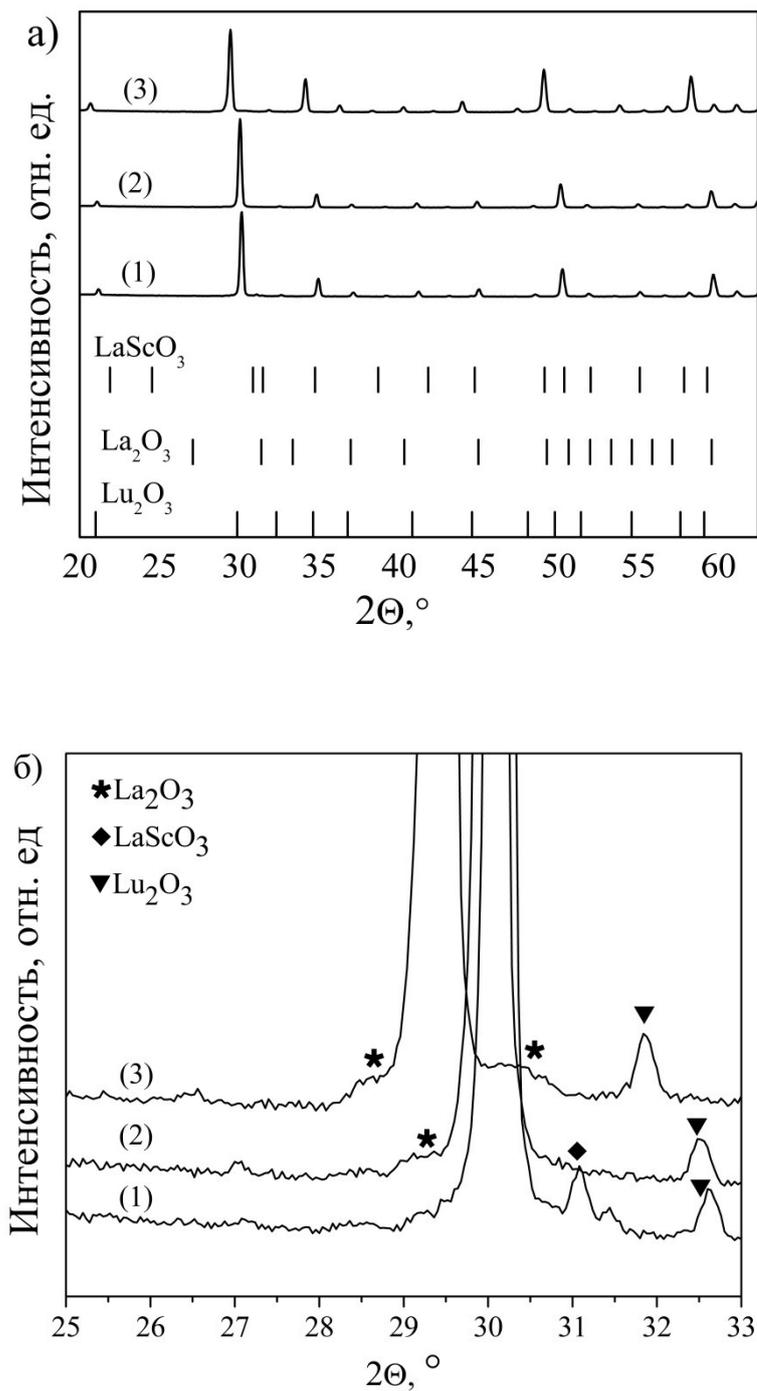


Рис. 19. Дифрактограммы керамических образцов (а) $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$: (1) $(\text{Lu}_{0.69}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_{0.01})_2\text{O}_3$, (2) $(\text{Lu}_{0.68}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_{0.02})_2\text{O}_3$, (3) $(\text{Lu}_{0.65}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ и (б) область дифрактограммы $2\theta^\circ = 25-33$

3.3. Влияние La_2O_3 на формирование микроструктуры и свойства керамик $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, $y = 0.25, 0.45, 0.7, 1$

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

Исследование микроструктуры спеченной керамики проводили на сканирующем электронном микроскопе *JEOL JSM – 6390 LA* в режиме вторичных электронов на поверхности разлома в центре образца.

Микроснимки поверхности излома образцов **Lu100** (Lu_2O_3) и **Lu70** $(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, полученных спеканием при температурах 1450 °С и 1750 °С без выдержки представлены на Рис. 20. При температуре 1450 °С открытая пористость остается в обоих образцах. Оксид лютетия (**Lu100**) в сравнении с твердым раствором (**Lu70**) имеет более грубую микроструктуру с более крупными порами. С увеличением времени выдержки до 5 часов (Рис. 21) открытая пористость более не наблюдается в образцах, полученных при температуре спекания $T = 1450$ °С. Подобное поведение характерно и для образцов составов $(\text{Lu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, $(\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.7}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, средний размер зерен для них имеет промежуточное значение относительно чистого оксида лютетия и образца $(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$.

Средний размер зерна спеченных образцов был определен методом секущей на микроснимках поверхности излома подобно методу, описанному в [101]. Определение величины зерна производили при таком увеличении, чтобы в поле зрения находилось 80–200 зерен. Для измерения проводили ряд линий в виде непараллельных прямых, пересекающих не менее 10 зерен. Определение среднего размера зерна производили подсчетом границ зерен, пересеченных секущими.

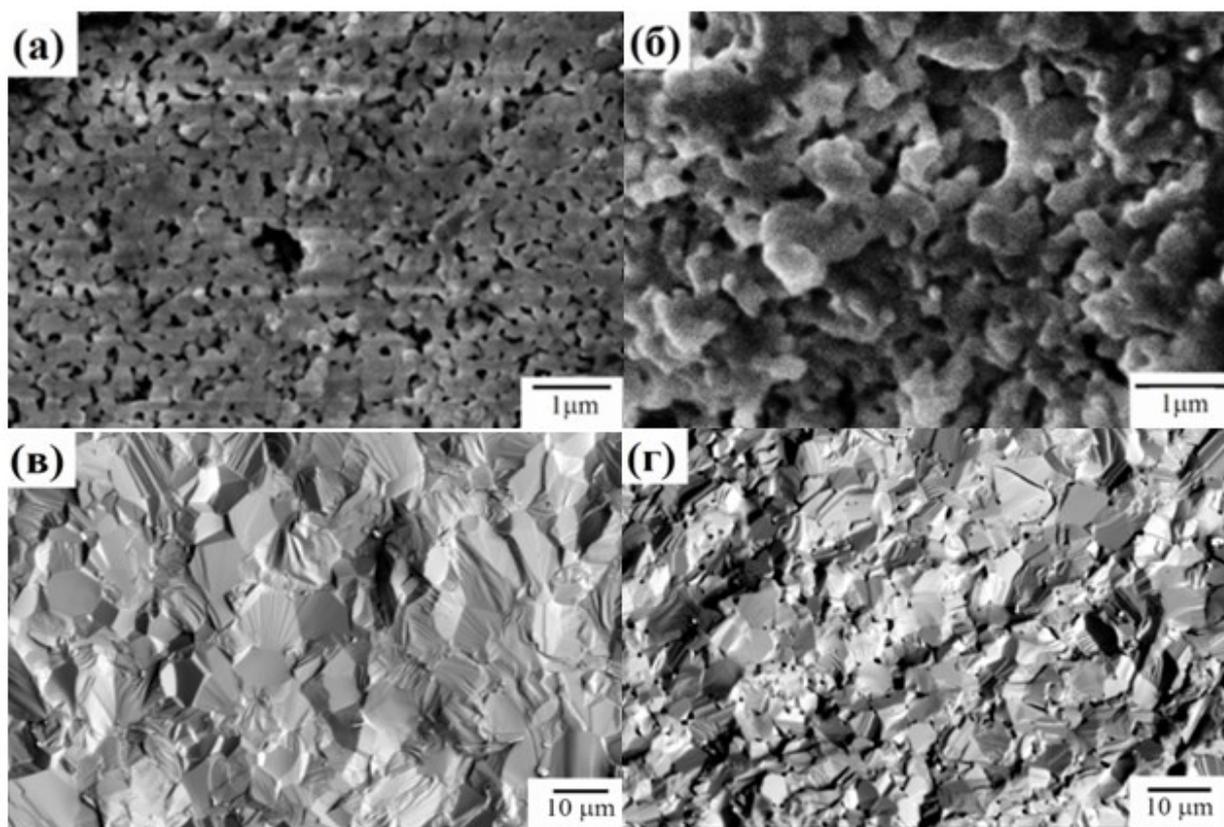


Рис. 20. Микроснимки поверхностей излома керамики Lu70 (а,в) и Lu100 (б, г), полученных вакуумным спеканием при температурах 1450 °С и 1750 °С без выдержки

При температуре $T = 1750$ °С значительный рост среднего размера зерна наблюдается во всех керамических образцах. Образец **Lu70** имеет плотную структуру, свободную от пор, в то время как образец **Lu100** на границах зерен и в местах тройных стыков содержит большое количество пор размером порядка нескольких микрометров (Рис. 21). Зависимость среднего размера зерна, рассчитанного по микрофотографиям, от температуры спекания приведена на Рис. 22. Видно, что добавка La_2O_3 способствует росту зерен, что наиболее заметно для образца **Lu70**, в котором соотношение La/Lu максимальное. Вероятно, ионы La^{3+} приводят к появлению точечных дефектов, что интенсифицирует как удаление пор, так и рост зерен.

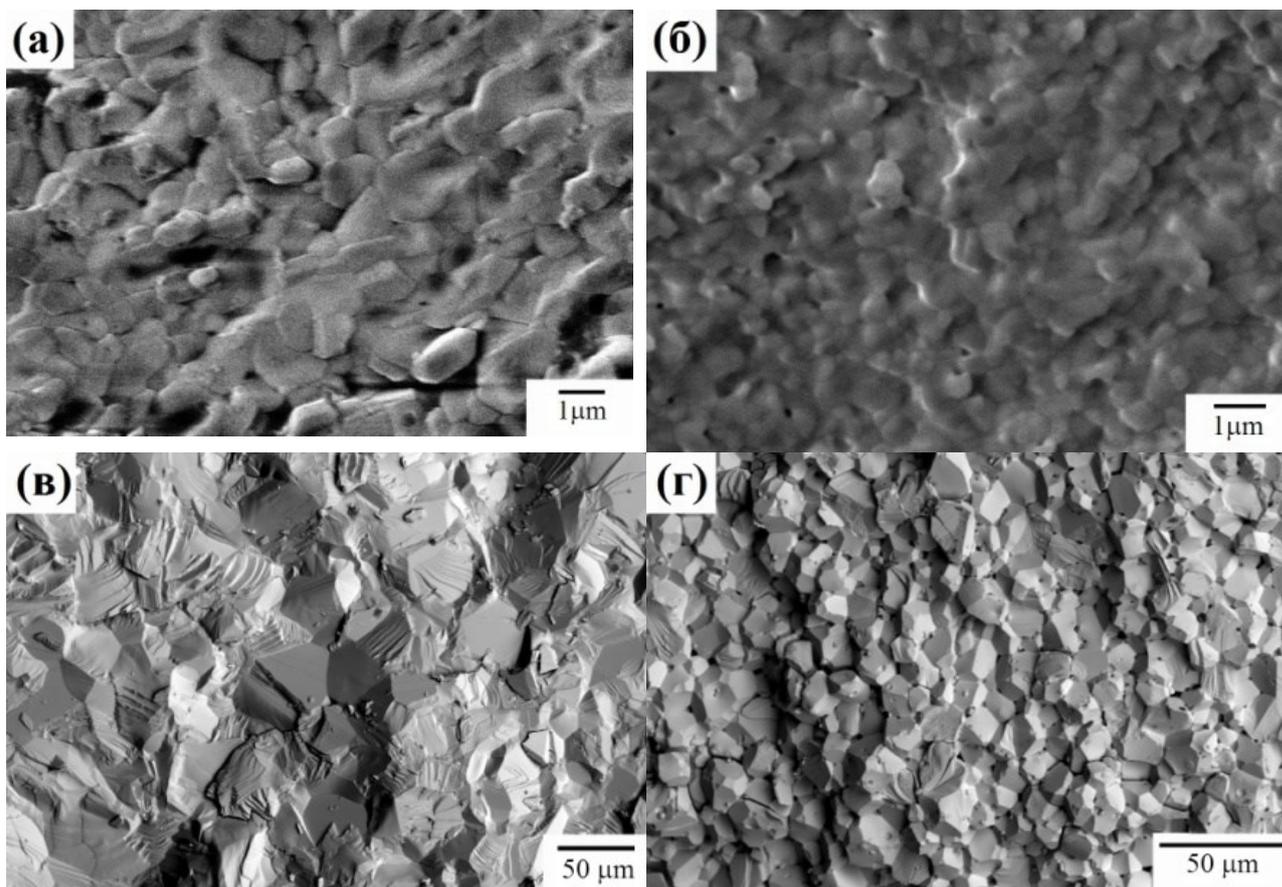


Рис. 21. Микроснимки поверхностей излома керамики Lu70 (а,в) и Lu100 (б,г), полученных вакуумным спеканием при температурах 1450 °С и 1750 °С и времени выдержки 5 ч

Для исследования кинетики роста зерен был проведён анализ зависимости их среднего размера от температуры и времени спекания по методике, предложенной в [102], согласно которой

$$D^m(t) - D^m(t_0) = Kt, \quad (9)$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right), \quad (10),$$

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.

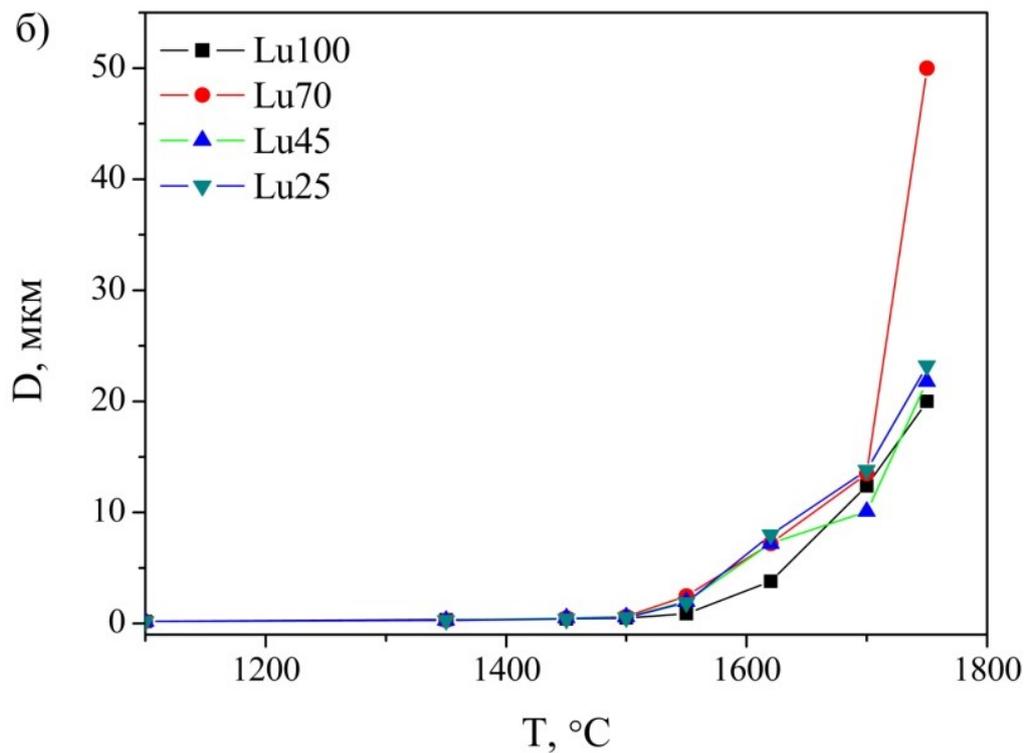
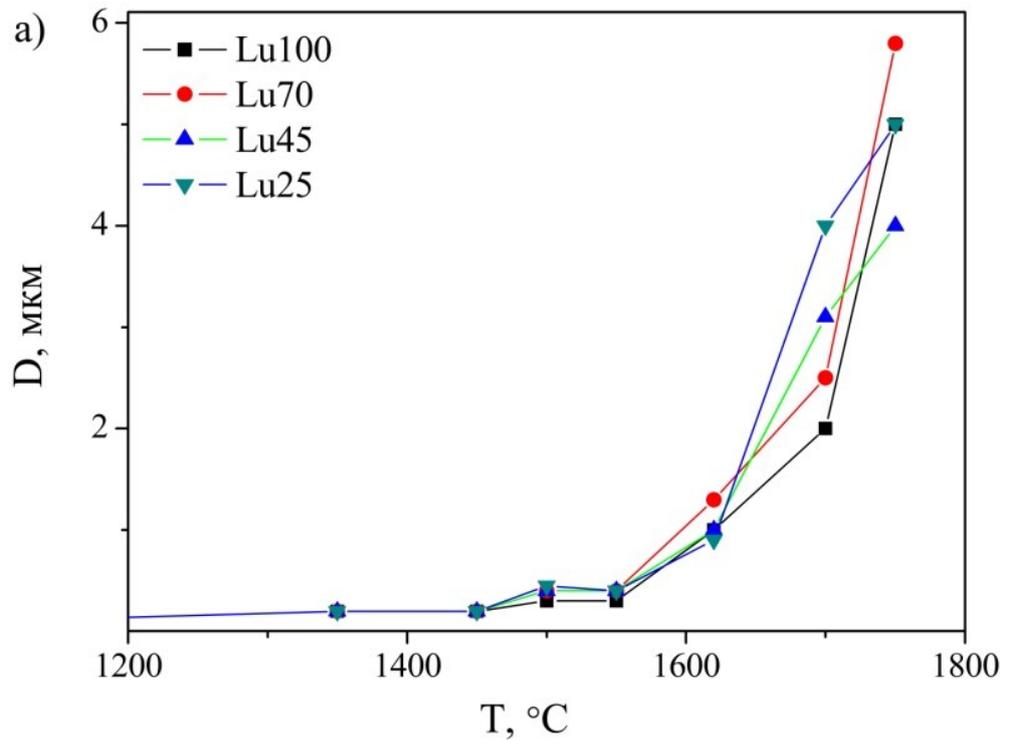


Рис. 22. Зависимость среднего размера зерна керамики от температуры спекания при времени выдержки 0 (а) и 5 (б) ч

Для определения m дополнительно было проведено спекание соответствующей серии образцов при температуре $T = 1700$ °C с временем выдержки 1, 3, 5 и 10 часов. На рис. 23 приведены зависимости $D(t)^m - D(t_0)^m - t$ (ч) для температуры спекания 1700 °C. Наилучшим образом данные

зависимости аппроксимируются при показателе степени m равном двум. Из этого следует, что как в чистом оксиде лутеция, так и в твёрдых растворах $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ преобладает механизм твердофазного спекания.

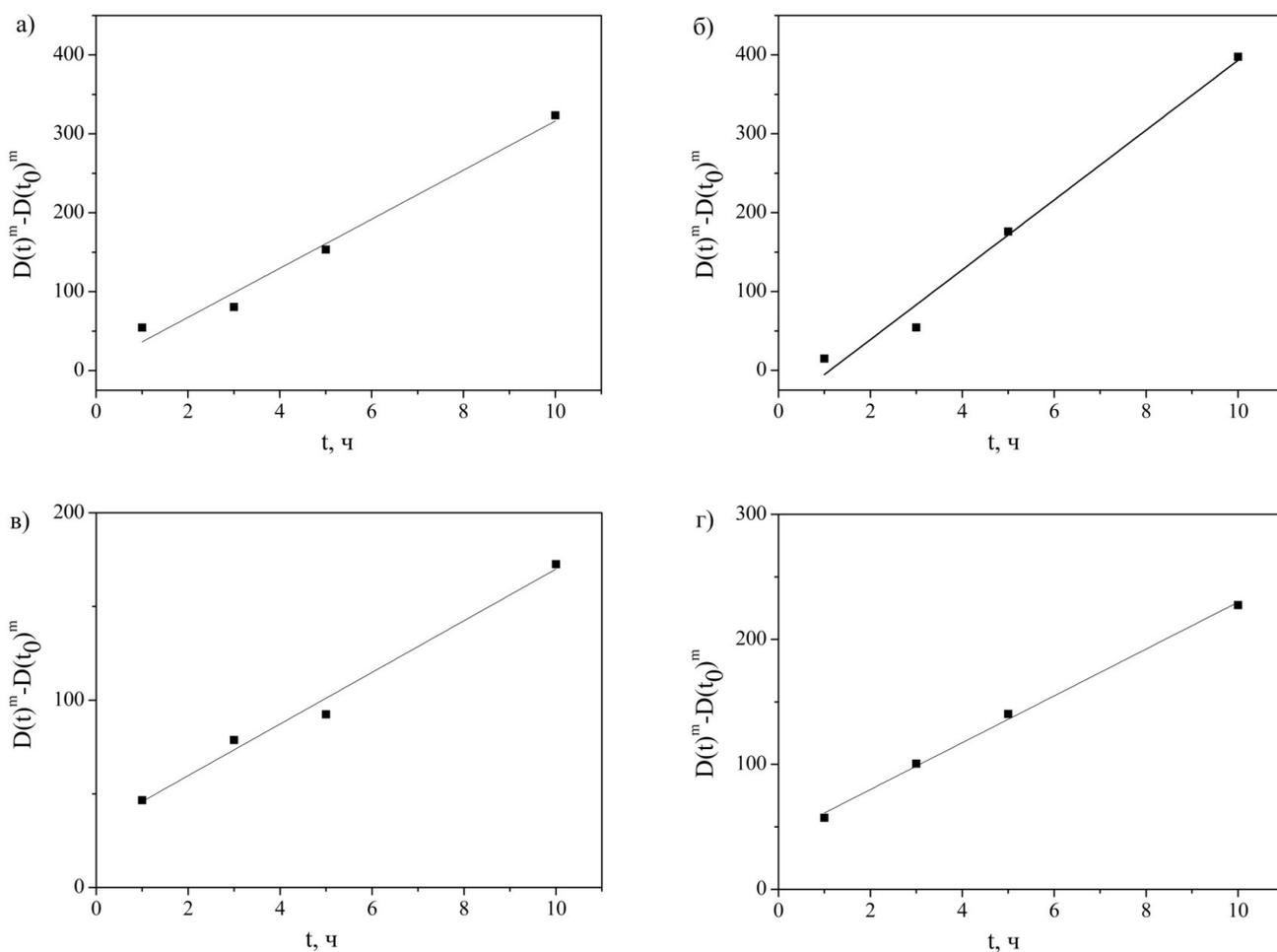


Рис. 23. Зависимость среднего размера зерна керамик оксидов лутеция-иттрия-лантана от времени выдержки при температуре 1700 °С: Lu70 (а), Lu100 (б), Lu45 (в) и Lu25 (г)

Для количественной характеристики процессов спекания была рассчитана энергия активации роста зерна в данных керамиках. На Рис. 24 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). Зависимость можно разделить на два этапа с точкой перегиба примерно при $T \sim 1500$ °С ($0.6 T_{пл}$), что связано с изменением механизма массопереноса с зернограничной на объёмную диффузию. Рассчитанные значения энергии активации для высокотемпературной области приведены в Табл. 12. Значения доверительных интервалов для образцов твердых растворов выше

по сравнению с оксидом лютетия из-за менее однородной структуры, что обусловлено процессами аномального роста зерен. Полученные значения Q_a сравнимы со значениями для других керамических материалов, например, алюмоиттриевого граната [103], и совпадают в пределах доверительного интервала, что также косвенно подтверждает неизменность механизма спекания во всех приготовленных образцах.

Таблица 12. Значения энергии активации роста зерна в керамиках оксида лютетия и твёрдых растворов лютетия-иттрия-лантана в интервале температур 1500-1750 °С.

Образец	Q_a , кДж/моль
Lu 100	962 ± 50
Lu 70	980 ± 114
Lu 45	910 ± 120
Lu 25	961 ± 157

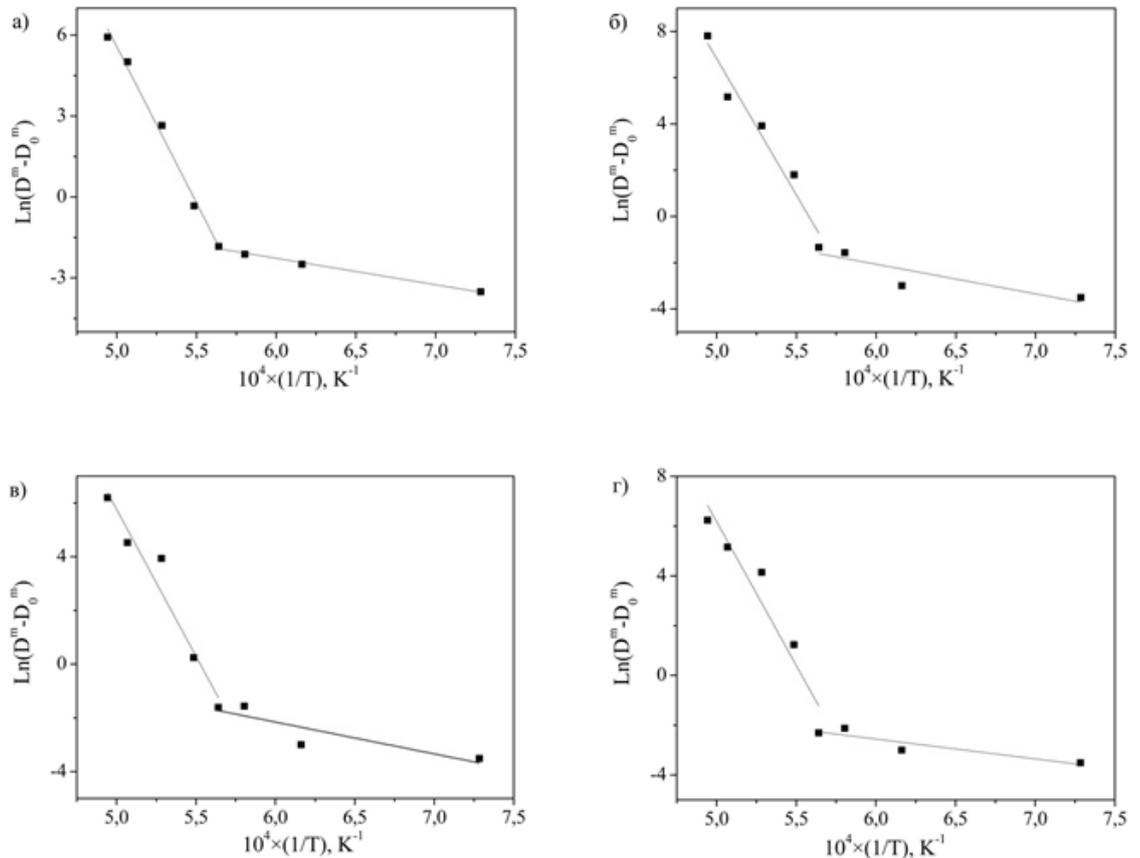


Рис. 24. Зависимость $\ln[(D^m(t) - D^m(t_0))]$ керамик оксида лютетия и твёрдых растворов оксидов лютетия-иттрия-лантана от обратной температуры: Lu100 (а), Lu70 (б), Lu45 (в) и Lu25 (г)

3.3.2. Спекаемость компактов оксида лютеция и твёрдых растворов $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$

Спекаемость образцов керамик оксида лютеция и смешанных оксидов лютеция-иттрия-лантана исследовали посредством дилатометрического анализа на оборудовании *NETZSCHDIL 402C (Netzsch)* при скорости нагрева $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $T = 1600\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме.

Результаты дилатометрического анализа керамик на основе оксида лютеция и твердых растворов оксидов лютеция-иттрия-лантана представлены на Рис. 25. Усадка образцов протекает в два этапа. Первый в диапазоне температур $800\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ наиболее интенсивно проявляется для чистого оксида лютеция. Второй этап ярко выражен для компактов твёрдых растворов (в интервале температур $1300\text{--}1550\text{ }^\circ\text{C}$) и менее выражен для чистого оксида лютеция (в интервале температур $1350\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$).

Плотность спечённых керамических образцов определяли по их геометрическим размерам, исходя из того, что они имеют цилиндрическую форму. Для образцов плотностью выше 95% дополнительно проводили гидростатическое взвешивание с точностью $0.01\text{ г}/\text{см}^3$. Для этого образец взвешивали в воздухе, а затем погружали его в дистиллированную воду и взвешивали в воде. По разности масс вычисляли объем образца V :

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_2}, \quad (11)$$

где m_1 – масса образца на воздухе, m_2 – масса образца в воде, ρ_2 – плотность воды. Относительную плотность керамического образца определяли по формуле

$$\rho_1 = \frac{m_1}{\rho_{(XRD)} \cdot V}, \quad (12)$$

где $\rho_{(XRD)}$ – плотность материала, определённая из результатов рентгенофазового анализа.

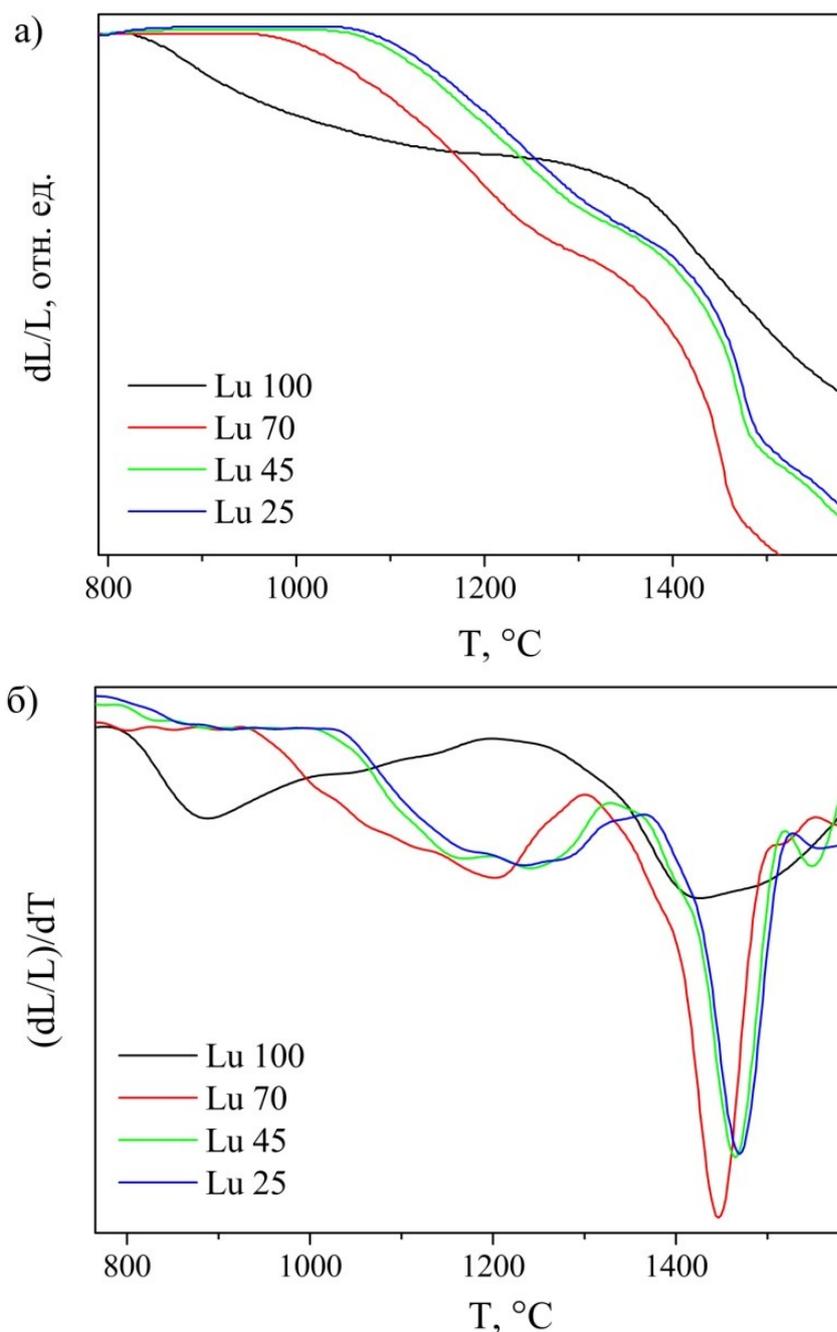


Рис. 25. Усадка (а) и скорость усадки (б) керамик оксида лютеция и твёрдых растворов оксидов лютеция-иттрия-лантана

Результаты дилатометрического анализа соответствуют данным по плотности керамик, спечённых при разных температурах. Как видно из Рис. 26, увеличение плотности для чистого оксида лютеция происходит более плавно по сравнению с твёрдыми растворами. При этом плотность при температурах менее 1450 °C выше для оксида лютеция. С увеличением температуры плотность керамик твёрдых растворов оксидов лютеция-иттрия-лантана увеличивается гораздо быстрее и при температурах выше 1600 °C

соответствует рентгеновской. Значения плотности керамики оксида лютеция выходят на насыщение и составляют не больше 95% от теоретической.

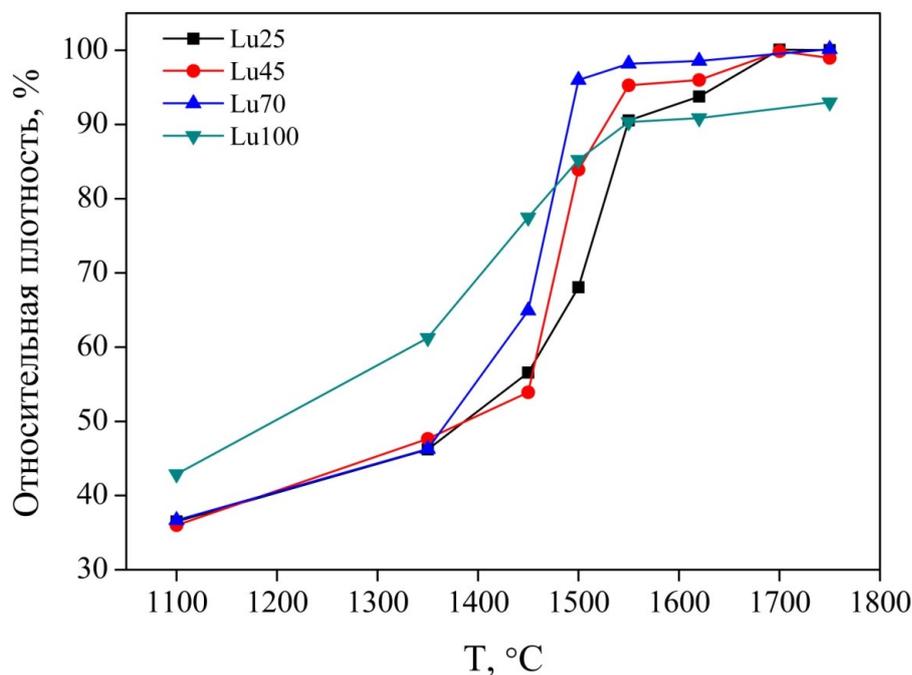


Рис. 26. Измеренная относительная плотность керамик оксида лютеция и твердых растворов оксидов лютеция-иттрия-лантана при спекании в области температур 1300–1750 °C без выдержки

3.3.3. Примесный состав оптической керамики на основе оксида лютеция, полученной вакуумным спеканием СВС-порошков

Поскольку получение целевого материала представляет собой многостадийный процесс, в котором важно контролировать уровень имеющихся примесей, было измерено содержание примесей в полученных порошках и керамике на их основе.

Примесный состав порошка $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$, полученного методом СВС и дополнительно прокаленного при $T = 900$ °C, а также соответствующей керамики приведены в Табл. 13.

Табл. 13. Примесный состав порошка и керамики $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$

Элемент	Порошок С, масс. %	Керамика С, масс. %
Na	7×10^{-4}	$< 2 \times 10^{-5}$
Mg	4×10^{-4}	$< 2 \times 10^{-5}$
Al	1×10^{-3}	4×10^{-3}
Si	3×10^{-2}	1×10^{-3}
S	$\leq 7 \times 10^{-3}$	$\leq 8 \times 10^{-4}$
Ca	5×10^{-3}	1×10^{-3}
Sc	1×10^{-4}	3×10^{-4}
Ti	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$
Cr	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$
Mn	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$
Fe	5×10^{-4}	$< 1 \times 10^{-4}$
Co	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$
Ni	4×10^{-4}	$< 1 \times 10^{-4}$
Zn	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$
Sr	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-4}$
Ba	$< 4 \times 10^{-4}$	$< 4 \times 10^{-4}$
Pr	$< 3 \times 10^{-4}$	$< 3 \times 10^{-4}$
Ce	$< 3 \times 10^{-4}$	$< 3 \times 10^{-4}$
Sm	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-3}$
Eu	$< 7 \times 10^{-4}$	$< 7 \times 10^{-4}$
Gd	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-3}$
Tb	$< 4 \times 10^{-4}$	$< 4 \times 10^{-4}$
Dy	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-3}$
Ho	$< 4 \times 10^{-4}$	$< 4 \times 10^{-4}$
Er	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-3}$
Cu	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-4}$
Nd	$< 6 \times 10^{-4}$	$< 6 \times 10^{-4}$
Tm	$< 4 \times 10^{-4}$	$< 4 \times 10^{-4}$
Ta	-	$< 6 \times 10^{-4}$
W	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-3}$

Случайная погрешность характеризуется стандартным отклонением не более 0.2.

Проводя сравнение примесного состава исходных оксидов РЗЭ и синтезированных порошков, можно отметить увеличение концентрации таких распространенных элементов, как кальций, алюминий, кремний, основными источниками которых, вероятнее всего, являются материалы аппаратуры. Уровень чистоты полученных образцов оксида лутеция

соответствует содержанию примесей в лазерной керамике алюмоиттриевого граната, легированного неодимом Nd:YAG, произведённым компанией Konoshima chemical [104]. Из приведенных данных также следует, что содержание некоторых элементов в керамике на порядок ниже, чем в прокаленных порошках. В процессе спекания керамики происходит дополнительная очистка по ряду примесей, таких как кремний, примеси щелочных и щелочноземельных элементов (Na, Mg), переходных элементов (Fe). Это связано с высокими температурами спекания, при которых металлы и их оксиды обладают высокой летучестью. Содержание примесей переходных и редкоземельных элементов в керамике находится на уровне ниже предела обнаружения ($n \cdot 10^{-4}$). Таким образом, основными примесями являются алюминий и кремний ($n \cdot 10^{-3}$), но вероятность, что данные элементы будут образовывать вторую фазу, крайне мала.

3.3.4. Оптические свойства керамики на основе твердых растворов оксидов $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, легированных иттербием

Светопропускание керамических образцов в видимой и ближней ИК-области было измерено на спектрофотометре ЛОМО СФ 2000. Спектры люминесценции керамики регистрировали при помощи спектрометра TИIS150-2 (Solar, Belarus), используя диодный лазер с длиной волны $\lambda = 940$ нм как источник возбуждения. Для измерения времени жизни люминесценции был использован модифицированный pinhole метод [105, 106].

Для установления возможности использования изучаемого материала в качестве активных лазерных сред были получены образцы прозрачной керамики $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ с активной добавкой 5 мол.% оксида иттербия. На Рис. 27 и 28 представлен внешний вид керамических образцов, полученных спеканием при $T = 1750$ °С в течение 5 часов, и их оптические и люминесцентные свойства. Видно, что наибольшим светопропусканием (78%, $\lambda = 800$ нм) обладает керамика $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$. Полосы

поглощения в области длин волн 900–1000 нм относятся к поглощению ионов иттербия Yb^{3+} . При увеличении доли оксида лютетия в керамике с $y=0.25$ до $y=0.65$ положение максимума спектра люминесценции незначительно смещается в длинноволновую область с 1030 нм до 1032 нм. Ширина на полувысоте (ШПВ) для керамики на основе твердых растворов не меняется и составляет 18 нм, что немного больше по сравнению с оксидом лютетия (16 нм). Время жизни люминесценции, наблюдаемое для керамики $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$ составило 850 мкс, что близко к значениям, опубликованным в [7] для монокристаллов $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ и $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$. Это подтверждает высокое оптическое качество полученных керамических образцов. Образцы $(\text{Lu}_{0.45}\text{Y}_{0.45}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$ и $(\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.65}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$ обладают немного меньшим временем жизни люминесценции – 790 и 750 мкс, соответственно. По-видимому, это уменьшение связано с более низким оптическим качеством данных образцов (Рис. 27).

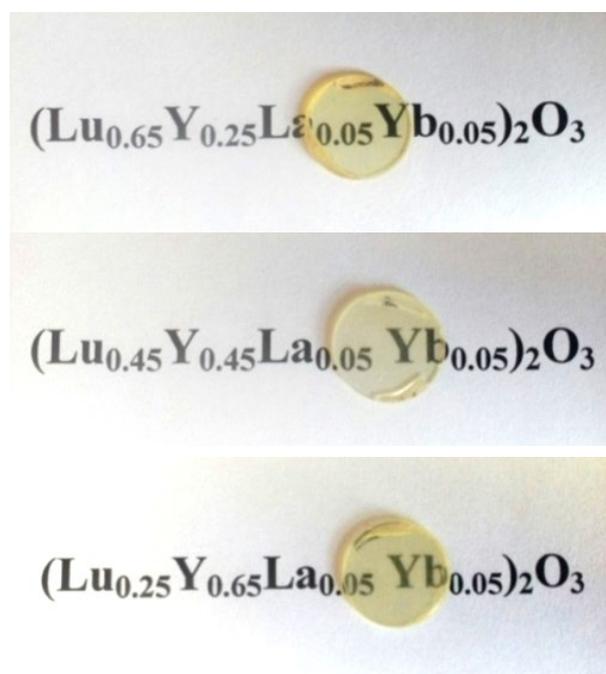


Рис. 27. Внешний вид керамических образцов 5% $\text{Yb}:(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$

Образец керамики с лучшими оптическими свойствами $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$ был выбран для исследования генерационных свойств. На поверхности образца были нанесены диэлектрические покрытия

(просветляющее на одну сторону и зеркальное на противоположную) на две длины волны (излучение накачки $\lambda_p = 940$ нм и излучение лазерной генерации $\lambda_l = 1030$ нм). Полученный активный элемент монтировался на медный теплоотвод, охлаждаемый потоком воды, и помещался в лазерный резонатор, образованный задней поверхностью активного элемента, глухим сферическим зеркалом с фокусом 120 см и выходным зеркалом.

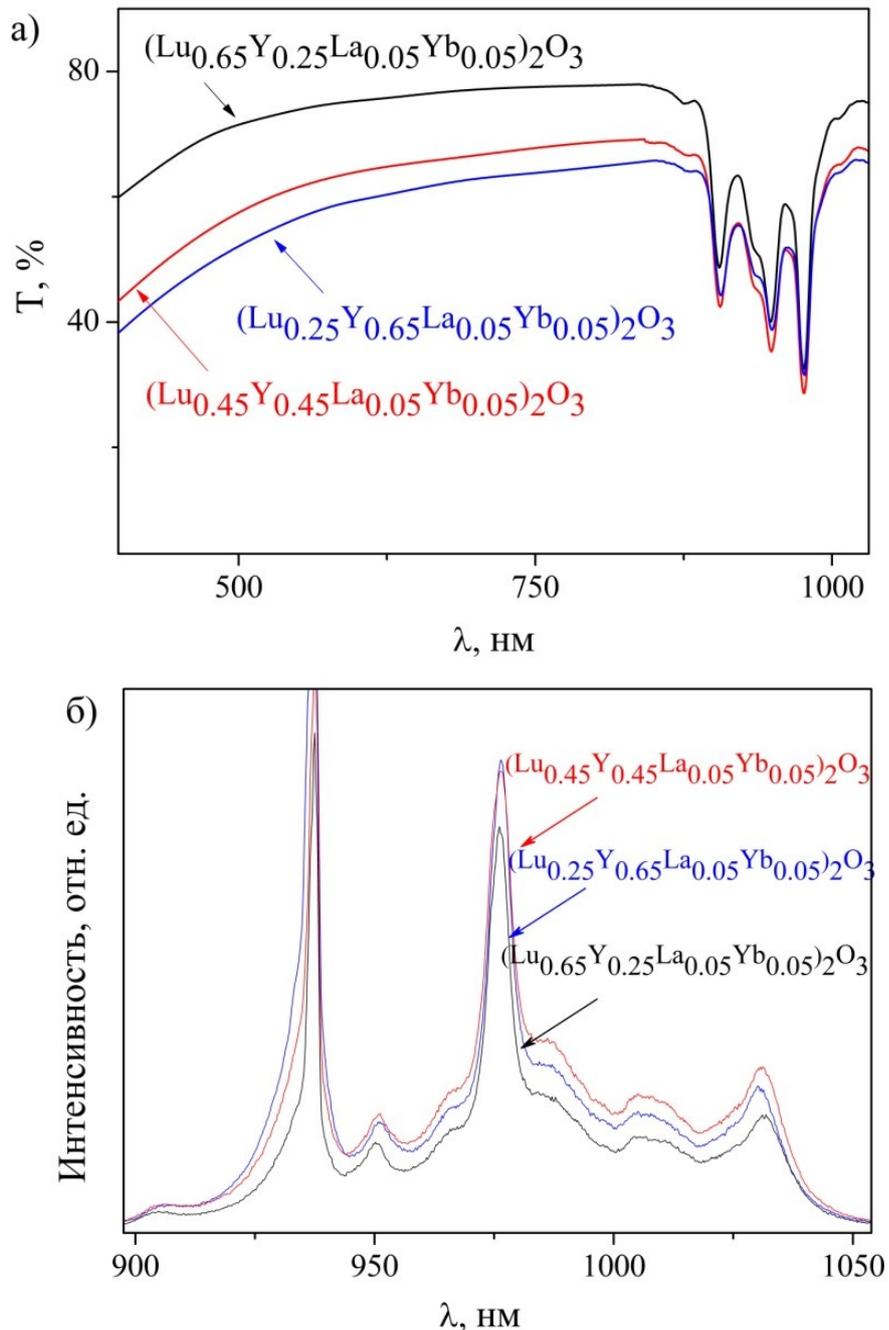


Рис. 28. Спектр пропускания (а) и спектр люминесценции (б) керамики на основе твердых растворов $5\% \text{Yb}:(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$

В качестве выходных зеркал использовались плоские зеркала с пропусканием 5%, 10% и 20% на длине волны генерации. В качестве накачки использовался диодный лазер с волоконным выходом *Laserline LDM 2000*, излучающий на длине волны $\lambda = 940$ нм. Мощность лазерной генерации измерялась с помощью болометрических измерителей мощности *Ophir 3A* и *Ophir 30A-BB-18*.

Генерация в импульсно-периодическом режиме (длительность импульса накачки 3 мс, частота повторения импульсов 10 Гц) была получена при использовании выходных зеркал с пропусканием 20% с максимумом на длине волны $\lambda = 1032$ нм. Максимальная дифференциальная эффективность составила 20% (Рис. 29).

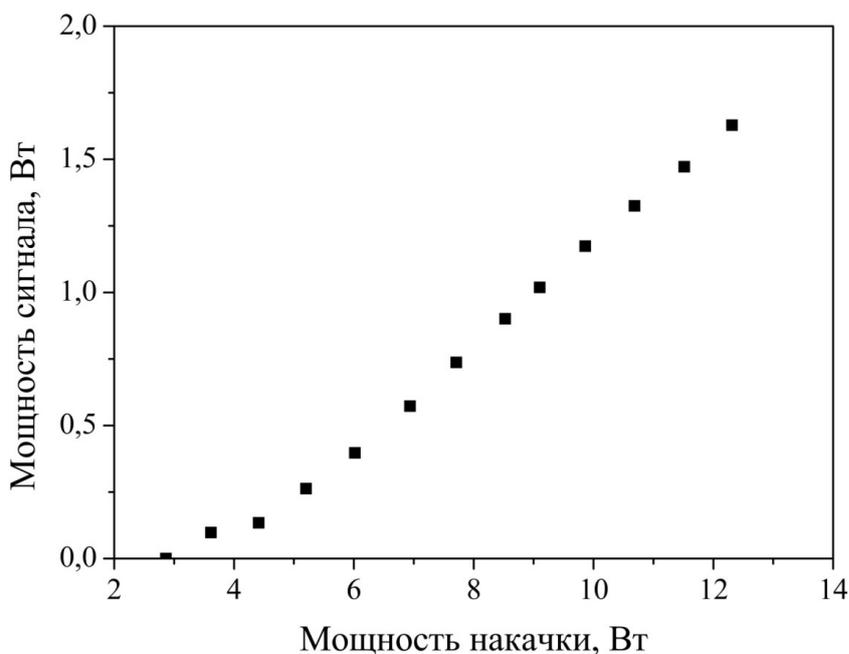


Рис. 29. Зависимость мощности генерируемого сигнала от поглощенной мощности накачки для образца $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$

Заключение:

В результате вакуумного спекания СВС-порошков на основе Lu_2O_3 установлено, что наилучшими оптическими свойствами обладает керамика, полученная из глицинатных порошков, чем обусловлен дальнейший выбор данного вида горючего. Проведено спекание образцов керамик $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$ с содержанием оксида лантана до 5 мол.%. Полученные образцы

обладают низким светопропусканием, что, по данным РФА, связано с кристаллизацией вторичных фаз.

В результате исследования микроструктуры и кинетики роста зерен в керамике $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ установлено, что спекание твёрдых 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. Изучены оптические и люминесцентные свойства керамики на основе твердых растворов оксидов $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, легированных иттербием, показано, что наибольшим светопропусканием (78%, $\lambda = 800$ нм) обладает керамика $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$. Выявлено уширение полос люминесценции с 16 (Lu_2O_3) до 18 нм (твердые растворы). Установлена возможность генерации лазерного излучения на образце $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$, дифференциальная эффективность составила 20%.

Глава 4. Обсуждение результатов

СВС порошков на основе оксида лутеция и их свойства

Получение прозрачной оптической керамики на основе оксида лутеция связано с необходимостью разработки методики синтеза особо чистых нанодисперсных порошков, позволяющих формовать высокоплотные однородные компакты для спекания. Одним из наиболее перспективных методов получения наноразмерных порошков является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Наиболее важным вопросом при СВС оксидов металлов является выбор горючего и его соотношения с окислителем в прекурсоре СВС. С учётом высокой стоимости исходных особо чистых оксидов РЗЭ, в первую очередь лутеция, для выбора состава прекурсора СВС целесообразно использовать расчётные методы, такие как термодинамическое моделирование. Ранее в ИХВВ РАН был разработан подход для оценки адиабатической температуры и состава продуктов СВС [95]. При помощи этого подхода удалось оптимизировать состав прекурсоров синтеза порошков оксида иттрия и скандия.

При сравнении с результатами, ранее полученными для оксидов иттрия и скандия, можно видеть аналогию в составах для каждого вида горючего. К примеру, для ацетатных прекурсоров, оптимальным является использование реакционных смесей с долей окислителя 60–65 %. По-видимому, это является отражением близости химической природы рассматриваемых оксидов, а также того факта, что основное химическое взаимодействие протекает между нитратными группами и горючим, а синтезируемый оксид металла с этой точки зрения выступает как балласт.

Отметим, что влияние состава прекурсора при СВС Lu_2O_3 экспериментально исследовалось в [72] для прекурсора нитрат лутеция - глицин. Порошки с лучшими свойствами были получены при стехиометрическом соотношении глицин-нитратных групп (или с небольшим избытком окислителя), что соответствует предложенному нами интервалу

составов прекурсора. Таким образом, разработанная методика может быть в дальнейшем использована при рассмотрении новых реакционных систем.

Поскольку в ранее выполненных работах [68] была показана адекватность использования данных методик, при выполнении расчётов не проводилось прямого сравнения с экспериментальными данными. Можно ожидать, что реальная температура, достигаемая в процессе синтеза будет ниже расчётной в виду интенсивного массо- и энергоуноса. Однако, как было показано в [68] и [94], выбранные на основе термодинамических расчётов составы прекурсоров обеспечивают протекание синтеза в самоподдерживающемся режиме и приводят к образованию объемного белого продукта, состоящего из агломерированных частиц оксида лютеция.

Морфология синтезированных порошков, как индивидуального оксида Lu_2O_3 , так и твердых растворов, практически не различается и представляет собой пенообразную структуру с субмикронными стенками. Это обусловлено схожим механизмом СВС для исследуемых систем. При прохождении фронта реакции сначала происходит вспенивание прекурсора и только потом начинается реакция горения, протекающая с выделением большого количества газообразных продуктов. Разработанный подход позволяет получать порошки размером менее 100 нм, а использование смеси нитратов металлов в качестве окислителя и смешение их в растворе на молекулярном уровне дает возможность синтезировать однородные по составу материалы широкого диапазона составов, вводить спекающие и оптически активные добавки.

Проведённые электронно-микроскопические исследования не позволили однозначно установить соответствие синтезированных порошков требованиям для спекания оптической керамики. Поскольку дисперсность СВС-порошков оксида лютеция, независимо от вида горючего, находится на приемлемом уровне, наиболее вероятной причиной различной спекаемости порошков является разная степень агломерации. Это подтверждается

литературными данными [107] по спеканию керамики на основе оксида скандия из СВС-порошков с использованием различных видов горючего.

Для определения оптимального типа горючего, обеспечивающего синтез порошков, пригодных для спекания высокопрозрачной керамики, был проведен эксперимент по спеканию порошков Lu_2O_3 **Gly**, **AcO** и **Cit**. Как было показано на Рис. 18, визуально наиболее прозрачным является образец, полученный из глицинатного порошка.

На основании исследования, проведенного с оксидом скандия, можно предположить, что и в случае оксида лутеция такое значительное отличие спекаемости порошков связано с разной степенью агломерации СВС-порошков.

Таким образом, для получения прозрачной керамики на основе оксида лутеция целесообразно применение СВС-порошков, синтезированных с использованием глицина, поэтому данный тип горючего в дальнейшем применяли при получении порошков смешанных оксидов РЗЭ.

Кроме исследования морфологии, необходимым являлось определение структурных свойств синтезированных порошков. Для использования материала в качестве лазерной поликристаллической керамики важным свойством материала является монофазность. Поэтому условием использования синтезированных материалов является образование твёрдого раствора с кубической кристаллической структурой. В противном случае будут наблюдаться потери проходящего излучения вследствие двулучепреломления. Диапазон составов двойных систем редкоземельных полуторных оксидов $(\text{RE}^1)_2\text{O}_3 - (\text{RE}^2)_2\text{O}_3$, в котором происходит образование твердых растворов, определяется разницей в ионных радиусах металлов, структурной совместимостью и температурой. В литературе имеются сведения как об образовании непрерывного ряда твёрдых растворов оксидов иттрия, лутеция и скандия, так и о существовании соединений с моноклинной кристаллической решёткой [108]. Согласно результатам РФА, полученные СВС-порошки на основе Lu_2O_3 образуют твердые растворы кубической структуры, что

удовлетворяет требованиям, предъявляемым к порошкам для спекания оптической керамики. Можно сказать, что использованный подход позволяет контролируемо задавать состав материала и одностадийно формировать требуемую кристаллическую структуру продукта синтеза. Это выгодно отличает его от метода осаждения из растворов, предполагающего осуществление нескольких операций (промывка осадка, осушка, прокаливание) и характеризующегося возможным отличием состава осадка и исходного раствора в результате дробного осаждения; а также лазерной сублимации, в результате которой происходит формирование частиц с моноклинной кристаллической решёткой [27].

Структурная близость и образование твёрдых растворов определяет схожесть люминесцентных свойств синтезированных порошков. Положение максимумов полос люминесценции Yb^{3+} в индивидуальных оксидах ($\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$, $\text{Yb:Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$) соответствует литературным значениям [18, 75, 109]. Для смешанных оксидов наблюдается линейная зависимость максимума пика люминесценции Yb^{3+} от состава материала, подобное поведение отмечалось ранее в литературе при рассмотрении люминесцентных свойств порошков смешанных оксидов иттрия-скандия, легированных ионами европия $5\%\text{Eu:}(\text{Y}_p\text{Sc}_{1-p})_2\text{O}_3$ [3]. Во всех твёрдых растворах наблюдается уширение полос люминесценции Yb^{3+} по сравнению с индивидуальными оксидами.

Среди вышеуказанных редкоземельных ионов, образующих кубические оксиды, иттрий имеет наибольший ионный радиус – 0.9 \AA , тогда как скандий – наименьший (0.745 \AA), а Yb^{3+} и Lu^{3+} имеют промежуточные значения (0.87 \AA и 0.86 \AA , соответственно) [8]. Нарушение локальной симметрии вокруг активных ионов иттербия, приводит к уширению спектральных линий люминесценции по сравнению с индивидуальными соединениями. Уширение может быть вызвано несколькими причинами: разупорядочением кристаллического поля вокруг активных ионов или разницей в положении активных ионов в инертной матрице. Предполагая, что синтезированные

материалы имеют схожую структуру и образуют непрерывный ряд твердых растворов, различное положение ионов иттербия в кристаллографических позициях кажется маловероятным. Таким образом, 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. Наименьшее уширение характерно для системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, что, по всей видимости, отражает близость ионных радиусов ионов Y^{3+} и Lu^{3+} – 0.9 и 0.86 Å, соответственно. В порошках со скандием $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ нарушение кристаллической решетки более сильное, что вызывает более заметное уширение, при этом ширина на полувысоте (ШПВ) находится в районе 22 нм. Данные значения совпадают с полученными в работе [10] на смешанных монокристаллах 3%Yb:LuScO₃ (22 нм).

Спекание оптической керамики на основе оксида лутеция

Спекание компактов порошков индивидуального Lu_2O_3 , синтезированных из различных прекурсоров, приводило к получению плотных керамических образцов плотностью ~ 95% от теоретической, непрозрачных в видимой области спектра длин волн. Причиной непрозрачности керамик является присутствие внутризеренной и межзеренной пористости, вызванное интенсивным протеканием процессов собирательной рекристаллизации в керамике во время выдержки при максимальной температуре спекания на фоне малого значения коэффициента зернограничной диффузии. Такие поры не удаляются даже при длительной выдержке при повышенных температурах и являются центрами рассеяния проходящего излучения. Поэтому было принято решение провести эксперимент по получению керамических образцов с использованием спекающих добавок.

Действие спекающих добавок и их роль в формировании прозрачного керамического материала Lu_2O_3 могут быть обусловлены несколькими

причинами. Во-первых, добавление новых компонентов может приводить к изменению основных свойств получаемых порошков для спекания – морфологии и степени агломерации. Во-вторых, возможно изменение механизма спекания с твердофазного на жидкофазный [11, 110]. В третьих, как было показано в литературном обзоре, для получения прозрачной керамики Lu_2O_3 применяются различные добавки, улучшающие спекаемость материала. К примеру, находят применение гетеровалентные добавки, влияющие на ионную диффузию в твердой фазе: ZrO_2 [75], CaO [21].

Более предпочтительным является использование изовалентных добавок, поскольку они гораздо меньше сказываются на свойствах матрицы. Одной из наиболее эффективных добавок для оксидов РЗЭ является оксид лантана [80, 81, 83, 111, 112]. Считается, что в случае использования оксида лантана для спекания оксида иттрия [74], как и при использовании оксида скандия для спекания оксида иттрия [113], улучшение спекаемости достигается за счет возрастания количества точечных дефектов в материале, что увеличивает коэффициент диффузии ионов в кристаллической решетке.

В результате проведенных экспериментов по спеканию керамики оксида лютеция с комплексной добавкой оксидов иттрия и лантана было подтверждено значительное увеличение спекаемости компактов при температурах спекания 1400–1500 °С. Согласно результатам dilatометрического анализа, при температурах спекания 1350–1450 °С плотность керамики оксида лютеция превосходит плотность твёрдых растворов на 10–15%, однако с увеличением температуры данная разница нивелируется. При температурах 1620–1750 °С плотность образцов твёрдых растворов достигает рентгеновской (в пределах погрешности взвешивания), а для индивидуального оксида лютеция выходит на насыщение и не превосходит 95%.

При спекании керамики Lu_2O_3 в области температур 1350–1450 °С на финальной стадии консолидации не происходит формирования беспористой структуры, и необходимо использование специальных добавок. Таким

образом, можно заключить, что при близких значениях энергии активации роста зерна, в твёрдых растворах оксидов лютеция-иттрия-лантана коэффициенты зернограничной и объёмной диффузии значительно выше по сравнению с чистым оксидом лютеция, что приводит к эффективному удалению пор из керамики. Дополнительно была измерена усадка образца керамики **Lu70**, легированной 5 мол.% оксида иттербия. Значительного влияния на усадку при введении активной добавки не наблюдалось.

Вакуумное спекание керамики $(Lu_{0.7-z}Sc_{0.3}La_z)_2O_3$ не привело к получению прозрачных материалов, что, очевидно, связано с формированием вторичной фазы оксида лантана. Для спекания керамики твердого раствора оксидов лютеция-скандия необходим дальнейший поиск спекающих добавок, либо переход к методам, использующим внешнее нагружение на спекаемый образец, такие как горячее прессование и горячее изостатическое прессование.

Свойства полученной керамики на основе оксида лютеция

Наилучшими оптическими свойствами из полученных образцов обладала керамика с добавкой 25 % оксида иттрия и 5% оксида лантана. С увеличением доли оксида иттрия светопропускание керамики ухудшается. Известно, что для получения оптической керамики на основе оксида иттрия оптимальной концентрацией оксида лантана является 10 мол.% [74, 114], а при содержании оксида иттрия 25% как было показано в рамках настоящей работы – 5 мол.%. По всей видимости, для аналогичного эффекта при спекании промежуточных составов керамик $Lu_2O_3-Y_2O_3$ необходимо пропорционально менять долю оксида лантана.

При исследовании лазерных свойств керамики $5\%Yb:(Lu_yY_{0.95-y}La_{0.05})_2O_3$ была достигнута дифференциальная эффективность генерации на уровне 20% от поглощённого излучения. 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. Кроме этого, разработанные методики позволяют вводить также другие ионы редкоземельных элементов, такие как Tm, Ho и Er, что делает возможным их использования для получения лазерных материалов в области длин волн 2–3 мкм.

Заключение:

В данной главе проведен подробный анализ полученных результатов исследований и их обсуждение. Приведено объяснение механизма действия спекающих добавок и их роль в формировании прозрачного керамического материала Lu_2O_3 . Сделан вывод о перспективности полученных материалов для использования в качестве активной среды твердотельных лазеров.

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 $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}$), 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 °С 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 мкм с 16 нм для $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ до 18 нм 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.

Список литературы

1. Химическая энциклопедия, под ред. Н.С. Зефирова, М.: «Большая российская энциклопедия», т. 4, 1995.
2. Zinkević, M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides / M. Zinkević // *Progress in Materials Science*. – 2007. – V. 52. – P. 597–647.
3. Antić, Ž. Photoluminescence of europium (III)-doped $(Y_xSc_{1-x})_2O_3$ nanoparticles: linear relationship between structural and emission properties / Ž. Antić, V. Đorđević, M.D. Dramićanin, T. Thundat // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 3. – P. 3899–3906.
4. Liu, Q. Fabrication, microstructure and spectroscopic properties of Yb:Lu₂O₃ transparent ceramics from co-precipitated nanopowders / Q. Liu, J. Li, J. Dai, Z. Hu, C. Chen, X. Chen, Y. Feng, J. Li // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 10. – P. 11635–11643.
5. Kong, L.B. Transparent ceramics / L.B. Kong, Y.Z. Huang, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Li, J. Zhang, D.Y. Tang. – Springer, 2015. – 742 p. – ISBN 978-3-319-18955-0.
6. Snetkov, I.L. Study of the thermo-optical constants of Yb-doped Y₂O₃, Lu₂O₃ and Sc₂O₃ ceramic materials / I.L. Snetkov, D.E. Silin, O.V. Palashov, E.A. Khazanov, H. Yagi, T. Yanagitani, H. Yoneda, A. Shirakawa, K. Ueda, A.A. Kaminskii // *Optical Society of America*. – 2013. – V. 21. – № 18. – P. 21254–21263.
7. Peters, V. Growth and Spectroscopy of Ytterbium-Doped Sesquioxides, Dissertation, Hamburg (2001).
8. Shannon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // *Acta Crystallographica*. – 1968. – V. 25. – № 5. – P. 925–946.
9. Takaichi, K. Lu₂O₃:Yb³⁺ ceramics – a novel gain material for high-power solid state lasers / K. Takaichi, H. Yagi, A. Shirakawa, K. Ueda, S. Hosokawa, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii // *Physica Status Solidi A*. – 2005. – V. 202. – № 1. – R1–R3.

10. Beil, K. Yb-doped mixed sesquioxides for ultrashort pulse generation in the thin disk laser setup / K. Beil, C.J. Saraceno, C. Schriber, F. Emauri, O.H. Heckl, C.R.E. Baer, M. Golling, T. Südmeyer, U. Keller, C. Kränkel, G. Huber // *Applied Physics B*. – 2013. – V. 113. – № 1. – P. 13–18.
11. Sanghera, J. 10% Yb³⁺-Lu₂O₃ ceramic laser with 74% efficiency / J. Sanghera, J. Frantz, W. Kim, G. Villalobos, C. Baker, B. Shaw, B. Sadowski, M. Hunt, F. Miklos, A. Lutz, I. Aggarwal // *Optics Letters*. – 2011. – V. 36. – № 4. – P. 576–578.
12. Wen, L. Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of transparent YAG ceramics / L. Wen, X. Sun, Z. Hiu, S. Chen, C.-T. Tsai // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24. – № 9. – P. 2681–2688.
13. Messing, G.L. Toward pore-free ceramics / G.L. Messing, A.J. Stevenson // *Science*. – 2008. – V. 322. – № 5900. – P. 383–384.
14. Гаврищук, Е.М. Материалы для инфракрасной оптики: получение, свойства, применение: учебное пособие / Е.М. Гаврищук. – Нижний Новгород : Издательство Нижегородского госуниверситета, 2015. – 265 с. – ISBN 978-5-91326-356-8.
15. Krell, A. Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders / A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, A. Potthoff // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – V. 93. – № 9. – P. 2656–2666.
16. Ikesue, A. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers / A. Ikesue, T. Kinoshita // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1995. – V. 78. – № 4. – P. 1033–1040.
17. Boulesteix, R. Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties / R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, F. Reynaud // *Optics Express*. – 2010. – V. 18. – № 14. – P. 14992–15002.

18. Лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом / Г.М. Зверев, Ю.Д. Голяев, Е.А. Шалаев, А.А. Шокин. – Москва : Радио и связь, 1985. – 144 с. – ISBN 978-5-458-32455-7.
19. Синтез минералов / Ю.М. Путилин, Ю.А. Белякова, В.П. Голенко [и др.]. – Москва : Недра, 1987. – Т. 2. – 206 с. – ISBN 978-5-458-36668-7.
20. Kölling, S. Untersuchungsbericht ILP 6-2000 Technical University Hamburg-Harburg (2000).
21. Trojan-Piegza, J. Thermoluminescence and kinetics of persistent luminescence of vacuum-sintered Tb³⁺-doped and Tb³⁺, Ca²⁺-codoped Lu₂O₃ materials / J. Trojan-Piegza, J. Niittykoski, J. Hölsä, E. Zych // Chemistry of Materials. – 2008. – V. 20. – № 6. – P. 2252–2261.
22. Сторожева, Т.И. Получение особо чистых слабоагломерированных нанопорошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза : специальность 02.00.01 «Неорганическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Т.И. Сторожева; Учреждение Российской академии наук институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН. – Нижний Новгород, 2012. – 125 с.
23. Serivalsatit, K. Fabrication of transparent ceramic laser media for high energy laser applications, Dissertation, Clemson (2010).
24. Kim, W. Synthesis of high purity Yb³⁺-doped Lu₂O₃ powder for high-power solid-state lasers / W. Kim, C. Baker, G. Villalobos, J. Frantz, B. Shaw, A. Lutz, B. Sadowski, F. Kung, M. Hunt, J. Sanghera, I. Aggarwal // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – V. 94. – № 9. – P. 3001–3005.
25. Kopylov, Yu.L. Fabrication and characterization of Eu³⁺-doped Lu₂O₃ scintillation ceramics / Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko, N.A. Dulina, A.V. Lopin, S.V. Parkhomenko, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy, O.V. Zelenskaya // Optical materials. – 2013. – V. 35. – № 4. – P. 812–816.

26. Ma, C. Fabrication of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ transparent ceramics using powder consisting of mono-dispersed spheres / C. Ma, X. Li, S. Liu, Q. Zhu, D. Huo, J.-G. Li, X. Sun // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 8. – P. 9577–9584.
27. Kijko, V.S. Sintering of transparent Yb-doped Lu_2O_3 ceramics using nanopowder produced by laser ablation method / V.S. Kijko, R.N. Maksimov, V.A. Shitov, S.L. Demakov, A.S. Yurovskikh // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 643. – P. 207–211.
28. Salazar, A.O. Influence of Eu^{3+} doping content on antioxidant properties of Lu_2O_3 sol-gel derived nanoparticles // A.O. Salazar, M.G. Hernández, P.Y.L. Camacho, A.L. Marure, A.I. Reyes de la Torre, A. de J. Morales Ramírez, F.H. Santiago, L.A. Vásquez // *Materials science and engineering: C*. – 2016. – V. 69. – P. 850–855.
29. Zych, E. Radioluminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanocrystalline powder and vacuum-sintered ceramic // E. Zych, J. Trojan-Piegza, P. Dorenbos // *Radiation Measurements*. – 2004. – V. 38. – № 4–6. – P. 471–474.
30. Lange, F.F. Sinterability of Agglomerated Powders / F.F. Lange // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1984. – V. 67. – № 2. – P. 83–89.
31. Krell, A. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing and applications / A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – V. 29. – № 2. – P. 207–221.
32. Chen, Q. Fabrication and photoluminescence characteristics of Eu^{3+} -Doped Lu_2O_3 transparent ceramics / Q. Chen, Y. Shi, L. An, J. Chen, J. Shi // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – V. 89. – № 6. – P. 2038–2042.
33. Serivalsatit, K. Synthesis of Er-doped Lu_2O_3 nanoparticles and transparent ceramics / K. Serivalsatit, T. Wasanapiarnpong, C. Kucera, J. Ballato // *Optical Materials*. – 2013. – V. 35. – № 7. – P. 1426–1430.
34. Осипов, В.В. Высокоэффективный импульсно-периодический CO_2 -лазер "ЛИАЭРТ" для технологических применений / В.В. Осипов, М.Г.

- ИВАНОВ, В.В. ЛИСЕНКОВ, В.В. ПЛАТОНОВ // Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32. – № 3. – С. 253–259.
35. Osipov, V.V. Properties of transparent RE³⁺: Y₂O₃ ceramics doped with tetravalent additives / V.V. Osipov, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, V.I. Solomonov // Optical Materials. – 2015. – V. 50. – P. 65–70.
36. Skandan, G. Nanostructured Y₂O₃: synthesis and relation to microstructure and properties / G. Skandan, H. Hahn, J.C. Parker // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1991. – V. 25. – № 10. – P. 2389–2393
37. Kaygorodov, A.S. Fabrication of Nd:Y₂O₃ transparent ceramics by pulsed compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders / A.S. Kaygorodov, V.V. Ivanov, V.R. Khrustov, Yu.A. Kotov, A.I. Medvedev, V.V. Osipov, M.G. Ivanov, A.N. Orlov, A.M. Muzakaev // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – V. 27. – № 2–3. – P. 1165–1169.
38. Baker, C. Flame spray synthesis of Lu₂O₃ nanoparticles / C. Baker, W. Kim, J. Sanghera, R. Goswami, G. Villalobos, B. Sadowski, I. Aggarwal // Materials Letters. – 2012. – V. 66. – № 1. – P. 132–134
39. Seeley, J.D. Transparent Lu₂O₃:Eu ceramics by sinter and HIP optimization / Z.M. Seeley, J.D. Kuntz, N.J. Cherepy, S.A. Payne // Optical Materials. – 2011. – V. 33. – № 11. – P. 1721–1726.
40. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов : учебное пособие / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – Москва : Издательство Московского университета : Наука, 2006. – 400 с. – (Классический университетский учебник). – ISBN 5-211-06045-8.
41. Rahaman, M.N. Ceramic processing and sintering (second edition) / M.N. Rahaman. – CRC Press, 2017. – 875 p. – ISBN 9781315274126.
42. Galceran, M. Synthesis and characterization of nanocrystalline Yb:Lu₂O₃ by modified Pechini method / M. Galceran, M.C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz // Materials science and engineering: B. – 2008. – V. 146. – № 1–3. – P. 7–15.
43. Li, Y. Spectral probing of surface luminescence of cubic Lu₂O₃:Eu³⁺ nanocrystals synthesized by hydrothermal approach / Y. Li, J. Zhang, Y.

- Luo, S. Lu, Z. Hao, X. Wang // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 41. – P. 17705–17710.
- 44.URL: <http://www.ism.ac.ru/handbook/shsfr.htm>
45. Мержанов, А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / А.Г. Мержанов. – Черноголовка : "Территория", 2003. – 368 с. – ISBN 5-900829-21-9.
46. Агеев, Н.Д. Стационарное горение газозвесей твердых горючих. Ламинарный диффузионный двухфазный факел / Н.Д. Агеев, Я.И. Вовчук, С.В. Горошин // *Физика горения и взрыва*. – 1990. – Т. 6. – С. 54–62.
47. Золотко, А.Н. Синтез наноксидов в двухфазных ламинарных пламенах / А.Н. Золотко, Ю.И. Вовчук, Н.И. Полетаев, А.В. Флорко, И.С. Альтман // *Физика горения и взрыва*. – 1996. – Т. 32. – № 3. – С. 24–33.
48. Князык, В.А. Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях электротеплового взрыва / В.А. Князык, А.Г. Мержанов, В.Б. Соломонов, А.С. Штейнберг // *Физика горения и взрыва*. – 1985. – Т. 3. – С. 69–73.
49. Munir, Z.A. Field-effects in self-propagating solid-state reactions / Z.A. Munir // *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. – 1998. – V. 207. – P. 39–57.
50. Frey, H. *Handbook of Thin-Film Technology* / H. Frey, H.R. Khan. – Springer, 2015. – 379 p. – ISBN 978-3- 642-05430-3.
51. Мягков, В.Г. Особенности твердофазной реакции алюминия с гексагональной и кубической фазами кобальта в пленочных системах / В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко, Ф.Б. Мягков // *Журнал технической физики*. – 2002. – Т. 72. – № 8. – С. 122–125.
52. Sherikar, V.N. Effect of fuel and fuel to oxidizer ratio in solution combustion synthesis of nanoceramic powders: MgO, CaO and ZnO / V.N.

- Sherikar, B. Sahoo, A.M. Umarji // *Solid State Sciences*. – 2020. – V. 109. – P. 106426–106433.
53. Hashemi, S.M. Solution combustion synthesis of zirconia stabilized calcium oxide sorbents for CO₂ capture/ S.M. Hashemi, D. Karami, N. Mahinpey // *Fuel*. – 2020. – V. 269. – P. 117432–117440.
54. Vahdat Vasei, H. Effect of sulfate group-containing fuel on the morphology of ZnO powders prepared by solution combustion synthesis/ H. Vahdat Vasei, S.M. Masoudpanah, A. Sarmadi, B. Komeili Birjandi // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – V. 9. – № 5. – P. 11876–11883.
55. Savinkina, E.V. Crystal structures of praseodymium nitrate complexes with urea, precursors for solution combustion synthesis of nanoscale praseodymium oxides / E.V. Savinkina, I.A. Karavaev, M.S. Grigoriev // *Polyhedron*. – 2020. – V. 192. – P. 114875.
56. Sheng, N. Controlled synthesis of Na_{0.44}MnO₂ cathode material for sodium ion batteries with superior performance through urea-based solution combustion synthesis / N. Sheng, C. Han, Y. Lei, C. Zhu // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 283. – P. 1560–1567.
57. Zhuravlev, V.D. Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃ using urea / V.D. Zhuravlev, V.G. Bamburov, Beketov A.R., L.A. Perelyaeva, I.V. Baklanova, O.V. Sivtsova, V.G. Vasil'ev, E.V. Vladimirova, V.G. Shevchenko, I.G. Grigorov // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – № 2. – P. 1379–1384.
58. Guo, H. Catalytic activity of porous manganese oxides for benzene oxidation improved via citric acid solution combustion synthesis / H. Guo, Z. Zhang, Z. Jiang, M. Chen, H. Einaga, W. Shangguan // *Journal of Environmental Sciences*. – 2020. – V. 98. – P. 196–204.
59. Li, Y. The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO₃ powders / Y. Li, L. Xue, L. Fan, Y. Yan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 478. – № 1–2. – P. 493–497.

60. Xu, H. Sintering and electrical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powders prepared by citric acid-nitrate low-temperature combustion process / H. Xu, H. Yan, Z. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 163. – № 1. – P. 409–414.
61. Pourgolmohammad, B. Synthesis of CoFe_2O_4 powders with high surface area by solution combustion method: Effect of fuel content and cobalt precursor // B. Pourgolmohammad, S.M. Masoudpanah, M.R. Aboutalebi // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 4. – P. 3797–3803.
62. Nair, S.R. Sr-doped LaCoO_3 through acetate–nitrate combustion: Effect of extra oxidant NH_4NO_3 / S.R. Nair, R.D. Purohit, P.K. Sinha, A.K. Tyagi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 477. – № 1–2. – P. 644–647.
63. He, T. Synthesis of nano-sized YSZ powders from glycine-nitrate process and optimization of their properties / T. He, Q. He, N. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 396. – № 1–2. – P. 309–315.
64. Toniolo, J.C. Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process / M.D. Lima, A.S. Takimi, C.P. Bergmann // *Materials Research Bulletin*. – 2005. – V. 40. – № 3. – P. 561–571.
65. Zhukov, A.V. Glycine-nitrate synthesis of partially yttrium-stabilized zirconium nanopowders for hard ceramics / A.V. Zhukov, S.V. Chizhevskaya, O.M. Klimenko, A.O. Merkushev // *Glass and Ceramics*. – 2014. – V. 70. – № 11-12. – P. 400–403.
66. Мержанов, А.Г. 40 лет СВС: итоги деятельности и её значение / А.Г. Мержанов. – Черноголовка : ИСМАН, 2002. – 77 с.
67. Kopp Alves, A. Novel synthesis and characterization of nanostructured materials / A. Kopp Alves, C.P. Bergmann, F.A. Berutti. – Springer, 2013. – 85 p. – ISBN 978-3-642-41274-5.
68. Пермин, Д.А. Получение особо чистых нанопорошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза : специальность 02.00.01 «Неорганическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Д.А. Пермин;

- Учреждение Российской академии наук институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН. – Нижний Новгород, 2012. – 101 с.
- 69.Zych, E. On the reasons for low luminescence efficiency in combustion-made $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ / E. Zych // *Optical materials*. – 2001. – V. 16. – № 4. – P. 445–452.
- 70.Zych, E. Sintering properties of urea-derived Lu_2O_3 -based phosphors / E. Zych, D. Hreniak, W. Stręk, L. Kepinski, K. Domagala // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 341. – № 1–2. – P. 391–394.
- 71.Linsheng, W. Characterization and photoluminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Eu}^{3+}$ nanophosphor prepared by modified solution combustion method / W. Linsheng, L. Suqin, H. Kelong, Y. Hinyu, Y. Youming, Z. Zhi // *Journal of Rare Earths*. – 2011. – V. 29. – № 11. – P. 1049–1052.
- 72.Xu, M. Preparation and characterization of optical spectroscopy of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanocrystals / M. Xu, W. Zhang, N. Dong, Y. Jiang, Y. Tao, M. Yin // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178. – № 2. – P. 477–482.
- 73.Luo, J. Combustion synthesis of a nanoceramic and its transparent properties / J. Luo, W. Li, J. Xu, L. Deng // *Physica B: Condensed Matter*. – 2012. – V. 407. – № 14. – P. 2705–2708.
- 74.Balabanov, S.S. Transparent $\text{Yb}:(\text{YLa})_2\text{O}_3$ ceramic by self-propagating high temperature synthesis (SHS) and microwave sintering / S.S. Balabanov, Yu.V. Bykov, S.V. Egorov, A.G. Ereemeev, E.M. Gavrishchuk, E.A. Khazanov, I.B. Mukhin, O.V. Palashov, D.A. Permin, V.V. Zelenogorsky // *Optical Materials*. – 2013. – V. 35. – № 4. – P. 727–730.
- 75.Zou, Z. Highly Transmitting ZrO_2 -Doped Lu_2O_3 Ceramics from Combustion Synthesized Powders / X. Zou, H. Yi, G. Zhou, S. Chen, Y. Yang, S. Wang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – V. 94. – № 9. – P. 2772–2774.
- 76.Хасанов, О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева. –

Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2008.
– 212 с.

77. Дудник, Е.В. Методы формования дисперсных порошков на основе диоксида циркония (Обзор) / Е.В. Дудник, З.А. Зайцева, А.В. Шевченко, Л.М. Лопато // Порошковая металлургия. – 1993. – №8. – С.16–23.
78. Boulesteix, R. Highly transparent Nd:Lu₂O₃ ceramics obtained by coupling slip-casting and spark plasma sintering / R. Boulesteix, R. Epherre, S. Noyau, M. Vandenhende, A. Maître, C. Sallé, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, A. Brenier // Scripta Materialia. – 2013. – V. 75. – P. 54–57.
79. Выдрик, Г.А. Прозрачная керамика / Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов. – Москва : Энергия, 1980. – 96 с.
80. Balabanov, S. Fabrication and characterizations of erbium oxide based optical ceramics / S. Balabanov, S. Filofeev, M. Ivanov, A. Kaigorodov, A. Krugovykh, D. Kuznetsov, D. Permin, P. Popov, E. Rostokina // Optical Materials. – 2020. – V. 101. – P. 109732.
81. Balabanov, S. Fabrication and characterizations of holmium oxide based magneto-optical ceramics / S. Balabanov, S. Filofeev, M. Ivanov, A. Kaigorodov, D. Kuznetsov, D.J. Hu, J. Li, O. Palashov, D. Permin, E. Rostokina, I. Snetkov // Optical Materials. – 2020. – V. 101. – P. 109741.
82. Yakovlev, A. Faraday rotation in erbium oxide based ceramics / A. Yakovlev, S. Balabanov, D. Permin, M. Ivanov, I. Snetkov // Optical Materials. – 2020. – V. 101. – P. 109750.
83. Yakovlev, A. Faraday rotation in cryogenically cooled dysprosium based (Dy₂O₃) ceramics / A. Yakovlev, I. Snetkov, D. Permin, S. Balabanov, O. Palashov // Scripta Materialia. – 2020. – V. 161. – P. 32–35.
84. Chen, S. Characterization of afterglow-related spectroscopic effects in vacuum sintered Tb³⁺, Sr²⁺ co-doped Lu₂O₃ ceramics / S. Chen, Y. Yang, G. Zhou, Y. Wu, P. Liu, F. Zhang, S. Wang, J. Trojan-Piegza, E. Zych // Optical Materials. – 2012. – V. 35. – № 2. – P. 240–243.

85. Wang, N.-L. Fabrication and spectroscopic characterization of $\text{Er}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ transparent ceramics / N.-L. Wang, X.-Y. Zhang, P.-H. Wang // *Materials Letters*. – 2013. – V. 94. — P. 5–7.
86. Ivanov, M. Highly transparent Yb-doped $(\text{La}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$ ceramics prepared through colloidal methods of nanoparticles compaction / M. Ivanov, E. Kalinina, Yu. Kopylov, V. Kravchenko, I. Krutikova, U. Kynast, J. Li, M. Leznina, A. Medvedeva // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – V. 36. – № 16. – P. 4251–4259.
87. Deshmukh, P. $(\text{Yb}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{La}_{0.01}\text{Y}_{0.96})_2\text{O}_3$ transparent ceramic: fabrication, structural and optical characterization for IR emission / P. Deshmukh, S. Satapathy, A. Ahlawat, M.K. Singh, P.K. Gupta, A.K. Karnal // *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*. – 2017. – V. 28. – № 15. – P. 11020–11028.
88. Yang, Q.-H. Synthesis and luminescence characterization of cerium doped $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ solid solution transparent ceramics / Q.-H. Yang, H.-X. Zhou, J. Xu, L.-B. Su // *Optics Express*. – 2008. – V. 16. – № 16. – P. 12290.
89. Basyrova, L. Comparative study of $\text{Yb}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ laser ceramics produced from laser-ablated nanopowders / L. Basyrova, P. Loiko, R. Maksimov, V. Shitov, J.M. Serres, U. Griebner, V. Petrov, M. Aguiló, F. Díaz, X. Mateos // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – P. 6633–6642.
90. Jing, W. Synthesis, spectroscopic characterization and laser operation of Ho^{3+} in "mixed" $(\text{Lu},\text{Sc})_2\text{O}_3$ ceramics / W. Jing, P. Loiko, J.M. Serres, Y. Wang, E. Kifle, E. Vilejshikova, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner, H. Huang, V. Petrov, X. Mateos // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 203. – P. 145–151.
91. Qiao, X. Fabrication, optical properties and LD-pumped $2.7\mu\text{m}$ laser performance of low Er^{3+} concentration doped Lu_2O_3 transparent ceramics / X. Qiao, H. Huang, H. Yang, L. Zhang, L. Wang, D. Shen, J. Zhang, D. Tang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 640. – P. 51–55.

92. An, L. Two-step pressure sintering of transparent lutetium oxide by spark plasma sintering / L. An, A. Ito, T. Goto // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – V. 31. – № 9. – P. 1597–1602.
93. Prakasam, M. Yb³⁺ doped Lu₂O₃ transparent ceramics by spark plasma sintering / M. Prakasam, O. Viraphong, D. Michau, P. Veber, M. Velásquez, K. Shimamura, A. Largeteau // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – № 2. – P. 1307–1313.
94. Балабанов, С.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков Y₂O₃ из Y(NO₃)_{3x}(CH₃COO)_{3(1-x)}·nH₂O / С.С. Балабанов, Е.М. Гаврищук, А.М. Кутьин, Д.А. Пермин // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 5. – С. 551–555.
95. Гаврищук, Е.М. Термодинамический анализ условий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошков оксида скандия и лютеция / Е.М. Гаврищук, О.Н. Ключик, А.М. Кутьин, Д.А. Пермин // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 1039.
96. Иориш, В.С. База данных "Термические константы веществ (рабочая версия 2)" / В.С. Иориш, В.С. Юнгман. – URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>
97. ИВТАНТЕРМО для WINDOWS термодинамическая база данных и программное обеспечение для ПК, версия 3.0. – Москва : ТЕРМОЦЕНТР РАН, 1992 – 2005.
98. Ivanov, M. Highly transparent ytterbium doped yttrium lanthanum oxide ceramics / M. Ivanov, Yu. Kopylov, V. Kravchenko, J. Li, A. Medvedev, Y. Pan // Journal of Rare Earths. – 2014. – V. 32. – № 3. – P. 254–258.
99. Li, S. Fabrication of 5 at %Yb:(La_{0.1}Y_{0.9})₂O₃ transparent ceramics by chemical precipitation and vacuum sintering / S. Li, X. Zhu, J. Li, R. Yavetskiy, M. Ivanov, B. Liu, W. Liu, Y. Pan // Optical Materials. – 2017. – V. 71. – P. 56–61.

100. Балабанов, С.С. Получение слабоагломерированных порошков алюмоиттриевого граната сжиганием смеси гидроксонитратов алюминия-иттрия с карбамидом и уксусной кислотой / С.С. Балабанов, Е.М. Гаврищук, В.В. Дроботенко, Е.Е. Каткова, В.А. Крылов, Т.И. Сторожева, О.Ю. Чернова // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 478.
101. Abrams, H. Grain size measurement by the intercept method / H. Abrams // *Metallography*. – 1971. – V. 4. – P. 59–78.
102. Brook, R.J., Controlled grain growth. In *Ceramic Fabrication Processes, Treatise on Materials Science and Technology*, 9 / R.J. Brook. – Academic Press, New York, 1976. – 331 p.
103. Trontelj, M. Sintering and grain growth in SiO₂ doped Nd:YAG / M. Trontelj, D. Kojar // *Journal of Materials Science*. – 1978. – V. 13. – № 8. – P. 1832–1834.
104. Huie, J. Characterization of transparent polycrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) fabricated from nano-powder / J. Huie, R. Gentilman // *Proceedings of SPIE*. – 2005. – V. 5786. – P. 251–257.
105. Kühn, H. Model for the calculation of radiation trapping and description of the pinhole method / H. Kühn, S.T. Fredrich-Thornton, C. Kränkel, R. Peters, k. Petermann // *Optics Letters*. – 2007. – V. 32. – № 13. – P. 1908–1910.
106. Snetkov, I.L. Laser generation on Yb:LuAG ceramics produced by nanocrystalline pressure-less sintering in H₂ / I.L. Snetkov, D. Zhou, A.I. Yakovlev, M.R. Volkov, I.I. Kuznetsov, I.B. Mukhin, O.V. Palashov, Y. Shi, K. Ueda // *Laser Physics Letters*. – 2018. – V. 15. – № 3. – P. 035801.
107. Permin, D.A. Self-propagating high-temperature synthesis of Sc₂O₃ nanopowders using different precursors / D.A. Permin, E.M. Gavrishchuk, O.N. Klyusik, S.V. Egorov, A.A. Sorokin // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – V. 27. – № 6. – P. 2457–2461.

108. Balamurugan, S. PbO/PbF₂ flux growth of YScO₃ and LaScO₃ single crystals e structure and solid-state NMR spectroscopy / S. Balamurugan, U.C. Rodewald, T. Harmening, L. van Wüllen, D. Mohr, H. Deters, H. Eckert, R. Pöttgen // *Zeitschrift Für Naturforschung B.* – 2010. – V. 65. – № 10. – P. 1199–1205.
109. Osipov, V.V. Raman scattering and luminescence of yttria nanopowders and ceramics / V.V. Osipov, V.I. Solomonov, A.V. Spirina, E.G. Vovkotrub, V.N. Strekalovskii // *Optics and Spectroscopy.* – 2014. – V. 116. – № 6. – P. 946–955.
110. An, L. Effect of LiF addition on spark plasma sintering of transparent Nd-doped Lu₂O₃ bodies / L. An, A. Ito, T. Goto // *Journal of Asian Ceramic Society.* – 2014. – V. 2. – № 2. – P. 154–157.
111. Yang, Q.-H. Synthesis and luminescence characterization of cerium doped Lu₂O₃-Y₂O₃-La₂O₃ solid solution transparent ceramics / Q.-H. Yang, H.-X. Zhou, J. Xu, L.-B. Su // *Optics Express.* – 2008. – V. 16. – № 16. – P. 12290–12295.
112. Balabanov, S.S. Self-propagating high-temperature synthesis of (Ho_{1-x}La_x)₂O₃ nanopowders for magneto-optical ceramics / S.S. Balabanov, S.V. Filofeev, M.G. Ivanov, E.G. Kalinina, D.K. Kuznetsov, D.A. Permin, E.Y. Rostokina // *Heliyon.* – 2019. – V. 5. – № 4. – P. e01519.
113. Shenzhou, L. The effect of Sc₂O₃ on Yb³⁺-doped Y₂O₃ transparent ceramics / L. Shenzhou, Y. Qihong, S. Zhifa // *Advanced Materials Research.* – 2011. – V. 299–300. – P. 629–632.
114. Huang, Y. Precipitation synthesis and sintering of lanthanum doped yttria transparent ceramics / Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin // *Optical Materials.* – 2009. – V. 31. – № 10. – P. 1448–1453.