МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук

На правах рукописи

КЛЮСИК ОКСАНА НИКОЛАЕВНА

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков оксида скандия для оптической керамики

1.4.1. Неорганическая химия

(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент,
и.о. зав. каф. неорганической химии
ННГУ им. Н.И. Лобачевского,
Пермин Дмитрий Алексеевич

Нижний Новгород, 2024

Оглавление

Введение……..……4

Глава 1. Структура, свойства и методы синтеза нанопорошков оксида скандия Sc_2O_3 (литературный обзор)..... 10

1.1.Основные свойства оксида скандия как материала для лазерных применений 10

1.2.Особенности микроструктуры поликристаллической лазерной керамики и требования к порошкам для её изготовления..... 12

1.3.Методы получения особо чистых порошков оксида скандия для изготовления оптической керамики. 16

1.3.1.Золь-гель метод 16

1.3.2.Пиролиз солей скандия..... 17

1.3.3.Осаждение из растворов. 18

1.3.4.Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).... 22

1.4.Методы спекания порошков оксида скандия в оптически прозрачные керамические образцы 26

Глава 2. Разработка методики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) нанопорошков оксида скандия Sc_2O_3 с использованием различных видов горючего 33

2.1.Термодинамический анализ условий СВС нанопорошков оксида скандия Sc_2O_3 33

2.1.1.Влияние состава реакционной смеси на адиабатическую температуру СВС оксида скандия. 33

2.1.2.Термодинамически обусловленный состав продуктов СВС оксида скандия из прекурсоров разного состава 38

2.2.Используемые материалы и реактивы для СВС нанопорошков оксида скандия. 41

2.3.Синтез прекурсоров СВС нанопорошков оксида скандия..... 48

2.4.СВС нанопорошков оксида скандия из различных прекурсоров 50

2.5.Синхронный термоанализ условий протекания СВС порошков оксида скандия методом совместной термогравиметрии – дифференциальной сканирующей калориметрии 52

2.5.1.Термодеструкция отдельных компонентов синтеза - нитрата, ацетилацетоната, ацетата скандия и глицина..... 53

2.5.2.Термодеструкция смесей нитрат скандия – горючее 55

Глава 3. Влияние вида горючего на структурные и морфологические свойства порошков оксида скандия 58

3.1.Методики исследования нанопорошков Sc_2O_3, полученных с использованием различных прекурсоров. 58

3.2.Влияние состава прекурсора СВС на структуру, морфологию и дисперсность нанопорошков оксида скандия 59

Глава 4. Влияние спекающих добавок оксида иттрия и фторида лития на свойства порошков оксида скандия 65

4.1.Методики получения и исследования порошков оксида скандия Sc_2O_3, легированных оксидом иттрия Y_2O_3 и фторидом лития LiF 65

4.2.Микроструктура и свойства СВС - порошков оксида скандия Sc_2O_3, легированных оксидом иттрия Y_2O_3 и фторидом лития LiF 67

Глава 5. Спекание порошков оксида скандия Sc_2O_3 , синтезированных методом СВС в оптическую керамику 74

5.1. Методики получения и исследования керамик оксида скандия Sc_2O_3. 74

5.2. Микроструктура и свойства керамик оксида скандия 75

Выводы 86

Литература..... 88

Введение

Актуальность работы

Керамика на основе оксида скандия Sc_2O_3, легированного ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), является перспективным материалом для использования в качестве активных сред лазеров ближнего ИК-диапазона благодаря сочетанию высоких оптических и теплофизических свойств.

Возможность создания плотной однородной структуры лазерной керамики при спекании определяется свойствами используемых порошков. Оптимальным является использование особо чистых слабоагломерированных порошков с субмикронным размером частиц. Такие свойства порошков обеспечивают интенсивную равномерную усадку спекаемого образца и, как следствие, отсутствие в конечном материале пор и вторичных фаз, вызывающих рассеяние проходящего излучения.

Одним из методов, успешно используемых для получения высокодисперсных порошков оксидов редкоземельных элементов, является самораспостраняющийся высокотемпературный синтез (СВС) из смесей нитрат РЗЭ - горючее (прекурсор СВС).

Однако к началу выполнения данной работы сведения о применимости данного подхода для синтеза нанопорошков оксида скандия и спекания на их основе лазерной керамики отсутствовали. Это связано как с недостатком систематических исследований процессов, протекающих при взаимодействии окислителя и горючего в процессе синтеза, так и влияния состава прекурсора на морфологические свойства и кристаллическую структуру нанопорошков Sc_2O_3. Нерешённым также был вопрос исследования формирования микроструктуры оксида скандия из высокодисперсных слабоагломерированных порошков в плотную оптическую керамику и влияние спекающих добавок на процесс спекания.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель данной работы заключалась в физико-химическом исследовании процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) оксида скандия Sc_2O_3, получении этим методом высокодисперсных слабоагломерированных порошков, а также установлении возможности их спекания в лазерную керамику.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих задач:

1. Термодинамический расчёт основных характеристик СВС порошков оксида скандия из смесей нитрат скандия – ацетат скандия, нитрат скандия – ацетилацетонат скандия, нитрат скандия – глицин; выбор области составов прекурсоров СВС для синтеза слабоагломерированных порошков оксида скандия Sc_2O_3.

2. Определение условий активации и протекания СВС оксида скандия на основании исследования термодеструкции индивидуальных компонентов (нитрат скандия, ацетат скандия, ацетилацетонат скандия, глицин), а также их смесей методом синхронного термоанализа.

3. Установление влияния типа горючего на структурные и морфологические свойства СВС-порошков оксида скандия, полученных с применением прекурсоров нитрат скандия – ацетат скандия, нитрат скандия – ацетилацетонат скандия, нитрат скандия – глицин.

4. Исследование влияния спекающих добавок Y_2O_3 и LiF на структурные и морфологические свойства порошков оксида скандия, полученных методом самораспростроняющегося высокотемпературного синтеза.

5. Проведение спекания керамики оксида скандия, легированной ионами Yb^{3+}, с использованием полученных СВС-порошков и исследование её основных оптических свойств.

Научная новизна

Исследовано влияние типа горючего (глицин, уксусная кислота, ацетилацетон) и его соотношения с окислителем в прекурсоре на адиабатическую температуру и состав продуктов химических реакций получения оксида скандия.

На основании данных совместной термогравиметрии - дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) выявлены условия инициирования СВС в прекурсорах $(x)Sc(NO_3)_3$-$(1-x)Sc(CH_3COO)_3$, $(x)Sc(NO_3)_3$-$(1-x)Sc(C_5H_7O_2)_3$, $(x)Sc(NO_3)_3$-$(1-x)(NH_2CH_2COOH)$.

Проведено исследование структурных и морфологических свойств СВС-порошков оксида скандия. Показано, что при схожей морфологии частиц Sc_2O_3, порошки, полученные с применением глицина в качестве горючего, лучше всего отвечают требованиям по степени агломерации к порошкам для спекания лазерной керамики.

Исследовано влияние спекающих добавок на формирование микроструктуры керамики оксида скандия, установлено, что использование фторида лития при горячем прессовании способствует интенсификации процессов спекания и позволяет получить высокопрозрачный материал.

Практическая ценность работы

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

Установлены оптимальные интервалы составов реакционных систем $Sc(NO_3)_3$-$Sc(CH_3COO)_3$, $Sc(NO_3)_3$-$Sc(C_5H_7O_2)_3$ и $Sc(NO_3)_3$-NH_2CH_2COOH для синтеза высокодисперсных порошков Sc_2O_3:

$(x)Sc(NO_3)_3$-$(1-x)Sc(CH_3COO)_3$, где ***x*** равен 0.65-0.7,

$(x)Sc(NO_3)_3$-$(1-x)Sc(C_5H_7O_2)_3$, где ***x*** равен 0.85 – 0.9,

$(x)Sc(NO_3)_3$-$(1-x)NH_2CH_2COOH$, где ***x*** равен 0.4–0.5;

Разработаны методики получения высокодисперсных порошков Sc_2O_3 методом СВС с применением прекурсоров (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(CH_3COO)_3$, где ***x*** равен 0.65, (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(C_5H_7O_2)_3$, где ***x*** равен 0.9 и (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)NH_2CH_2COOH, где ***x*** равен 0.5. Показано, что среди выбранных видов горючего наиболее подходящим для оптической керамики Sc_2O_3 является глицин, обеспечивающий получение субмикронных слабоагломерированных частиц;

На основе синтезированных порошков методом горячего прессования получены керамические образцы состава 2%Yb:Sc_2O_3 с пропусканием 78% на длинне волны 800 нм, достигнута генерация лазерного излучения с эффективностью 25%, что подтверждает перспективность использованных методов для изготовления активных лазерных материалов.

<u>Положения выносимые на защиту:</u>

1. Сочетание методов СВС высокодисперсных порошков и горячего прессования позволяют изготавливать прозрачные керамики на основе оксида скандия с добавкой оксида итербия с пропусканием более 78% в видимом и ближнем ИК диапазоне.

2. На основании термодинамических расчётов установлено, что оптимальными составами прекурсоров для проведения СВС являются (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(CH_3COO)_3$, где ***x*** = 0.65-0.7, (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(C_5H_7O_2)_3$, где ***x*** = 0.85–0.9 и (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)NH_2CH_2COOH, где ***x*** = 0.4–0.5;

3. Инициирование самораспространяющегося синтеза происходит при температуре одновременного разложения окислителя (нитрата скандия) и горючего (глицина, уксусной кислоты и ацетилацетона) при температурах (230 °C, 271 °C и 132 °C), соответственно.

4. Тип горючего не влияет на морфологию частиц оксида скандия, которые представляют собой пористые пенообразные агломераты.

Использование глицина обеспечивает наименьшую степень агломерации частиц порошков оксида скандия.

5. Введение спекающей добавки 1% LiF приводит к улучшению спекаемости компактов оксида скандия, что определяет формирование плотной структуры и получение прозрачных керамических образцов.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на 15 и 16 Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 2015 и 2018 года), International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses, (ISNOG 2016 г.), 10 и 12 Международной конференции «Прикладная оптика», (г.Санкт Петербург, 2014 и 2016 года), 16,17,18 и 19 Всероссийской конференции молодых ученых – химиков (г. Нижний Новгород, 2013, 2014, 2015 и 2016 года), «20-й Нижегородской сессии молодых учёных», (г. Нижний Новгород, 2015г.), «15 Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», г.Санкт Петербург 2014 г.

Личный вклад

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

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах и 11 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов и списка литературы (153 наименований). Работа изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 27 рисунков и 10 таблиц.

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. Структура, свойства и методы синтеза нанопорошков оксида скандия Sc_2O_3 (литературный обзор)

1.1. Основные свойства оксида скандия как материала для лазерных применений

Кристаллографические данные и полиморфизм оксида скандия в числе прочих полуторных оксидов были впервые исследованы Брауэром [1] и дополнены Хейром и Айрингом [2]. Оксид скандия Sc_2O_3 в обычных условиях имеет кубическую кристаллическую решётку C-типа полуторных оксидов редкоземельных элементов R_2O_3 (пространственная группа $Ia\overline{3}$, Z = 16) изоморфную минералу биксбииту $(Mn,Fe)_2O_3$. Изображение элементарной ячейки кристаллической решётки оксида скандия приведено на рис. 1. Ионы Sc^{3+} образуют в кристаллической решетке два типа катионных слоев. Один из них состоит из ионов Sc^{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].

Замещение ионов скандия оптически активными ионами редкоземельных элементов приводит к расщеплению квантовых уровней последних и возможности получения эффективной люминесценции в ближнем ИК диапазоне.

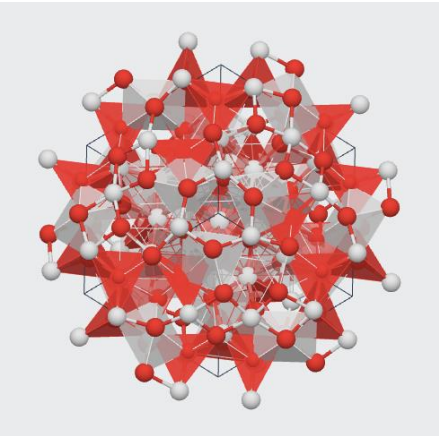


Рис. 1. Строение оксида скандия Sc_2O_3 с кубической кристаллической решеткой C – модификации (пространственная группа $Ia\overline{3}$) [3]

В связи с этим, одним из наиболее перспективных направлений использования оксида скандия является создание твердотельных лазеров [5-8]. На сегодняшний день известно об изготовлении активных лазерных сред на основе оксида скандия, легированного ионами иттербия (длина волны генерации 1.04 мкм) [96], тулия (длина волны генерации 2.1-2.14 мкм) [97], гольмия (длина волны генерации 2.15 мкм) [98], эрбия (длина волны генерации 1.58 мкм) [99], которые могут быть использованы в материалообработке, медицине, экологическом мониторинге и других областях.

В таблице 1 приводится сравнение оптических и теплофизических свойств монокристаллов и керамик легированного ионами иттербия оксида скандия с оксидами иттрия и лютеция, а также алюмоиттриевым гранатом $Y_3Al_5O_{12}$ (АИГ) – одним из наиболее распространённых лазерных материалов ближнего инфракрасного (ИК) диапазона [10-12].

Таблица 1. Свойства кристаллов оксидов скандия, иттрия и лютеция в сравнении с алюмоиттриевым гранатом (АИГ)

	Sc_2O_3	Y_2O_3	Lu_2O_3	$Y_3Al_5O_{12}$
Температура плавления	2430	2430	2450	1930
Теплопроводность (на 30°C) (Вт / мК)	16.5 [4] 17.0 [31]	14.0 [31] 14.0 [31]	12.5	11.0 [31]
Диапазон прозрачности (µm)	0.22 - 7	0.23 - 8	0.23 - 7	0.18 - 6
Твердость по Моосу	6.8	6.8	7	8.5
Термооптическая константа dn/dT *10^{-6}[1/K]	-21,5 (633nm) [10,115]	9,0 (633nm) [10,115]	8,2 (633nm) [10,115]	9,0 / 7,3 (633nm) [113,114, 115]
Показатель преломления	1.99	1.89	1.82	1.54

Из таблицы видно, что рассматриваемые материалы имеют схожие структурные характеристики и диапазон прозрачности. Отметим, что более высокие по сравнению с АИГ температуры плавления оксидов РЗЭ делают затруднительным получение их в виде монокристаллов методом Чохральского. Данные оксиды имеют кубическую кристаллическую решётку и могут быть использованы в качестве оптических материалов в виде поликристаллических керамик, температуры спекания которых обычно составляют ~ 2/3 температуры плавления.

При схожих механических и оптических свойствах лазерных сред на первый план выходят их теплофизические характеристики. Известно, что нагрев оптических элементов в процессе работы приводит к формированию паразитных термооптических эффектов - термической линзы и термонаведенного двулучепреломления, которые снижают качество генерируемого излучения и являются одним из ограничивающих факторов увеличения средней мощности лазеров [10]. Более того, нагрев приводит к возникновению упругих напряжений, которые могут разрушать оптические элементы. По сравнению с приведёнными материалами оксид скандия имеет наибольшую теплопроводность, что, безусловно, способствует увеличению потенциальной мощности лазерной генерации материалов на основе $Yb:Sc_2O_3$.

1.2. Особенности микроструктуры поликристаллической лазерной керамики и требования к порошкам для её изготовления

Керамические материалы имеют поликристаллическую структуру, состоящую из зерен, разделенных границами. В связи с этим керамики обычно не прозрачны из-за многочисленных центров рассеяния света (см. рис. 2), таких как (1) границы зерен, (2) - (3) поры и вторичные примесные фазы, (4) двулучепреломление и (5) шероховатость поверхности.

Рассеяние в результате двулучепреломления не характерно для материалов с кубической структурой. Однако для снижения потерь и

достижения высокого светопропускания керамического материала необходимо в процессе консолидации исходных порошков сформировать плотную поликристаллическую структуру без пор и примесных фаз [107].

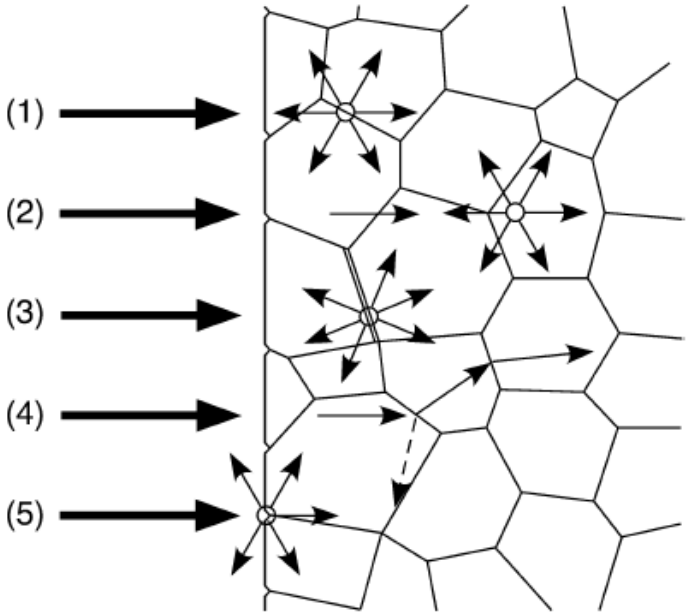


Рис. 2. Источники светорассеяния в поликристаллической керамике: 1. Границы зерен, 2-3. Вторичные примесные фазы и поры, 4. Двулучепреломление, 5. Шероховатость поверхности.

Основополагающей стадией получения оптической керамики является синтез порошков. Предпочтительно использовать ***высокодисперсные*** (с субмикронным размером первичных частиц) порошки, имеющие высокую активность к спеканию [23]. С другой стороны, уменьшение размера частиц порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании. Это связано с повышением адгезионной активности мелких частиц и их склонности к агрегированию.

Не менее актуальным является контроль ***степени агломерации*** частиц порошка. В зависимости от характера связей между частицами агломераты можно разделить на два типа. В мягких агломератах частицы удерживаются слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. При компактировании порошка или ультразвуковой обработке суспензии такие агломераты легко

разрушаются. Жёсткие агломераты состоят из частиц, связанных друг с другом химическими связями. В результате при компактировании такие агломераты не разрушаются, вследствие чего происходит неплотная упаковка частиц, что обусловливает присутствие пор в керамическом образце после спекания [22].

Для исключения неравномерной усадки компакта при спекании важным является также однородность формы и распределения частиц по размерам. С другой стороны, монодисперсные частицы при прессовании склонны образовывать более рыхлую упаковку по сравнению с порошками, изготовленными из частиц разного размера, что приводит к снижению скорости уплотнения керамики и образованию пор [24]. Поэтому для равномерной усадки компакта при спекании нужно использовать порошки с узким распределением частиц по размерам.

Наряду с морфологией исходного порошка свойства спекаемой керамики определяются их ***примесным составом***. Поступление примесей в получаемые порошки возможно из исходных материалов, связующих веществ и технологических жидкостей, а также в процессе синтеза из окружающей среды и материалов аппаратуры. При получении лазерных материалов на основе оксида скандия Sc_2O_3 необходимо лимитировать суммарное содержание РЗЭ, переходных, газообразующих, и некоторых других примесей.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют схожие энергетические уровни с активными ионами (такими как Nd или Yb), в связи с чем возможно проявление паразитных эффектов анти-Стоксовой люминесценции и кросс-релаксации, что приводит к снижению эффективности люминесценции. Концентрацию этих элементов необходимо ограничить на уровне не выше ~10^{-4}-10^{-5} масс. % [68].

Примеси *переходных металлов* (Mn, Fe, Cr, Cu, Co, Ni) даже при содержании на уровне 10^{-4} масс. % снижают светопропускание керамики, так

как имеют полосы поглощения в ближнем ИК диапазоне –области накачки и лазерной генерации ионов иттербия, неодима, тулия и гольмия [27].

В порошках оксида лютеция и иттрий-алюминиевого граната, синтезированных методом СВС, ранее отмечалось присутствие гидроксильных групп и углерод-содержащих примесей [126]. Согласно данным [127] полосы поглощения гидроксильных групп наблюдаются в ИК-спектрах порошков $Yb^{3+}Lu_2O_3$, прокаленных при температурах до 1500 °С. Авторы [119] также отмечают наличие остаточных гидроксильных групп в полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза смешанных порошков иттрия, скандия и лютеция. По-видимому, ОН-группы на стадии синтеза встраиваются в кристаллическую решётку продукта, что создаёт затруднения для их удаления при термообработке. Это приводит к уменьшению времени затухания люминесценции ионов иттербия в синтезированных порошках по сравнению с литературными значениями.

Такие жесткие требования, предъявляемые к чистоте порошков оксида скандия, используемых для спекания оптической керамики, подразумевают контроль качества коммерческого сырья и разработку методов их очистки.

Одним из эффективных подходов к удалению примесей – как по количеству операций, так и по аппаратурному оформлению процесса и минимальным потерям скандия – является химическое осаждение из растворов. В качестве нерастворимых соединений скандия могут быть использованы гидроксиды, двойные сульфаты, оксалаты, фториды и др. Например, в [92] приводится описание метода очистки оксида скандия до уровня 99,99 %, основанного на различной растворимости формиатов скандия и металлов-примесей в растворах муравьиной кислоты.

Несмотря на всю значимость вопроса контроля чистоты оптической керамики, мы не обнаружили в публикациях детальных сведений о примесном составе порошков на основе оксида скандия для лазерной керамики. Авторы ограничиваются указанием чистоты исходных материалов.

1.3. Методы получения особо чистых порошков оксида скандия для изготовления оптической керамики

Выбор метода синтеза нанопорошков Sc_2O_3 необходимо проводить на основании всех сформулированных требований по дисперсности, морфологии и примесному составу, а также учитывая производительность метода, сложность и стоимость оборудования и др.

В настоящее время для синтеза нанопорошков оксида скандия используется ряд методов: осаждение из растворов, золь – гель метод, пиролиз солей скандия и самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

1.3.1. Золь-гель метод

Золь-гель – это метод получения материалов с заданными химическими и физико-механическими свойствами с использованием для этого коллоидных систем.

Золь-гель метод включает несколько основных технологических стадий. На первой из них готовят водные или органические растворы компонентов. Далее растворы переводят в коллоидный золь с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. Для этого может быть использован гидролиз солей слабых оснований или алкоголятов. После этого золь переводят в гель выпариванием из него части воды. В гелях твердые частицы дисперсной фазы соединены между собой в рыхлую пространственную сетку, которая содержит в своих ячейках жидкую дисперсионную среду, лишая текучести систему в целом. Контакты между частицами легко и обратимо разрушаются при механических и тепловых воздействиях. Высушиванием геля можно получать аэрогели или ксерогели - хрупкие микропористые тела (порошки).

Золь-гель метод широко используется для получения высокодисперсных порошков, волокон и тонких пленок из неорганических материалов [117]. Однако данные о получении нанопорошков оксида скандия немногочисленны.

Авторами [47] был синтезирован порошок оксида скандия путем получения частиц оксо-гидроксида скандия (ScOOH) в растворе с использованием прекурсора $ScCl_3 \cdot H_2O$. Золь ScOOH переводили в гель удалением из него части воды при 100 °С на воздухе, а затем подвергали термической обработке при температуре выше 400 °С. Установлено, что размер и форму наночастиц Sc_2O_3 можно контролировать изменением pH раствора и времени выдержки. Лучшие результаты были достигнуты при pH 7 и времени выдержки 4ч. В этих условиях частицы ScOOH являются монодисперсными и имеют средний размер менее 70 нм. Это исследование иллюстрирует многостадийность и множество параметров, от которых зависит однородность химического состава и форма частиц при синтезе методом золь - гель.

Авторами [46] был получен порошок диоксида циркония стабилизированного скандием (ScSZ) с использованием прекурсоров Sc_2O_3 и $ScCl_3$ при 700-1000 °С. Показано, что порошки сильно агломерированы. Сферическую форму имели только порошки, полученные из прекурсора $ScCl_3$. Средний размер частиц всех нанопорошков был около 100 нм.

Основной проблемой золь-гель метода с точки зрения получения беспористой лазерной керамики является высокая степень агломерации порошков [46]. При синтезе используется большое количество органических веществ, которые трудно получить в особо чистом состоянии. Кроме этого, большое количество этапов синтеза также ограничивает применимость этого метода.

1.3.2. Пиролиз солей скандия

Пиролизом называют метод получения высокодисперсных порошков путём термообработки соединений, распадающихся на твердый целевой продукт и летучие легко удаляемые побочные продукты. Прекурсорами при пиролизе являются соли скандия, содержащие кристаллизационную воду [53].

В работе [54] пиролизом при температуре 1200 °C из $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 7,8H_2O$ были получены высокодисперсные порошки оксида скандия Sc_2O_3 с размером частиц 80 нм, что позволило получить прозрачную керамику оксида скандия Sc_2O_3 методом вакуумного спекания. Светопропускание полученной керамики достигало ~ 56-58% в видимой области. Данный подход аналогичен получению высокодисперсных порошков Al_2O_4 и $MgAl_2O_4$ из сернокислых солей и сульфата аммония [128].

Использование метода термического разложения солей обеспечивает контроль процесса образования оксидов и позволяет получить образцы порошков с высокой воспроизводимостью, не требует специального оборудования, имеет высокую производительность. Вместе с тем, не может гарантировать низкую степень агломерации получаемых порошков. Кроме этого, недостатком метода пиролиза является загрязнение продуктов разложения серой. Это ухудшает качество лазерной керамики, а образующиеся отходы составляют по массе приблизительно две трети от общего количества сырья.

1.3.3. Осаждение из растворов

Наиболее часто используемым методом получения порошков Sc_2O_3 является метод химического осаждения.

Получение оксидных порошков методом осаждения обычно включает в себя две стадии:

1) Осаждение нерастворимых солей или гидроксидов металлов (прекурсоров) с дальнейшей обработкой (фильтрацией, отмывкой вторичных ионов, сушкой и др.),
2) Термическое разложение прекурсора с формированием конечного продукта в виде оксида металла.

Исходные материалы, осадитель и растворитель выбирают так, чтобы

побочные продукты можно было легко и полностью удалить из основного получаемого осадка в результате промывания и последующей термообработки без загрязнения получаемого материала.

В зависимости от нахождения исходных веществ в одной или разных фазах методы химического осаждения из растворов разделяют на гетерогенные и гомогенные.

Гетерогенное осаждение проводят из растворов нитрата или сульфата скандия с использованием в качестве осадителя растворов карбоната и гидроксида аммония.

В [30,31] прекурсоры нанопорошков оксида скандия Sc_2O_3 получали осаждением гидроксидом аммония. Использование сульфата скандия в качестве источника скандия, в отличие от нитрата, приводило к получению кристаллических осадков, при обработке которых удалось получить хорошо диспергированные порошки оксида скандия, тем не менее, сведения о спекании прозрачной керамики из этих порошков не приведены.

Авторы работы [33] получили прекурсор гидратированного основного сульфата скандия [$Sc(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$] осаждением из смешанных растворов нитрата скандия и сульфата аммония при комнатной температуре. Его прокаливанием при 900 °C были получены порошки оксида скандия с размером частиц 87.3 нм и удельной площадью поверхности 17.8 $м^2/г$. Светопропускание полученной на их основе керамики достигало 70% в видимой области.

Чтобы снизить степень агломерации в [31,38] в качестве осадителя использовали гидрокарбонат аммония. При этом в осадок выпадал основный карбонат скандия [$Sc(OH)CO_3 \cdot H_2O$], продукты разложения которого, в первую очередь углекислый газ, способствуют диспергированию шихты. Более того, осадки, полученные прямым осаждением (введение осадителя в смешанный раствор нитрата скандия и иттербия), имеют аморфную структуру, что вызывает агломерацию частиц оксида скандия при прокаливании. Полученные в результате порошки не подходили для

спекания лазерной керамики. Напротив, осадки с высоким молярным соотношением осадителя к раствору соли, полученные обратным осаждением (введение смешанного раствора нитрата скандия и иттербия в осадитель), имели кристаллическую структуру. В результате их термообработки при температуре ≥700 °C были получены нанокристаллические слабоагломерированные порошки оксида скандия с узким распределением частиц по размерам.

Метод **гомогенного осаждения** обладает рядом преимуществ для получения продуктов с заданным набором морфологических свойств. В частности, подбор осадителя и его концентрации позволяет более точно регулировать параметры процесса по сравнению с гетерогенным осаждением. Структура и состав полученных частиц порошков во многом зависят от состава раствора и условий проведения процесса. Получаемые продукты хорошо отмываются от водорастворимых примесей фильтрованием [37]. Таким образом, процесс медленного гидролиза определяет увеличение степени однородности размеров получаемых частиц и объема осадка.

Начало процесса гомогенного осаждения происходит в многокомпонентном растворе, в котором осадитель с контролируемой сткоростью образуется в результате химических реакций. Благодаря этому осаждение может быть реализовано при малых значениях пересыщения, недостижимых добавлением осадителя к раствору соли скандия.

При синтезе оксида скандия гомогенным осаждением чаще всего в качестве осадителя используют гексаметилентетрамин (HMT). Известно, что он подвергается медленному гидролизу в кислой среде или при повышенной температуре с выделением аммиака и формальдегида, что вызывает постепенное повышение уровня pH. Поскольку химическая реакция протекает медленнее, гомогенное зародышеобразование позволяет избежать локальной высокой концентрации, что предотвращает образование агрегированных частиц. По мере расходования реагентов скорость гидролиза

$(CH_2)_6N_4$ снижается, поэтому конечное значение pH корректируется с помощью водного раствора аммиака.

В [34-37] обсуждается влияние химической формы исходной соли скандия (NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}) на свойства порошков Sc_2O_3 при гомогенном осаждении гексаметилентетраамином ($(CH_2)_6N_4$). При использовании нитрата и хлорида скандия в осадок выпадает оксогидроксид скандия - ScOOH, состоящий из тонких пластинчатых кристаллитов, разлагающихся до Sc_2O_3 путем прокаливания при 400 °C. При использовании сульфата скандия в осадок выпадает основный сульфат [$Sc(OH)_{1.6}(SO_4)_{0.7}$ H_2O], что обусловлено более сильным хелатирующим эффектом SO_4^{2-} по сравнению с NO_3^- и Cl^-. Разложение данного комплекса до оксида скандия происходит при 900 °C через формирование ряда промежуточных фаз. Таким образом, использование сульфата скандия обеспечивает получение нанокристаллических порошков Sc_2O_3, состоящих из монодисперсных частиц с удельной площадью поверхности 27.7 $м^2$/г.

В [39] авторы сообщают, что осаждением из раствора сульфата скандия были получены слабоагломерированные и однородные по размеру нанопорошки оксида скандия Sc_2O_3 со средним размером частиц 39 нм, легированные 0,25 ат.% Er. Прекурсоры прокаливали при 1100 °C в течение 4 ч с получением нанопорошков Sc_2O_3. Керамика на основе этих порошков была получена с использованием двухступенчатого спекания и последующего горячего изостатического прессования. Пропускание итогового керамического материала на длине волны 1,55 мкм достигало 80%.

Таким образом, некоторые проблемы гетерогенного осаждения могут быть решены за счет использования метода гомогенного осаждения, однако производительность метода с использованием (ГМТА) низкая. Большое количество операций, производимых при синтезе (отмывка вторичных ионов, высушивание, прокаливание), снижают воспроизводимость результатов и привлекательность этого метода для получения особо чистых порошков

оксида скандия для спекания оптической керамики.

1.3.4. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) - химический процесс, протекающий с выделением тепла в автоволновом режиме и приводящий к образованию целевых твердых продуктов.

В качестве химических реакций СВС могут иметь место термический распад сложных реагентов, окислительно-восстановительные реакции и др. Смеси для СВС состоят из горючего, окислителя, а также наполнителей и функциональных добавок, которые вводят для регулирования состава и структуры продуктов [68].

Отличительной особенностью СВС является использование энергии химической реакции для поддержания процесса синтеза. За счет этого удаётся синтезировать тугоплавкие материалы с гораздо меньшими энергетическими и материальными затратами.

При протекании экзотермической реакции температура, достигнутая внутри реакционного фронта, без внешнего источника тепла может быть так высока >1600 K, что примеси с низкой температурой кипения улетучиваются, способствуя тем самым получению более чистых продуктов, чем при использовании других методов получения порошков [130].

По данным [93], СВС-процессы характеризуются следующими параметрами:

1. Скорость горения 0,1–20 см/с;
2. Температура горения 2300–3800 K;
3. Скорость нагрева вещества в волне 10^3-10^6 град/с;
4. Мощность зажигания 40–800 Дж/(См^2*с);
5. Задержка зажигания 0,2–1,2 с;
6. Температура зажигания 800–1200 K.

Альтернативным по отношению к классическому способу реализации СВС является растворное горение (самораспространяющийся высокотемпературный синтез в растворах), который также основан на протекании самораспространяющихся экзотермических реакций, однако реакционная среда представляет собой не твердофазную смесь порошков, а содержит молекулярный раствор исходных компонентов. Реакции горения в растворном варианте СВС инициируются в муфельной печи или на горячей плите. В этом случае выделение большого количества газов при взаимодействии реагентов в волне горения облегчает формирование нанопорошков при высоких температурах волны горения путем диспергирования шихты [129,134-135, 140]. В качестве окислителей применяют, например, нитраты металлов, аммиачную селитру или перхлорат аммония [58], а в качестве восстановителей, как правило, мочевину ($(NH_2)_2CO$), карбогидразид (H_2N-HN-C(O)-NH-NH_2), глицин (NH_2-CH_2-COOH) [131], уксусную кислоту или ацетилацетон [140,133].

Ранее показано, что подход растворного горения позволяет получать порошки требуемой дисперсности со средним размером частиц 100 – 300 нм. В частности, высокодисперсные порошки, полученные методом растворного горения, используются для производства различных функциональных керамик, включая алюминаты [59-61], ферриты [62-64], хромиты [65] и др.

По данным [67], параметры, влияющие на свойства продукта, включают тип горючего, соотношение окислителя и горючего, условия инициирования и содержание воды в прекурсоре.

Горючее должно обеспечивать требуемый энергетический эффект реакции синтеза и быть нетоксичным (не приводить к выделению токсичных продуктов) [58].

Показателем запаса энергии химических связей прекурсора СВС, определяющим возможность самораспространения процесса и его интенсивность, является температура реакционной смеси.

Для низкоэнергетических систем получение высокодисперсных слабо

агломерированных порошков не происходит ввиду отсутствия интенсивного самораспространяющегося процесса. При высоких значениях энергии системы растёт вероятность взрывного протекания реакций или спекания образующихся ультрадисперсных частиц при высоких температурах. Поэтому необходимо подбирать состав прекурсора таким образом, чтобы оба этих фактора были учтены.

Температуру в зоне горения можно оценить исходя из адиабатического приближения, то есть при отсутствии тепловых потерь из зоны реакции при полном превращении реагентов в конечные продукты:

$$T \approx \frac{\Delta_r H}{\sum c_p},$$

где $\Delta_r H$ — энтальпия реакции, $\sum c_p$ — суммарная теплоемкость продуктов.

Для выбранной реакционной системы адиабатическая температура, а также состав газообразных продуктов синтеза главным образом определяется соотношением окислителя и горючего [69].

Кроме этого, эффективным и информативным методом для понимания таких быстрых процессов как СВС является синхронный термический анализ (STA), объединяющий дифференциальную сканирующую калориметрию (DSC) и термогравиметрию (TG).

Сравнительный анализ ДСК- и ТГ- кривых индивидуальных компонентов (ацетата и нитрата иттрия) и ацетатонитратных комплексов иттрия представлен в работе [140]. На основании сравнения этих данных, авторы делают вывод о механизме инициирования реакций синтеза. Также в немногочисленных работах, например, относящихся к реакции нитрата никеля с мочевиной [143, 144], обработка ТГ/ДСК-кривых позволяет рассчитать энергии активации сгорания методами формальной химической кинетики, например, методом Киссенджера.

В работах по СВС порошков оксидов редкоземельных элементов в качестве окислителя обычно используют нитрат металла, в частности скандия, а выбор горючего и его соотношение с окислителем определяют свойства порошков. При этом, непосредственно по СВС оксида скандия публикаций практически нет. В качестве горючего в них используют глицин или аланин.

Авторами [4] был получен однофазный порошок оксида скандия Sc_2O_3 методом СВС в течение 1 часа при 500 °С с использованием в качестве прекурсора нитрата скандия и глицина. Полученный порошок Sc_2O_3 имеет кубическую структуру (пространственная группа Ia $\bar{3}$). Электронная микроскопия показывает, что порошковые агломераты оксида скандия состоят из частиц с нерегулярной, многоугольной формой и размером от 20 до 40 нм.

Авторами [71] был синтезирован порошок ($Nd_{0,02}Sc_{0,5}Y_{1,48}O_3$) при помощи СВС сжиганием геля нитрат скандия - аланин с последующим прокаливанием при 1000 °С в течение 2 часов. Размер частиц составил 25-35 нм. Полученный порошок использовался в дальнейшем для получения керамики. Коэффициент светопропускания такой керамики составил 76%.

Следует отметить, что возможно использование других видов горючего при синтезе схожих оксидов РЗЭ, например, при СВС оксида иттрия в качестве горючего используют ацетатные соли [140], а для получения алюмоиттриевого граната применяют ацетилацетонатные хелатные комплексы [112].

Достоинствами метода СВС прежде всего являются его экономичность (затраты на инициирование реакции значительно меньше энергии, необходимой для проведения длительного высокотемпературного отжига при керамическом синтезе), возможность получения порошков с различной морфологией при изменении исходного состава соединений, простоту технического оформления, что снижает вероятность загрязнения порошка, экспрессность. Однако последнее обусловливает и некоторые недостатки.

Во-первых, быстрой волной горения трудно управлять, во-вторых, за время прохождения волны реакция синтеза может протекать не до конца.

Наряду с детальными исследованиями морфологических свойств синтезированных порошков недостаточно внимания уделяется вопросам, связанным с протекающими процессами. В то же время, механизм химических реакций, лежащих в основе превращения исходных соединений в соответствующий оксид, определяет характеристики порошкообразного материала (морфология, размер частиц, состав примесей и др.). Соответственно, для понимания общих взаимосвязей при получении высокодисперсных порошков редкоземельных оксидов, прогнозирования условий и свойств продуктов в новых реакционных системах и оптимизации технологически важных параметров синтеза необходимо физико-химическое исследование процесса синтеза.

1.4. Методы спекания порошков оксида скандия в оптически прозрачные керамические образцы

Для получения лазерной керамики обычно используются:вакуумное спекание, плазменно-искровое спекание (SPS), горячее прессование (ГП) или горячее изостатическое прессование (ГИП) слабо агломерированных нанопорошков.

Вакуумное спекание

Традиционным методом получения лазерной керамики на основе оксидов редкоземельных элементов является спекание в вакууме. Нагрев компактов на воздухе или в инертном газе зачастую не позволяет получить плотный беспористый материал из-за того, что инертные газы остаются в порах и препятствуют их диффузионному залечиванию.

Проведение спекания в вакууме способствует удалению адсорбированных газообразных примесей из компакта, при этом объем образца прогревается только за счет теплопроводности материала, тогда как в газовой атмосфере происходит дополнительный теплообмен через молекулы

газовой среды. В связи с этим скорость нагрева при вакуумном спекании не должна превышать скорость выравнивания температурного градиента в внутри спекаемого материала. Если это условие не обеспечено, возможно происходит образование плотного поверхностного слоя, препятствующего выходу газовых включений на его поверхность образца.

Использование вакуумного спекания для получения прозрачного керамического материала зачастую требует использования больших количеств спекающих добавок. Так, в [94] для достижения высокого светопропускания керамики использовалась добавка оксида иттрия в количестве 10-15 мол.%. Подобное улучшение спекаемости отмечалось также при введении 10 мольн.% оксида лантана в оксид иттрия [95]. Наиболее вероятным механизмом действия таких добавок является ускорение процесса диффузионного залечивания пор в спекаемом компакте вследствие образования дефектов в кристаллической решётке материала основы при введении допантов.

В работе [50] были получены прозрачные образцы керамики $Yb:Sc_2O_3$ и $Yb:(Y_{0.9}Sc_{0.1})_2O_3$. из смеси порошков Yb_2O_3, Y_2O_3 и Sc_2O_3 спеканием в атмосфере H_2 , что позволило получить более плотные компакты с меньшим количеством примесей углерода и азота. Показано, что спекающая добавка оксида иттрия Y_2O_3 предотвращает избыточный рост зерна в керамике $Yb:Sc_2O_3$. Размер зерен в полученной керамике $Yb:(Sc_{0.9}Y_{0.1})_2O_3$ составил 20-30 мкм со светопропусканием 60%, что намного выше, чем для керамики $Yb:Sc_2O_3$ (около 30%).

В [36] были получены образцы прозрачной керамики Sc_2O_3 методом вакуумного спекания. Спекание проводили при температуре 1700 °C в течение 4 часов. Средний размер зёрен керамики составил ~ 9 мкм, светопропускание в видимом диапазоне ~ 60-62%.

В работе [49] были получены плотные образцы керамики $Yb:Sc_2O_3$ с размером зерна более 100 мкм и светопропусканием 50% из смеси порошков Yb_2O_3 и Sc_2O_3 методом вакуумного спекания при температуре 1840 °C. В

качестве спекающей добавки применяли 0,75 мас.% CaO.

В [71] методом вакуумного спекания были получены образцы керамики оксида иттрия, легированного ионами неодима и скандия $Nd_{0,02}Sc_{0,5}Y_{1,48}O_3$ и оксида иттрия, легированного ионами неодима $Nd_{0.02}Y_{1.98}O_3$. Спекание компактов проводили при температуре 1765 °C в течение 40 мин. По сравнению с керамикой не содержащей ионов скандия, керамика $Nd_{0,02}Sc_{0,5}Y_{1,48}O_3$ имеет значительно большее светопропускание 76% в ближнем ИК-диапазоне.

В [80] были получены образцы керамики $Yb:Sc_2O_3$ методом вакуумного спекания. Порошки подвергали прессованию в пресс-форме из нержавеющей стали диаметром 20 мм с последующим изостатическим прессованием (CIP) при 250 МПа. Компакты спекали при 1850 °C в течение 10 ч в вакууме $5x10^{-4}$ Па. Скорость нагрева и охлаждения составляла 2 °C / мин и 10 °C / мин, соответственно. Спеченные образцы отжигали при 1450 °C в течение 10 ч на воздухе, затем с двух сторон зеркально полировали до толщины 1,0 мм. Светопропускание составило 73,9% на длине волны 1100 нм, что составляет 93,7% от теоретического значения.

Горячее изостатическое прессование

В целом, уровень оптического пропускания керамик Sc_2O_3, полученных вакуумным спеканием, ограничен, что говорит о недостаточности движущих сил для полного уплотнения, поэтому дополнительно используют высокотемпературную газостатическую обработку.

В работе [39] из полученных методом осаждения порошков оксида скандия была спечена керамика Sc_2O_3, легированная Er, со средним размером зерна 0,3 мкм и относительной плотностью более 99% с использованием двухступенчатого спекания. Последующее горячее изостатическое прессование (HIP) позволяло получить высокопрозрачную керамику оксида скандия Sc_2O_3. В результате было достигнуто светопропускание образцов керамики Sc_2O_3 80% на длине волны 1,53 мм.

В [119] керамика $Yb:Sc_2O_3$ была успешно изготовлена с использованием коммерческих порошков без каких-либо добавок. Керамику спекали при 1700 °C в вакууме с последующей обработкой HIP при 1680 °C для получения высокого коэффициента пропускания. Образцы с концентрацией легирования 10 ат.% имели пропускание 79,4% на длине волны 800 нм.

В [94] была получена прозрачная керамика на основе оксида скандия легированного 3 ат.% $Yb:Sc_2O_3$ путем вакуумного спекания коммерческих порошков при 1650 °C с последующим горячим изостатическим прессованием (HIP) при 1800 °C. Анализ микроструктуры и лазерные испытания показали, что температура предварительного спекания в вакууме является ключевым фактором, определяющим качество образцов и характеристики лазера. Наилучшие значения эффективности лазерной генерации составили 50% и выходной мощности - 6,62 Вт.

Таким образом, метод горячего изостатического прессования (HIP) позволяет значительно улучшить свойства спекаемых материалов [94], уменьшить количество или отказаться от использования добавок, однако имеет существенный недостаток, поскольку реализуется на сложном оборудовании высокого давления при высоких температурах.

Горячее прессование

Альтернативным подходом к спеканию оптической керамики является горячее прессование - процесс получения керамических изделий путем спекания порошков с одновременным приложением давления [24,36,120]. Дополнительная движущая сила спекания при приложении давления [104] позволяет интенсифицировать процесс консолидации, избегать введения больших количеств добавок как при вакуумном спекании и получать прозрачный керамический материал в одну стадию без использования дополнительных обработок компакта.

Обычно при горячем прессовании керамик оксидов РЗЭ используются спекающие добавки, например фторида лития, в количестве 0.3 – 2 масс.%.

При температуре спекания добавка LiF на границах зёрен спекаемого компакта образует жидкую фазу, что способствует более интенсивному протеканию процесса уплотнения.

В случае керамики оксида иттрия Y_2O_3 [51] с добавкой фторида лития LiF могут образовываться включения, способствующие оптическому рассеянию, обусловленые захватом LiF, который не был удален во время спекания, а также соединениями, которые были получены из-за примесей в исходном керамическом порошке. Так же и для оксида скандия Sc_2O_3 при недостатке LiF углеродные примеси могут приводить к окрашиванию керамики в серый цвет. Поэтому важно правильно подобрать количество спекаемой добавки.

В [51] описывается процесс изготовления керамик Y_2O_3 и Sc_2O_3 с использованием в качестве спекающей добавки LiF. Оксид иттрия Y_2O_3 или оксид скандия Sc_2O_3 механически смешивали с LiF, а затем спекали путем горячего прессования при 1650 °C. Выдерживание проводили в течении 2-6 часов. Прозрачные керамические материалы Yb:Y_2O_3 и Yb:Sc_2O_3, полученные в соответствии с этим способом, демонстрируют потери на рассеяние и поглощение менее 0,2 мкм/см на участке, составляющем более 95% от первоначальной плотной формы в диапазоне длин волн от 0,6 до 6,0 мкм.

Достоинством метода горячего прессования является снижение температуры и сокращение времени спекания, поскольку процессы нагрева и нагружения совмещаются.

Недостатком метода является меньшая по сравнению со свободным спеканием производительность процесса, а также возможность загрязнения керамики материалов пресс-формы.

Плазменно-искровое спекание

Плазменно-искровое спекание (spark plasma sintering, SPS) является относительно новой технологией изготовления прозрачной керамики под

давлением, и, по сути, является модификацией метода горячего прессования. Преимуществом SPS спекания по сравнению с вакуумным спеканием является высокая скорость изготовления образцов керамики, одностадийность процесса прессования и спекания образца. Принцип SPS заключается в совместном воздействии на порошковый материал импульсного постоянного тока и механического давления. Плазменно-искровое спекание порошкового материала осуществляется в токопроводящей графитовой пресс-форме.

Авторами [102] была получена прозрачная керамика Sc_2O_3, Y_2O_3 и Lu_2O_3 методом SPS. Размер зерен керамики Sc_2O_3, Y_2O_3 и Lu_2O_3 составил 1-3 мкм, 1-2 мкм, 10-30 мкм, соответственно. Светопропускание образцов 10-40% на длине волны соответствовало 500 нм. Наибольшее светопропускание (40%) показал образец оксида скандия Sc_2O_3, но по сравнению с монокристаллическими аналогами 80% [103] светопропускание данных образцов существенно меньше.

Достоинством метода является высокая экономичность и возможность получения керамики с малым размером зерна за счет минимального времени спекания. Однако литературных данных о получении методом плазменно-искрового спекания лазерных образцов Sc_2O_3 оксида скандия найдено не было.

На основании литературного обзора можно сделать ряд выводов. К порошкам, используемым для получения лазерной керамики на основе оксида скандия, предъявляется ряд требований как по морфологии, так и по степени чистоты.

Для спекания керамики по оптическим свойствам отвечающей лазерным материалам, необходимо использовать слабоагломерированные, субмикронные порошки высокой степени чистоты.

Метод и условия получения порошков оксида скандия должны обеспечить требуемую дисперсность, степень чистоты продукта, а также

иметь высокую производительность. Для синтеза нанопорошков Sc_2O_3 разработаны такие подходы как золь-гель метод, твердофазный синтез, пиролиз сульфатных солей скандия, осаждение из растворов, а также самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Наиболее перспективным подходом к получению порошков Sc_2O_3 должного качества представляется метод самораспространяющегося высоотемпературного синтеза с применением смесей нитрат скандия – ацетат скандия, нитрат скандия – ацетилацетонат скандия, нитрат скандия – глицин.

Консолидация керамики на основе оксида скандия требует использования спекающих добавок, таких как оксид иттрия при вакуумном спекании или фторид лития при горячем прессовании.

Тем не менее, в доступных источниках практически отсутствуют сведения о влиянии типа горючего и функциональных добавок на условия протекания, кристаллическую структуру и морфологические свойства СВС-порошков оксида скандия, а также возможности их применения для спекания оптической керамики.

Глава 2. Разработка методики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) нанопорошков оксида скандия с использованием различных видов горючего

На первом этапе разработки методики был проведен термодинамический анализ условий СВС нанопорошков оксида скандия из прекурсоров разного состава. Выбраны составы реакционных систем для синтеза нанопорошков оксида скандия. На втором этапе была проведена оценка чистоты исходных материалов и их доработка до уровня требований к прозрачной керамике оксида скандия. На третьем этапе установлено влияние типа горючего на кристалическую структуру и дисперсность полученных порошков.

2.1. Термодинамический анализ условий СВС нанопорошков оксида скандия

2.1.1. Влияние состава реакционной смеси на адиабатическую температуру СВС оксида скандия

Как известно, основным фактором, влияющим на свойства порошка, получаемого методом СВС, является соотношение в исходной реакционной системе окислителя и горючего. С целью выбора оптимальных условий синтеза легированных порошков Sc_2O_3 целесообразно провести предварительное термодинамическое моделирование протекающих процессов. В связи с этим был выполнен термодинамический анализ реакционных систем нитрат скандия - ацетат скандия, нитрат скандия – ацетилацетонат скандия, нитрат скандия - глицин, применяемых для СВС Sc_2O_3.

При термодинамических расчётах использовалась методика, предложенная ранее для системы нитрат иттрия – ацетат иттрия [73].

В качестве расчётных параметров были выбраны адиабатическая температура, объём и количество вещества газообразных продуктов синтеза.

Именно эти параметры, по всей видимости, определяют свойства получаемых порошков.

Исходными данными для термодинамических расчетов являются состав и энтальпия образования реагентов. Данные об энтальпиях образования ацетатонитратов и ацетилацетонатонитратов скандия и лютеция в литературе отсутствуют, поэтому их расчет был проведен с применением модели валентных состояний атомов в химическом соединении (МВС).

Суть метода сводится к расчёту энтальпий образования соединений с использованием энергетических валентно-орбитальных характеристик её функциональных групп, а именно сродства к электрону и потенциала ионизации. Аналитическая формула расчёта $\Delta_f H°_{298}$ записывается следующим образом:

$$\Delta_f H°298 = \Sigma n_i H_i + \Sigma n_i \nu_i b_i (1-\delta_i) \quad (1)$$

$$\delta_i = (a-a_i)/b_i \quad (2)$$

$$a = (\Sigma n_i \nu_i a_i/b_i)/\Sigma n_i \nu_i/b_i \quad (3)$$

$$a_i=(I+A)/2 \qquad b_i=I-A, \quad (4)$$

где H_i - энтальпии образования функциональных групп, a_i и b_i- коэффициенты, выражающиеся через потенциал ионизации ***(I)*** и сродство к электрону ***(A)***. Для проверки применимости модели МВС и коррекции значений a_i и b_i был произведен расчёт энтальпий образования веществ, содержащих необходимые функциональные группы (Sc^{3+}, NO^{3-}, CH_3COO^- $C_5H_7O_2^-$, $NH_2CH_2COO^-$).

Состав прекурсора выражался варьируемым параметром, в качестве которого была выбрана доля нитрата металла (доля окислителя). Соответственно, исследуемые составы можно записать следующими формулами:

(x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(CH_3COO)_3$,

(x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(C_5H_7O_2)_3$,

(x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)(NH_2CH_2COOH).

Таблица 2. Результаты расчёта $\Delta_f H°_{298}$ соединений целевых функциональных групп

Соединение	$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль	Соединение	$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль
H_2O (ж)	-289.6(-286.0)	$Al(NO_3)_3$ $6H_2O$ (к)	-2862.7(-2850.1)
H_2O_2 (ж)	-187.5(-187.8)	$Al(NO_3)_3$ $9H_2O$ (к)	-3745.4(-3758.8)
HNO_3 (ж)	-174.3(-174.1)	$Sc(NO_3)_3$ (р-р)	-1231.4(-1234.3)
CH_3COOH (ж)	-417.5(-431.8)	ScF_3 (к)	-1652.7(-1648.9)
$(CH_3COOH)_2$ (ж)	-535.8(-535.1)	$ScCl_3$ $6H_2O$(к)	-2810.3(-2803.3)
AlF_3 (к)	-1515.3(-1510.4)	$Sc(OH)_3$ (р-р)	-1305.0(-1304.6)
$Al(C_5H_7O_2)_3$(к)	-1789.0(-1789.0)	$Sc(CH_3COO)_3$ (р-р)	-2065.7(-2071.4)
$AlCl_3$ $6H_2O$ (к)	-2636.7(-2645.5)	$Y(OH)_3$ (к)	-1417.3(-1430.0)
$Al(OH)_3$ (к)	-1292.4(-1276.1)	$Y(OH)_2Cl$ (к)	-1236.2(-1240.1)
$Al(CH_3COO)_3$ (к)	-1900.2(-1890.7)	YCl_3 $6H_2O$ (к)	-2898.9(-2892.8)
$Lu(OH)_3$(к)	-1405.5(-1387.4)	LuF_3(к)	-1659.4(-1700.8)
$LuCl_3$ $6H_2O$ (к)	-2848.0(-2837.0)	$Lu(NO_3)_3$ $4H_2O$ (к)	-2413.0(-2431.0)
$Lu(NO_3)_3$ $5H_2O$ (к)	-2711.0(-2738.0)	$Lu(CH_3COO)_3$ (р-р)	-2066.0(-2125.0)

*В скобках указано справочное значение стандартной энтальпии образования вещества

Расчёты адиабатической температуры СВС и термодинамически обусловленного состава продуктов выполнялись с использованием банка данных и программного обеспечения ИВТАНТЕРМО 3.0 [74] с использованием найденных стандартных энтальпий образования. В таблице 2 приведены результаты расчёта стандартных энтальпий образования ряда соединений, содержащих целевые функциональные группы в сравнении с известными из литературы данными. Расхождения со справочными данными

составили менее трех процентов, что подтверждает применимость метода для расчета энтальпий образования прекурсоров СВС.

В таблице 3 приведены результаты расчёта стандартных энтальпий образования ацетатонитратов скандия, ацетилацетонатонитрата скандия и смеси нитрат скандия – глицин, соответственно.

Таблица 3. Результаты расчёта $\Delta_f H°_{298}$ прекурсоров AcO-(x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(CH_3COO)_3$, Acac-(x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(C_5H_7O_2)_3$ и Gly-x$Sc(NO_3)_3$-(1-x)(NH_2CH_2COOH)

AcO		Acac		Gly	
x	$\Delta_f H°_{298}$ МВС кДж/моль	x	$\Delta_f H°_{298}$ МВС кДж/моль	x	$\Delta_f H°_{298}$ МВС кДж/моль
0.30	-1815.3	0.45	-1673.4	0.33	-2309
0.35	-1773.6	0.50	-1633.4	0.37	-2148
0.40	-1731.9	0.55	-1593.3	0.40	-2040
0.45	-1690.2	0.60	-1553.2	0.45	-1879
0.50	-1648.5	0.65	-1513.1	0.48	-1825
0.55	-1606.8	0.70	-1472.9	0.50	-1771
0.60	-1565.0	0.75	-1432.8	0.53	-1718
0.65	-1523.3	0.80	-1392.6	0.63	-1557
0.70	-1481.6	0.85	-1352.3	0.67	-1503
0.75	-1440.0	0.90	-1312.1	0.71	-1449

На основании найденных значений энтальпий была рассчитана адиабатическая температура и термодинамически обусловленный состав продуктов СВС для разных прекурсоров.

На рис. 3 представлены результаты расчёта T_{ad} для систем нитрат скандия – ацетат скандия (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(CH_3COO)_3$, нитрат скандия - ацетилацетонат скандия (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(C_5H_7O_2)_3$, нитрат скандия - глицин (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)(NH_2CH_2COOH)..

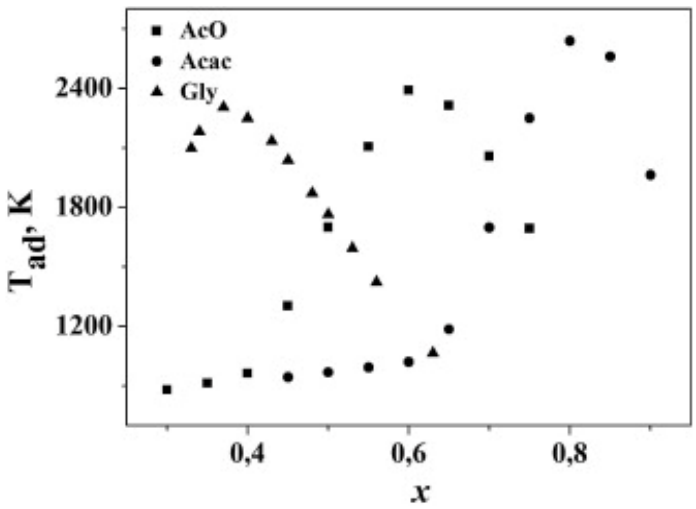


Рис. 3. Результаты расчёта адиабатической температуры реакций в системах нитрат скандия - ацетат скандия (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(CH_3COO)_3$, нитрат скандия - ацетилацетонат скандия (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(C_5H_7O_2)_3$, нитрат скандия - глицин (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)(NH_2CH_2COOH)

При использовании в качестве прекурсора ацетата скандия максимум значений адиабатической температуры лежит в области составов $\boldsymbol{x} \approx 0.6$, где реагенты полностью превращаются в соответствующий оксид, углекислый газ, воду и азот, являющиеся термодинамически выгодными продуктами. Соответствующее уравнение химической реакции можно записать в виде:

$$16Sc(NO_3)_3+10Sc(CH_3COO)_3 \rightarrow 13Sc_2O_3 + 60CO_2 + 45H_2O+ 24N_2 \qquad (1)$$

При отклонении от стехиометрического состава происходит уменьшение адиабатической температуры ввиду снижения теплового эффекта реакции. Условия расчётов не предполагают участие в реакциях кислорода воздуха, так как при СВС выделяется значительное количество газообразных продуктов, которые препятствуют диффузии кислорода в зону реакции. В противном случае, температура СВС должна монотонно возрастать при увеличении доли горючего в системе, что не подтверждается экспериментально.

При использовании в качестве прекурсора ацетилацетоната скандия максимум значений температуры смещается в область составов $\boldsymbol{x} = 0.775$, что, очевидно, обусловлено большим количеством атомов углерода в

формульной единице, обеспечивающих процесс горения. В системе нитрат скандия – глицин, напротив, максимальная T_{ad} находится при меньшей доле окислителя ~ 0.35, что связано с существенно меньшим количеством атомов углерода.

Для этих прекурсоров уравнения реакций СВС можно записать как:

$$48Sc(NO_3)_3 + 10Sc(C_5H_8O_2)_3 \rightarrow 29Sc_2O_3 + 150CO_2 + 105H_2O + 72N_2 \quad (2)$$

$$6Sc(NO_3)_3 + 10NH_2CH_2COOH \rightarrow 3Sc_2O_3 + 20CO_2 + 25H_2O + 14N_2 \quad (3)$$

Из вида зависимостей можно сделать вывод о том, что запаса энергии химических связей ацетатонитратных прекурсоров достаточно для реализации СВС в интервале составов от x = 0.55 до x = 0.7. При использовании ацетилацетона и глицина (см. рис. 3) целесообразно использовать область составов «x» от 0.7 до 0.9 для прекурсора $(x)Sc(NO_3)_3$-$(1-x)Sc(C_5H_7O_2)_3$ и от 0.3 до 0.5 для $(x)Sc(NO_3)_3$-$(1-x)(NH_2CH_2COOH)$.

2.1.2. Термодинамически обусловленный состав продуктов СВС оксида скандия из прекурсоров разного состава

Параметрами процесса СВС, определяющими свойства порошков, кроме температуры, являются суммарный объём и количество вещества газообразных продуктов реакции, а также присутствие в получаемом оксиде полупродуктов сгорания (соединения углерода и азота). При этом, все параметры взаимосвязаны. Так, объём продуктов СВС, по сути, определяется температурой и количеством вещества.

На рис. 4 приведены результаты расчёта суммарного объёма (V_g) и количества вещества (n) газообразных продуктов реакций в различных прекурсорах. Для ацетатного и ацетилацетонатного прекурсоров $(x)Sc(NO_3)_3$-$(1-x)Sc(CH_3COO)_3$ и $(x)Sc(NO_3)_3$-$(1-x)Sc(C_5H_7O_2)_3$ максимум количества молей в рассчитанном интервале лежит в области избытка горючего (рис. 4 а и б), в то время как для глицинатного прекурсора $(x)Sc(NO_3)_3$-$(1-x)(NH_2CH_2COOH)$ (рис. 4в) наблюдается обратная картина.

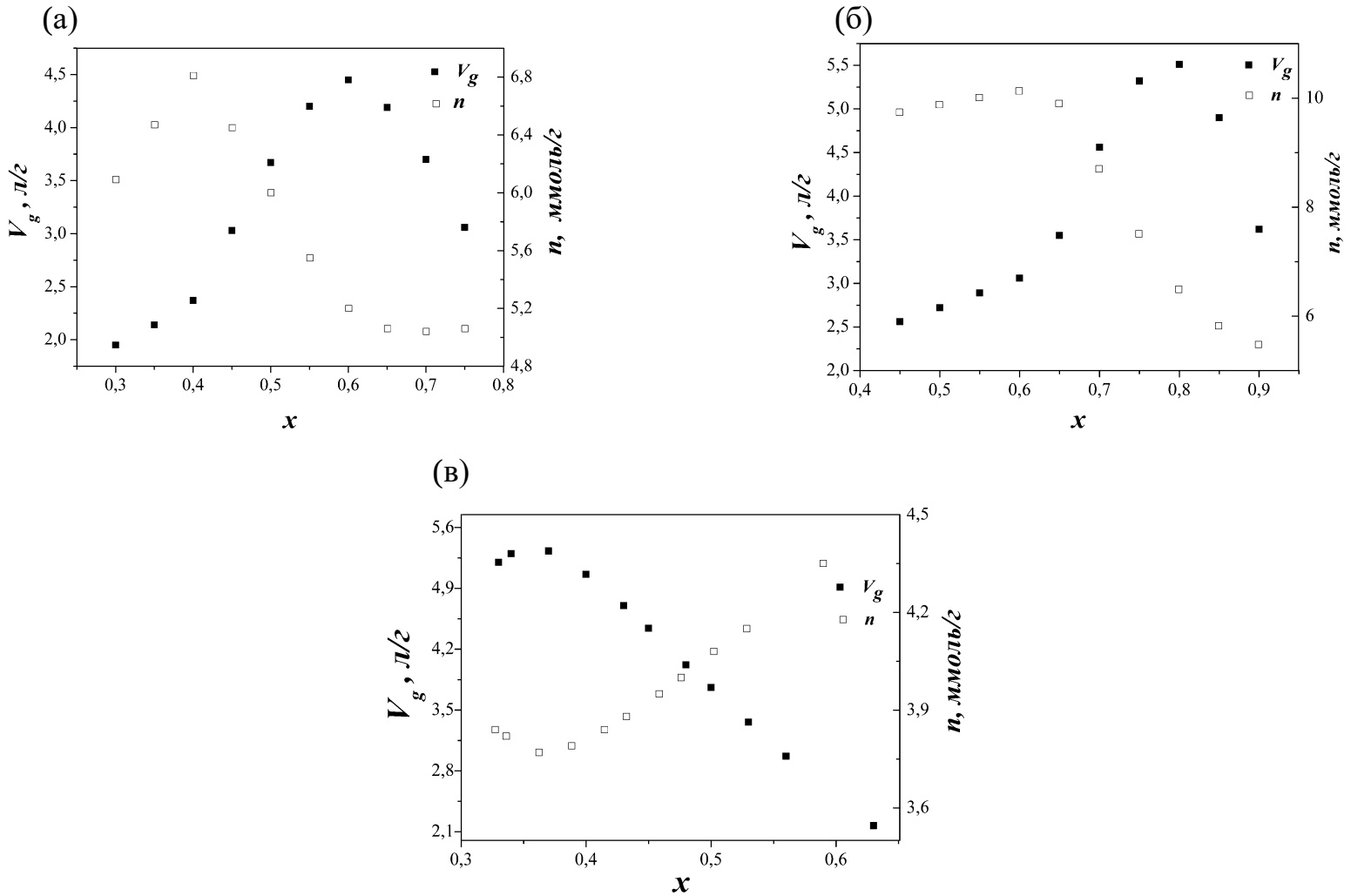


Рис. 4. Рассчитанный объём (V_g) и количество вещества (n) газообразных продуктов реакций СВС при использовании: а) нитрат скандия - ацетат скандия (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(CH_3COO)_3$, б) нитрат скандия - ацетилацетонат скандия (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)$Sc(C_5H_7O_2)_3$, в) нитрат скандия - глицин (x)$Sc(NO_3)_3$-(1-x)NH_2CH_2COOH

Объём продуктов в большей степени зависит от температуры и во всех рассматриваемых системах соответствует стехиометрическому составу окислителя и горючего.

Как упоминалось ранее, при стехиометрическом соотношении окислителя и горючего продуктами реакций СВС являются оксид скандия и газообразные CO_2, H_2O и N_2.

При отклонении от стехиометрического состава в сторону увеличения содержания окислителя в продуктах реакции содержатся оксиды азота и кислород, а при избытке восстановителя образуются недоокисленные соединения углерода.

Поэтому в условиях недостатка окислителя существует вероятность загрязнения синтезируемого оксида скандия углеродсодержащими примесями [9], и, следовательно, использование таких прекурсоров для синтеза нанопорошков нежелательно.

Видно, что максимальный объём продуктов реакций СВС, также как и для ацетатного прекурсора, соответствует максимальной температуре. Тем не менее, для проведения СВС оптимальными будут условия при небольшом избытке окислителя, поскольку в этом случае минимальна вероятность загрязнения продукта углеродом, а менее высокие температуры синтеза позволят снизить агломерацию частиц.

Таким образом, на основании проведенного термодинамического исследования наилучшими характеристиками должны обладать порошки, полученные из прекурсоров $xSc(NO_3)_3$-$(1-x)Sc(CH_3COO)_3$ где $\boldsymbol{x}$ равен 0.65-0.7, $xSc(NO_3)_3$-$(1-x)Sc(C_5H_7O_2)_3$, где $\boldsymbol{x}$ равен 0.85 – 0.9 и $xSc(NO_3)_3$-$(1-x)NH_2CH_2COOH$, где $\boldsymbol{x}$ равен 0.4 – 0.5.

2.2. Используемые материалы и реактивы для СВС нанопорошков оксида скандия

В качестве исходных материалов были использованы коммерческий низкодисперсный оксид скандия Sc_2O_3 (99%, Оловозавод, Россия ТУ-4854-57), оксид иттербия Yb_2O_3 (99,99% Ланхит, Россия), оксид иттрия (99,999% Полирит, Россия), азотная кислота HNO_3 (ОСЧ 27-4, Химреактив, Россия), глицин NH_2CH_2COOH (99,9%, Химреактив, Россия), фторид лития LiF (Ч, Химреактив, Россия), уксусная кислота (ХЧ Ледяная, Химреактив, Россия), муравьиная кислота (ХЧ, Химреактив, Россия), карбонат аммония (Ч, Химреактив, Россия), изопропиловый спирт (ОСЧ 18-5, Вектон, Россия), ацетилацетон (ХЧ, Химреактив, Россия). Определение широкого круга примесей в перечисленных химических веществах проводили методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) в лаборатории аналитической химии высокочистых веществ ИХВВ РАН в соответствии с рекомендациями [132].

Глицин очищали двукратной перекристаллизацией из раствора в бидистиллированной воде, дополнительно очищенной перегонкой без кипения. В стакан вместимостью 200 мл переносили навеску 57,5 г глицина и добавляли 100 г бидистиллированной воды. Затем стакан ставили на плитку и выдерживали при температуре 75 °С до полного растворения в течение 30 минут. Далее фильтровали горячий раствор от механических примесей и охлаждали раствор до выпадения кристаллов глицина.

Для лучшего диспергирования кристаллов глицин дополнительно подвергали ультразвуковой обработке, а затем кристаллы фильтровали и промывали изопропиловым спиртом. После высушивания на воздухе процедуру перекристаллизации повторяли вновь. Выход продукта составлял 70%.

Результаты определения содержания примесей в глицине до и после очистки приведены в таблице 2. Видно, что в результате очистки

существенно снижается содержание таких примесей как железо, кальций, магний и др.

Таблица 4. Содержание примесей металлов в глицине (до и после перекристаллизации)

Примесь	Массовая доля примесей, % масс.	
	Глицин	
	До очистки	После очистки
Al	<2,0E-05	<2,0E-05
Ba	<5,0E-07	<5,0E-07
Ca	1,2E-04	7,0E-05
Co	<5,0E-06	<5,0E-06
Cr	2,0E-05	1,5E-05
Cu	3,0E-06	<5,0E-07
Fe	3,5E-04	1,9E-05
K	1,0E-05	<5,0E-06
Mg	6,5E-05	1,8E-05
Mn	1,4E-05	3,5E-06
Na	1,3E-05	3,0E-06
Pb	<1,0E-05	<1,0E-05
Si	<1,0E-05	<1,0E-05
Sr	1,0E-06	<3,0E-08

Относительная погрешность результатов определений не выходила за рамки ±0,2 (P = 0.95). Предел обнаружения оценивали по 3σ-критерию.

Муравьиная кислота не подвергалась дополнительной очистке. Для очистки от примесей распространённых элементов (таких как Fe, Al, Ca и др.) азотная и уксусная кислоты были подвергнуты перегонке без кипения. Данный метод является стандартным и позволяет значительно повысить чистоту кислот [72].

Результаты определения содержания примесей в кислотах до и после очистки приведены в таблице 5. Муравьиная кислота и очищенные кислоты соответствуют требованиям, предъявляемым к реагентам для получения

лазерной керамики на основе оксида скандия. Суммарное содержание примесей находится на уровне 10^{-4}-10^{-7}% масс.

Таблица 5. Содержание примесей металлов в уксусной и азотной кислотах до и после перегонки без кипения

Примесь	Концентрация примесей, % масс.				
	Азотная кислота		Уксусная кислота		Муравьиная кислота
	До перегонки	После перегонки	До перегонки	После перегонки	Исходная
Al	<2,0E-05	<2,0E-05	8,0E-05	5,0E-05	<2,0E-05
Ba	<3,0E-06	<3,0E-06	<1,0E-06	<1,0E-06	<2,0E-07
Ca	1,8E-04	<1,0E-06	5,0E-05	7,0E-06	1,6E-04
Co	<6,0E-06	<6,0E-06	<3,0E-06	<3,0E-06	<2,0E-06
Cr	2,0E-06	<1,0E-06	<6,0E-07	<6,0E-07	3,0E-06
Cu	<3,0E-06	<3,0E-06	5,0E-06	2,0E-06	1,0E-05
Fe	2,3E-05	<1,0E-05	3,2E-04	<2,0E-06	1,3E-04
K	<3,0E-06	<3,0E-06	<3,0E-06	<3,0E-06	2,0E-05
Mg	2,7E-05	<1,0E-05	2,0E-05	<4,0E-07	5,0E-05
Mn	1,0E-06	4,0E-07	<4,0E-06	<4,0E-06	1,5E-04
Na	<1,0E-06	<1,0E-06	<1,0E-06	<1,0E-06	2,6E-04
Pb	<5,0E-06	<5,0E-06	<6,0E-06	<6,0E-06	<4,0E-06
Si	<1,0E-05	<1,0E-05	<1,0E-05	<1,0E-05	<1,0E-05
Sr	<1,0E-06	<1,0E-06	<1,0E-06	<1,0E-06	6,0E-07

Относительная погрешность результатов определений не выходила за рамки ±0,2 (P = 0.95). Предел обнаружения оценивали по 3σ-критерию.

Данные по содержанию примесей в исходном порошке оксида скандия (Sc_2O_3) приведены в таблице 6. Видно, что оксид скандия, содержащий значительные количества Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Na, S, Si, требует дополнительной очистки.

В [92] описана методика очистки оксида скандия методом дробного осаждения гидроксида и формиата скандия до уровня содержания примесей – оксидов Ti, Fe, Mn, Al, Mg, Ca, P, Si, Yb не более $4 \cdot 10^{-3}$ % масс.

На основании данного подхода была разработана схожая методика, включающая перерастворение гидроксида скандия в азотной кислоте. Схема очистки оксида скандия представлена на рис. 6.

На первом этапе исходный порошок Sc_2O_3 растворяли в азотной кислоте в автоклаве при давлении 1,5 МПа и температуре 170 °С для получения прозрачного раствора нитрата скандия.

После этого проводили осаждение гидроксида скандия (условно $Sc(OH)_3$) разбавленным раствором аммиака концентрацией 3 масс.%. Осадок отделяли на центрифуге ОПН 8 при 5000 об/мин в течение 5 мин, и раствор над осадком сливали. На этом этапе, в соответствии с данными о растворимости гидроксидов металлов, должно происходить отделение всех щелочных и щелочноземельных элементов. Далее осадок делили на две равные части. К первой (Рис. 5 линия А) добавляли избыток муравьиной кислоты для «репульпирования» осадка, как это было сделано в [92]. При этом наблюдалось растворение осадка гидроксида скандия и выпадение формиата скандия. Вторую часть (Рис. 5 линия Б) заново растворяли в азотной кислоте, и к полученному раствору приливали муравьиную кислоту. По всей видимости, при этом происходило инициирование окислительно-восстановительной реакции между нитрат-ионами и формиатными группами, схожей с реакциями СВС-синтеза.

Выделение оксида азота (IV) наблюдалось визуально. В результате происходило увеличение pH раствора ввиду расходования азотной кислоты в процессе реакции, и формировался осадок формиата скандия.

Как и ожидалось, при осаждении гидроксида скандия (№2) происходит значительное снижение содержания примесей натрия, калия, бария. Также заметно уменьшается содержание ряда примесей редкоземельных элементов, церия, самария, иттербия. В то же время, содержание кремния, железа, кальция и некоторых других примесей остается на том же уровне, а примесь лютеция накапливается в осажденном гидроксиде.

Репульпирование гидроксида скандия муравьиной кислотой (получение осадка №3) приводит к заметному увеличению степени чистоты, что особенно хорошо видно на примере примесей редкоземельных элементов. Содержание остальных металлов также находится на приемлемом уровне, однако доли Na и Fe достаточно высоки.

При проведении «перерастворения» гидроксида скандия в азотной кислоте и осаждении формиата скандия в результате восстановления нитрата скандия ($Sc(HCOO)_3$ содержание примесей железа и натрия, а также некоторых РЗЭ удается понизить примерно в 2-10 раз (№4).

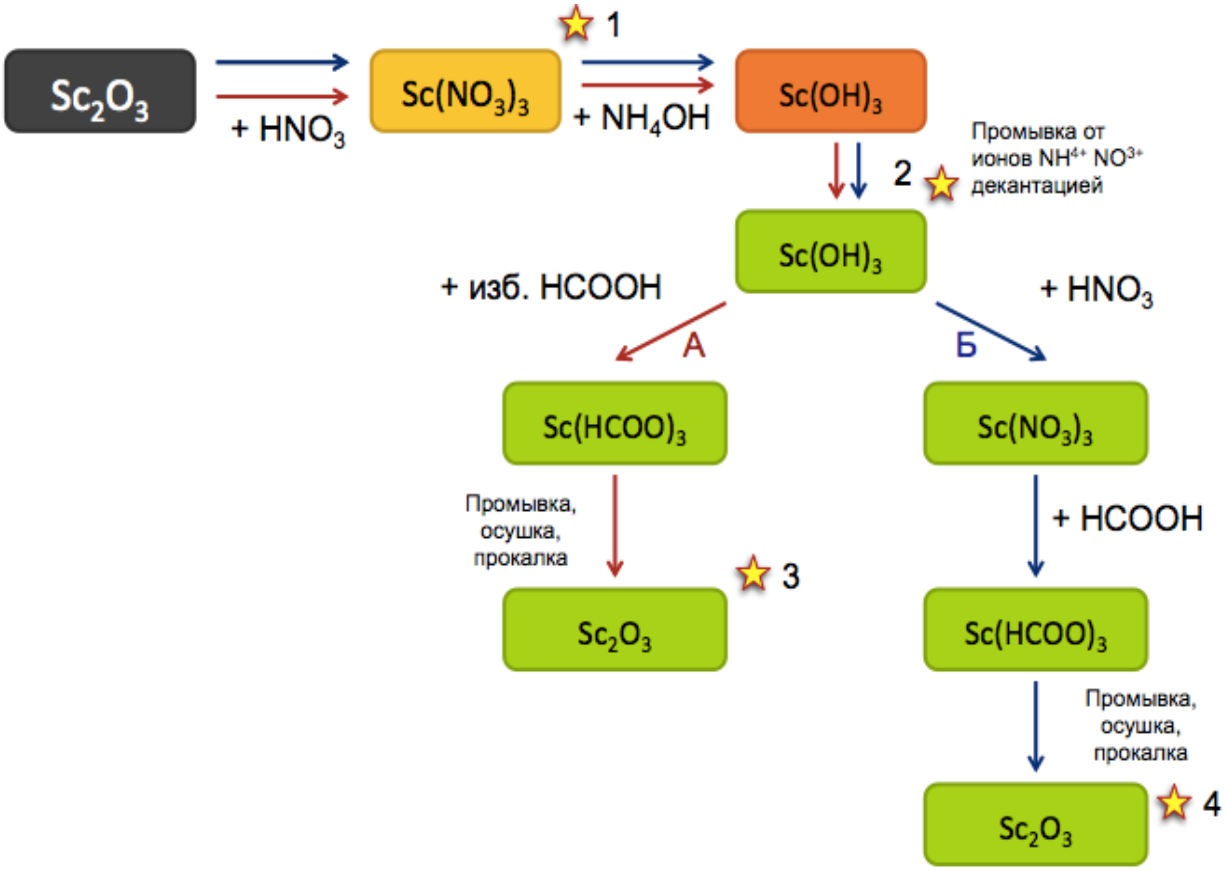


Рис. 5. Схема очистки оксида скандия дробным осаждением

Данные по примесному составу соединений скандия, соответствующие отдельным этапам очистки (рис. 5), приведены в табл. 6 - 7.

Таблица 6. Примесный состав соединений скандия при очистке дробной кристаллизацией

Примесь	р-р №1, % масс	р-р №2, % масс	№3, % масс	№4, % масс
Al	2,0E-03	5,3E-04	8,0E-05	<2,0E-05
Ag	<2,0E-07	<2,0E-07	<2,0E-07	<2,0E-07
As	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04
Au	<5,0E-05	<5,0E-05	<5,0E-05	<5,0E-05
Ba	1,2E-03	2,0E-04	<1,0E-05	<1,0E-05
Be	<3,0E-06	<3,0E-06	<3,0E-06	<3,0E-06
Bi	<3,0E-06	<3,0E-06	<3,0E-06	<3,0E-06
Ca	7,7E-03	4,7E-03	3,7E-04	8,0E-05
Co	<1,0E-05	<1,0E-05	<1,0E-05	<1,0E-05
Cr	6,7E-05	3,6E-05	2,8E-05	1,2E-05
Cu	3,2E-04	1,3E-04	5,0E-05	2,0E-05
Fe	1,7E-03	1,1E-03	2,6E-03	1,6E-04
Ge	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04
In	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04
K	18,0E-02	3,0E-02	1,7E-03	1,2E-04
Li	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04
Mg	1,4E-03	2,0E-04	6,8E-05	2,2E-05
Mn	1,6E-03	6,7E-04	4,6E-05	1,2E-05
Mo	<3,0E-05	<3,0E-05	<3,0E-05	<3,0E-05
Na	5,6E-02	1,2E-02	5,4E-03	2,3E-03
Nb	<3,0E-04	<3,0E-04	<3,0E-04	<3,0E-04
Ni	2,3E-04	9,1E-05	1,7E-05	0,7E-05
P	<1,0E-05	<1,0E-05	<1,0E-05	<1,0E-05
Pb	6,5E-03	3,8E-03	<7,0E-04	<7,0E-04
S	7,4E-03	6,0E-03	<2,0E-03	<2,0E-03
Sb	<2,0E-04	<2,0E-04	<2,0E-04	<2,0E-04
Se	<3,0E-04	<3,0E-04	<3,0E-04	<3,0E-04
Si	5,3E-03	4,0E-03	<3,0E-05	<3,0E-05
Sr	5,2E-05	7,0E-06	<2,0E-06	<2,0E-06
Ta	<3,0E-04	<3,0E-04	<3,0E-04	<3,0E-04
Te	<3,0E-04	<3,0E-04	<3,0E-04	<3,0E-04
Ti	<9,0E-06	<9,0E-06	<9,0E-06	<9,0E-06
V	<6,0E-05	<6,0E-05	<6,0E-05	<6,0E-05
W	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04
Zn	3,8E-04	1,9E-04	4,0E-05	1,2E-05

р-р №1 - $Sc(NO_3)_3$, р-р №2 - $Sc(OH)_3$, №3 - Sc_2O_3 -, №4 - Sc_2O_3. Относительная погрешность результатов определений не выходила за рамки ±0,2 (P = 0.95). Предел обнаружения оценивали по 3σ-критерию.

Таблица 7. Примесный состав соединений скандия при очистке дробной кристаллизацией. Редкоземельные элементы

Примесь	р-р №1, % масс	р-р №2, % масс	№3, % масс	№4, % масс
Y	7,4E-03	2,3E-03	1,4E-04	6,7E-05
La	1,4E-03	7,2E-04	1,8E-05	2,0E-06
Ce	2,4E-03	6,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04
Dy	1,2E-03	3,6E-04	<3,0E-05	<3,0E-05
Er	2,4E-04	1,2E-04	<3,0E-05	<3,0E-05
Eu	9,6E-05	6,0E-05	6,0E-05	3,0E-05
Lu	3,6E-04	1,9E-03	2,4E-05	1,2E-05
Nd	2,4E-03	1,2E-03	<1,0E-04	<1,0E-04
Pr	2,4E-04	2,4E-04	<1,0E-04	<1,0E-04
Pm	2,4E-04	2,4E-04	<1,0E-04	<1,0E-04
Sm	2,6E-03	1,4E-03	<1,0E-04	<1,0E-04
Tm	2,6E-04	1,3E-04	<5,0E-05	<5,0E-05
Yb	2,3E-03	1,2E-03	2,4E-05	<3,0E-05
Gd	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04
Ho	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04
Tb	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04	<1,0E-04

р-р №1 - $Sc(NO_3)_3$, р-р №2 - $Sc(OH)_3$, №3 - Sc_2O_3 -, №4 - Sc_2O_3. Относительная погрешность результатов определений не выходила за рамки ±0,2 (P = 0.95). Предел обнаружения оценивали по 3σ-критерию.

Результаты химического анализа в [92] показали, что сумма примесей – оксидов Ti, Fe, Mn, Al, Mg, Ca, P, Si, Yb – для всех изученных образцов оксида скандия не превышает 0,004%. В результате разработки методики дополнительной очистки исходного оксида скандия методом дробного осаждения гидроксида и формиата скандия достигнут уровень чистоты исходного оксида скандия по тем же примесям 0,002% (99,998), что соответствует требованиям, предъявляемым к лазерной керамике оксидов РЗЭ.

Подготовка остальных реактивов была проведена по стандартным методикам, описанным в работе [68].

2.3. Синтез прекурсоров СВС нанопорошков оксида скандия

Для синтеза ацетатного прекурсора сначала была предпринята попытка прямого растворения оксида скандия в смеси азотной и уксусной кислот, как ранее для получения ацетатонитратов иттрия [75]. Однако данная методика оказалась неэффективной из-за того, что ацетат скандия необратимо гидролизуется [136] и не может быть получен растворением оксида скандия в уксусной кислоте.

Поэтому изначально был приготовлен раствор нитрата скандия. Для этого на аналитических весах (MettlerToledo) взвешивали 10 г оксида скандия Sc_2O_3 с точностью до 0,0001 г и помещали в колбу из кварцевого стекла. Далее последовательно добавляли 100 мл дистиллированной воды, концентрированную азотную кислоту HNO_3 в стехиометрическом количестве (V = 27,17 мл) и нагревали до полного растворения в автоклаве при давлении 1,5 МПа и температуре 170°С. Полученный нитрат скандия $Sc(NO_3)_3$ осаждали карбонатом аммония NH_4HCO_3 в соотношении 1:3 по молям до получения осадка карбоната скандия. После этого отмывали осадок от ионов NH^{4+} и NO_3^-декантацией. Для этого центрифугировали осадок при 3000 об/мин в течении 5 минут. Раствор отделяли от осадка, далее повторно добавляли 50 мл бидистиллированной воды, диспергировали в ультразвуковой ванне в течении 5 минут. Операцию повторяли 3 раза.

Ввиду возможной гидратации осадка карбоната скандия, для определения содержания оксида скандия Sc_2O_3 проводили отжиг в печи 0,5 г осадка в корундовом тигле при температуре 1100 °С в течение часа. Выход продукта составил 50%.

К осадку карбоната скандия $Sc_2(CO_3)_3$ добавляли концентрированную азотную кислоту HNO_3 и уксусную кислоту CH_3COOH в соотношении 2:1. Раствор выпаривали при температуре ~ 110°С для минимизации потерь оксида скандия при инициации реакции СВС. В результате чего наиболее вероятными продуктами являются ацетатонитратные комплексы скандия, как

это было показано для оксида иттрия ранее [68]. На рис. 6 представлена схема синтеза ацетатного прекурсора СВС оксида скандия.

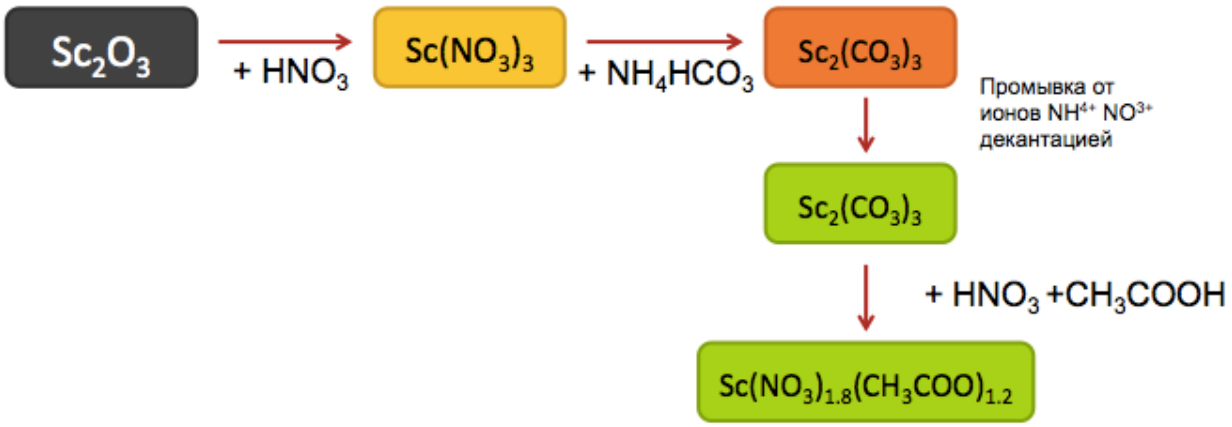


Рис. 6. Схема синтеза ацетатного прекурсора СВС оксида скандия

Синтез ацетилацетоната скандия проводили по методике аналогичной получению других ацетилацетонатов металлов 3 группы, в частности алюминия [94]. Раствор ацетилацетона $CH_3COCH_2COCH_3$ в изопропиловом спирте добавляли к водному раствору нитрата скандия $Sc(NO_3)_3$ в молярном соотношении 1:3,5 в присутствии водного раствора аммиака (до pH = 8). Вторичные электролиты (ионы NH_4^+ и NO_3^-) удаляли путем промывки осадка водой. Сушку проводили при температуре 80 – 100 °С в течение 2 ч в вакуумном сушильном шкафу. После удаления растворителя получали ацетилацетонат скандия в виде желтой кристаллической массы.

Для определения содержания оксида скандия Sc_2O_3 в полученных кристаллах проводили отжиг в печи 0,5 г в корундовом тигле при температуре 1100 °С в течение часа. Выход продукта составлял 40 – 50%.

Полученный ацетилацетонат скандия растворяли в изопропиловом спирте и смешивали с предварительно выпаренным раствором нитрата скандия, так как ацетилацетонат скандия в воде не растворяется. Вероятнее всего при этом образуются комплексы ацетилацетонатонитрата скандия, так же как в случае с ацетилацетонатонитратами алюминия [90].

На рис. 7 представлена схема синтеза ацетилацетонатного прекурсора СВС оксида скандия.

Рис. 7. Схема синтеза ацетилацетонатного прекурсораСВС оксида скандия

Получение прекурсора из нитрата скандия и глицина заключалось в добавлении глицина к раствору нитрата скандия и выпаривании воды при температуре ~ 110 °С.

2.4. СВС нанопорошков оксида скандия из различных прекурсоров

На рис. 8 приведены стадии СВС оксида скандия из нитрата скандия и глицина. Синтез из ацетатных и ацетилацетонатных прекурсоров выглядит схожим образом.

Полученные образцы прекурсоров разделяли на порции ~ 5 г и в кварцевой колбе помещали в печь, предварительно нагретую до 700 °С. Размер навески определяли исходя из объема кварцевой колбы, в которой проводился синтез. В случае использования навески большего объема происходил выброс значительного количества продукта в связи с интенсивным газообразованием в процессе горения.

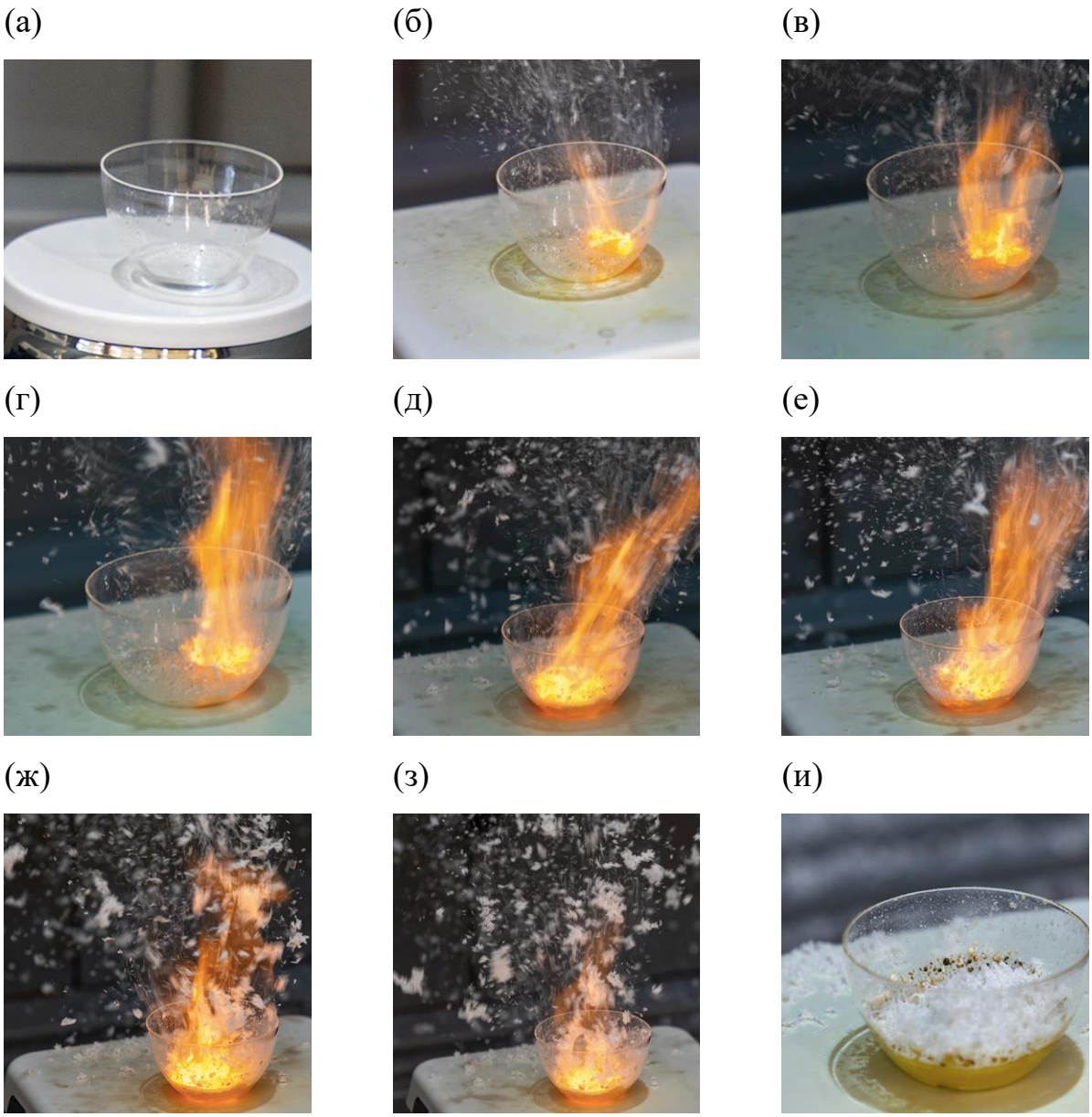


Рис. 8. Отдельные стадии СВС оксида скандия из нитрата скандия и глицина: (а) исходный раствор прекурсора, (б-з) горение прекурсора, (и) продукт синтеза.

При нагревании прекурсоров происходило инициирование сильно экзотермических окислительно-восстановительных реакций, протекающих с выделением большого количества газообразных продуктов. В результате этого образуется оксид скандия в виде объемной вспененной массы. Прочность пены определялась использованием различного вида горючего: ацетата скандия, ацетилацетона, глицина. Пена, полученная с использованием в виде горючего глицина, рассыпается при прикосновении. При использовании ацетата скандия или ацетилацетона пену можно держать в руке, но тем не менее она легко растирается в порошок. Стоит отметить, что при использовании ацетилацетоната скандия цвет продукта СВС серый, что свидетельствует о значительном загрязнении его углеродом, для удаления такого загрязнения и полного окисления органических продуктов реакций оксид скандия требуется выдержать в печи при температуре 750-800 °С в течении 30 минут.

2.5. Синхронный термоанализ условий протекания СВС порошков оксида скандия методом совместной термогравиметрии – дифференциальной сканирующей калориметрии

Следующим этапом работы было исследование процесса СВС нанопорошков Sc_2O_3 с целью определения условий инициирования и протекания процесса синтеза.

Большинство работ, посвященных СВС высокодисперсных оксидов металлов, носят прикладной характер. И наряду с подробным исследованием морфологических свойств синтезированных порошков наблюдается недостаточная проработка вопросов, касающихся протекающих процессов. Вместе с тем, механизм химических реакций превращения исходных соединений в соответствующий оксид определяет характеристики получаемого порошкового материала (морфологию, дисперсность, примесный состав и т.д.). И, соответственно, физико-химическое исследование процесса синтеза необходимо для установления общих

закономерностей получения высокодисперсных порошков оксидов РЗЭ, прогнозирования условий и свойств продукта в новых реакционных системах, оптимизации технологических параметров синтеза, как это сделано в работе [140].

Получение исходных компонентов и прекурсоров описано в главе 2.2. Термоанализ реакционных систем выполняли на синхронном термоанализаторе STANetzsch 409 PC*Luxx*. Прибор калибровался по температуре и энтальпии фазовых переходов с использованием рекомендованных стандартных образцов (In, Sn, $RbNO_3$, $KClO_4$, Ag_2SO_4). Измерения проводились в алюминиевых тиглях со скоростью нагревания 5 К/мин при скорости потока аргона 60 мл/мин.

Исследуемые образцы имели массу, не превышающую 10 мг. Для предотвращения уноса порошка выделяющимися газообразными продуктами тигли закрывались плотно прилегающей крышкой с небольшим отверстием в центре диаметром 0,5 мм.

2.5.1. Термодеструкция отдельных компонентов синтеза - нитрата, ацетилацетоната, ацетата скандия и глицина

Для интерпретации результатов термического анализа реакционных смесей предварительно были зарегистрированы ТГ/ДСК – кривые индивидуальных компонентов.

Результаты термоанализа гексагидрата нитрата скандия приведены на рис. 9а. В соответствии с данными [141] потеря около 30% массы гексагидрата нитрата скандия в интервале температур 34–180°С связана с процессами дегидратации и высокотемпературного гидролиза. Эндотермический эффект с максимумом при 50 °С связан с отщеплением сверхстехиометрической воды, а группу эффектов при температурах 118, 195 и 217 °С можно идентифицировать как результат высокотемпературного гидролиза с отщеплением азотной кислоты и воды. Эффект в области 263 °С, по данным [141], отражает элиминирование

азотной кислоты. В области температур 410–480 °С удаляются оставшиеся азотсодержащие летучие соединения, и далее масса пробы практически не изменяется, что свидетельствует о полном разложении нитрата скандия до оксида скандия [142]

$$Sc(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \rightarrow 1/2Sc_2O_3 + HNO_3 + 2NO_2 + ½O_2 + 5.5H_2O. \quad (13)$$

Два совмещенных эндотермических эффекта с максимумами при температурах 187 и 211 °С на ДСК-кривой ацетилацетоната скандия (рис. 9б) можно отнести к процессам плавления и возгонки. Подтверждением этого является убыль массы после 188 °С.

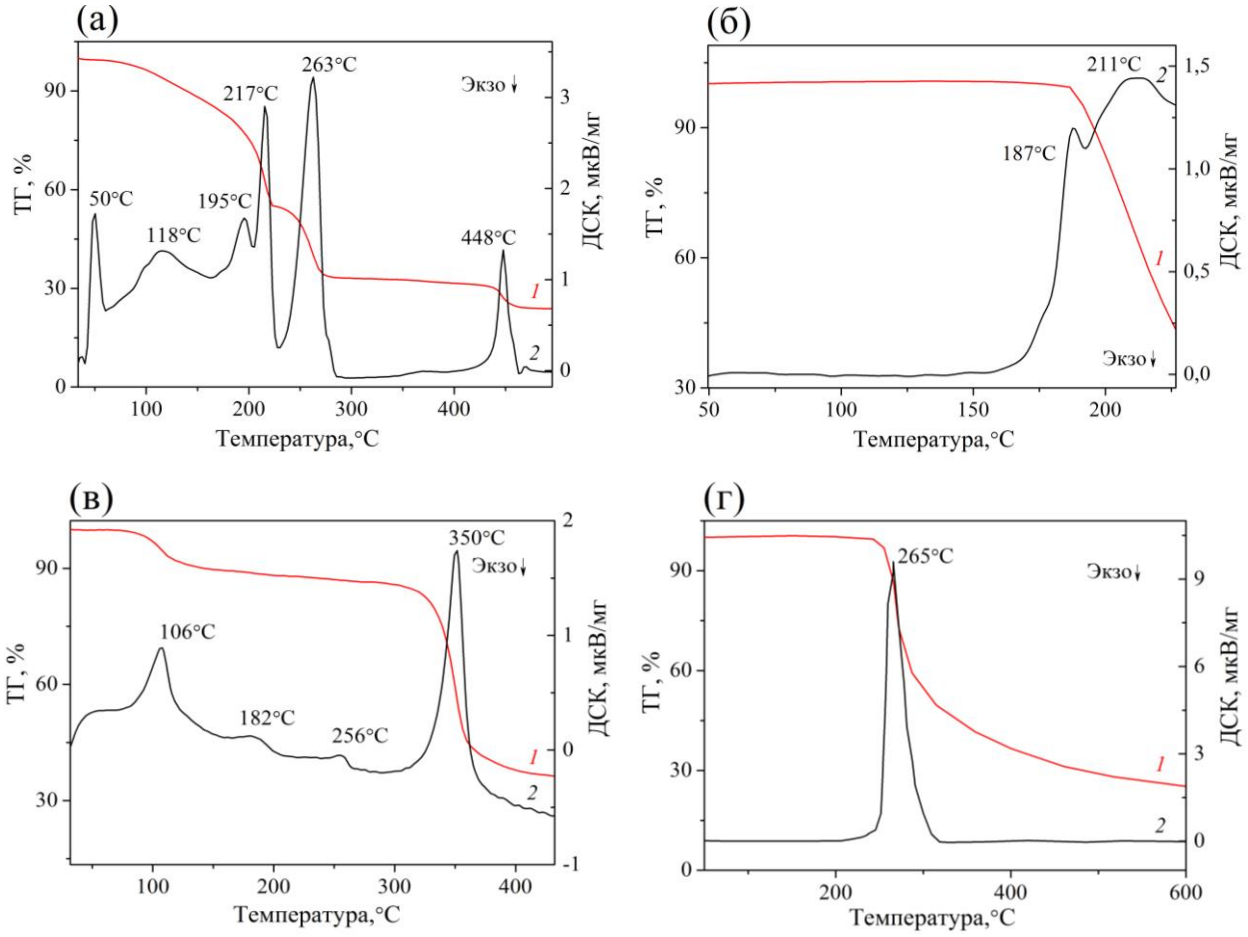


Рис. 9. ТГ- (*1*) и ДСК-кривые (*2*) термодеструкции гексагидрата нитрата скандия $Sc(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (а); ацетилацетоната скандия $Sc(C_2H_5O_2)_3$ (б); тетрагидрата ацетата скандия $Sc(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ (в) и глицина NH_2CH_2COOH (г)

Интерпретация ТГ/ДСК-кривых термического разложения ацетата

скандия (рис. 9в) при отсутствии литературных данных проведена по аналогии с термодеструкцией ацетата иттрия [140, 137]. Из ряда последовательных эндотермических эффектов с максимумами при 106, 182, 256 и 350 °С первые три отражают процесс дегидратации ацетата скандия (14), а четвертый пик можно связать с разложением на ацетон, оксокарбонат скандия и углекислый газ (15).

$$Sc(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O \rightarrow Sc(CH_3COO)_3 + 4H_2O, \quad (14)$$

$$2Sc(CH_3COO)_3 \rightarrow Sc_2O_2(CO_3) + 3CH_3C(O)CH_3 + 2CO_2 \quad (15)$$

Дальнейшая убыль массы при нагревании свидетельствует о том, что оксокарбонат разлагается на оксид скандия и углекислый газ.

$$Sc_2O_2(CO_3) \rightarrow Sc_2O_3 + CO_2 \quad (16)$$

ТГ/ДСК-кривые глицина (рис. 9г) и их интерпретация в соответствии с данными [138, 139] свидетельствуют о том, что с температуры 240 °С начинает протекать реакция поликонденсации (острый эндотермический пик) с интенсивным газовыделением аммиака, что приводит к резкой потере массы. На втором этапе разложения глицина, выше 300 °С, продолжающемуся процессу полимеризации сопутствует пиролиз с плавной потерей массы образца [138, 139].

2.5.2. Термодеструкция смесей нитрат скандия – горючее

Взаимодействие нитрата и ацетилацетоната скандия, представленное брутто-реакцией (17), проявляется в виде экзотермического эффекта с пиком при температуре 132 °С. (рис.10а)

$$48Sc(NO_3)_3 + 10Sc(C_5H_8O_2)_3 \rightarrow 29Sc_2O_3 + 150CO_2 + 105H_2O + 72N_2 \quad (17)$$

Из результатов ТГ/ДСК-анализа реагентов (рис. 9а и 9б) следует, что взаимодействие обусловлено разложением нитрата скандия с образованием азотной кислоты и ее последующей реакцией с ацетилацетонатными группами.

Взаимодействие нитрата и ацетата скандия (реакция (18)) в виде

подобного предыдущему экзотермического пика проявляется при существенно большей температуре 271 °С (рис. 10б)

$$16Sc(NO_3)_3+10Sc(CH_3COO)_3 \rightarrow 13Sc_2O_3 + 60CO_2 + 45H_2O + 24N_2 \quad (18)$$

На термогравиметрической кривой (рис. 10 в), соответствующей брутто-реакции нитрата скандия с глицином (19), после незначительного (~7%) снижения массы при температурах до 200 °С наблюдается резкое снижение массы на 75%, которому сопутствует интенсивный экзотермический эффект с максимумом при 230 °С

$$6Sc(NO_3)_3 + 10NH_2CH_2COOH \rightarrow 3Sc_2O_3 + 20CO_2 + 25H_2O + 14N_2 \quad (19)$$

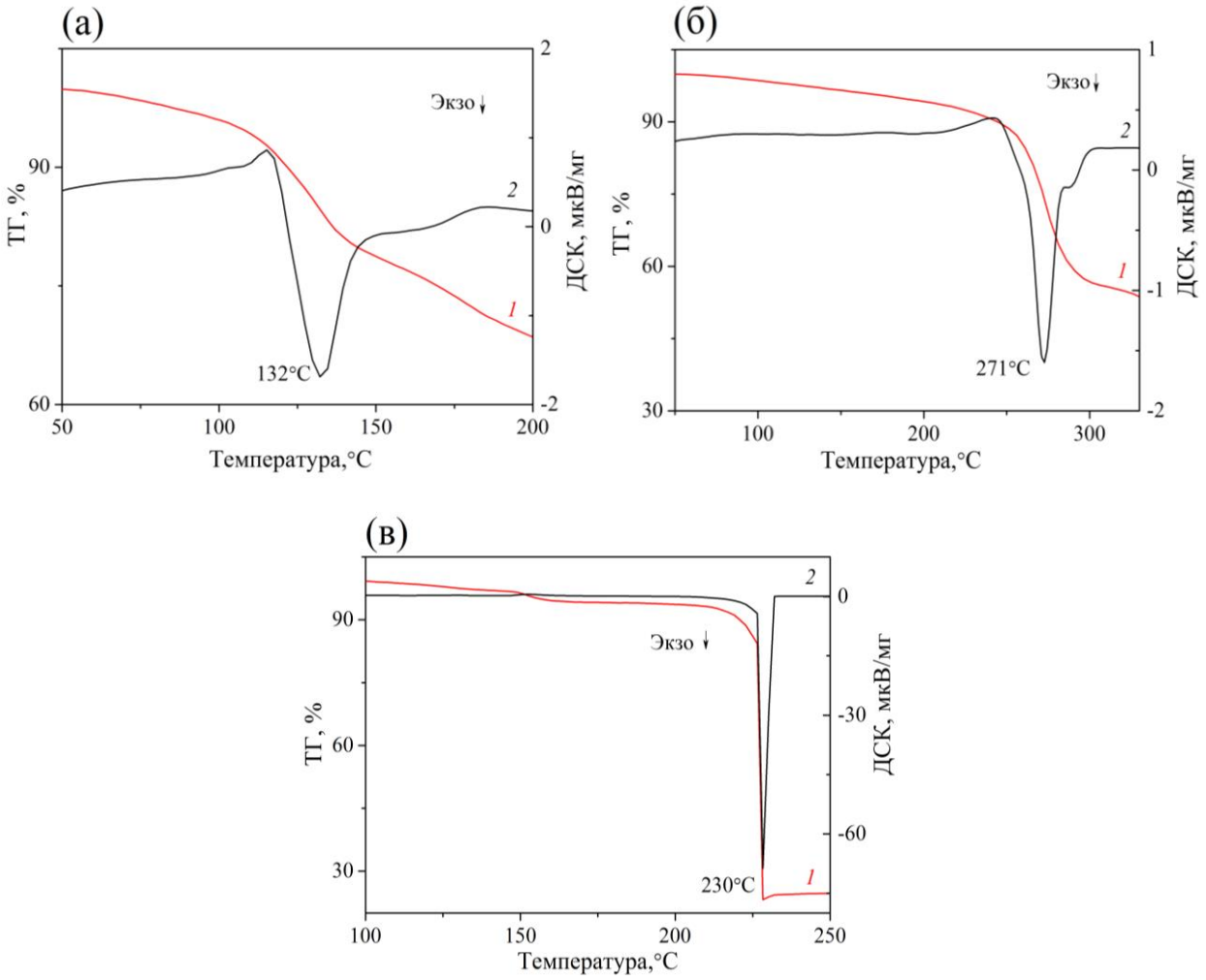


Рис. 10. ТГ - (*1*) и ДСК- (*2*) кривые термодеструкции $Sc(NO_3)_3$–$Sc(C_5H_8O_2)_3$ (а), $Sc(NO_3)_3$–$Sc(CH_3COO)_3$ (б), $Sc(NO_3)_3$–NH_2CH_2COOH (в)

Такая температура, согласно данным термоанализа реагентов (рис. 9),

соответствует началу термодеструкции глицина и высокотемпературному гидролизу азотнокислого скандия. Отметим, что значительная интенсивность реакционного взаимодействия азотнокислого скандия с глицином (более чем на порядок превышающая интенсивность двух предшествующих процессов) наиболее характерна для процесса СВС. Разложение прекурсора $Sc(NO_3)_3$–NH_2CH_2COOH отличается интенсивным и несимметричным экзотермическим эффектом на кривой ДСК, в двух остальных случаях наблюдаются почти симметричные и на порядок менее интенсивные эффекты. Таким образом, химическое взаимодействие, характерное для СВС, наиболее полно наблюдалось при использовании в качестве горючего глицина.

В результате выполнения данной части работ были разработаны эффективные методики очистки исходных компонентов до уровня требований, предъявляемых к лазерной керамике на основе оксида скандия. Проведен синтез прекурсоров СВС оксида скандия на основе ацетата скандия, ацетилацетоната скандия и глицина

На основании сравнения ТГ/ДСК – кривых разложения исходных компонентов и смесей окислитель + горючее показано, что инициирование СВС связано с одной из стадий термодеструкции нитрата скандия. Наиболее полно происходило взаимодействие в прекурсоре нитрат скандия – глицин. При использовании ацетилацетоната скандия происходило загрязнение продукта углеродом, несмотря на избыток окислителя. Использование ацетата скандия и глицина приводило к получению визуально чистых порошков белого цвета.

Глава 3. Влияние вида горючего на структурные и морфологические свойства порошков оксида скандия

Синтезированные порошки оксида скандия Sc_2O_3 комплексно исследовали современными физико - химическими методами анализа, краткое описание которых представлено ниже.

3.1. Методики исследования нанопорошков Sc_2O_3, полученных с использованием различных прекурсоров

Рентгенографический фазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu 6000 (излучение Cu Kα λ=1,5406 Å). Дифрактограммы регистрировались с шагом по углу 0.01 градуса. Определение фазового состава исследуемого материала осуществлялось при помощи программного обеспечения дифрактометра с использованием базы данных ICDD. По уширению пиков были найдены области когерентного рассеяния (ОКР) с использованием уранения Шеррера:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot cos\theta}$$

где:

d — средний размер кристаллов;

K — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера);

λ — длина волны рентгеновского излучения;

β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах и в единицах 2θ);

θ — угол дифракции (брэгговский угол).

Исследование морфологии порошков оксида скандия, полученных методом СВС из разных прекурсоров, проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6390 LA при ускоряющем напряжении пучка EHT ¼ 3 кэВ с детектором вторичных электронов.

Определение удельной площади поверхности частиц проводили на приборе СОРБИ – М по методу адсорбционно-структурного анализа БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера). Средний эквивалентный диаметр частиц

порошка был рассчитан в предположении, что частицы имеют сферическую морфологию, по уравнению

$d = 6/\rho S_{BET}$

ρ – плотность оксида скандия (3.864 г/см^3), S_{BET} – полная удельная площадь поверхности.

Для количественной оценки степени агломерации порошков было проведено измерение гранулометрического состава частиц методом статического светорассеяния в зависимости от времени деагломерации под действием ультразвука. Измерения проводились на оборудовании Malvern Mastersizer 2000 в соответствии с теорией Ми, коэффициент преломления оксида скандия принимали равным 1,9885 на 0,6328 мкм и 2,0189 на 0,470 мкм [77], мощность блока ультразвукового диспергирования составляла 130 Вт при амплитуде 60%. В стеклянном стакане объемом 100 см^3 взвешивали 0,2 г порошка оксида скандия Sc_2O_3 с точностью до 0,01 г. Добавляли в стакан 30 см^3 раствора поверхностно активного вещества «TritonX-100» п-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фениловый эфир полиэтилен- гликоля в этаноле с концентрацией 1 г/дм^3. Перемешивали образец в течение 2 минут. Стакан устанавливали на магнитную мешалку и, не прекращая вращения пипеткой, отбирали 10 см^3 образца. Вводили содержимое пипетки в модуль диспергирования, опуская конец пипетки непосредственно в воду.

Далее в стакан помещали ультразвуковой щуп и диспергировали суспензию в течение заданного времени (40, 80, 120 мин). После каждого заданного промежутка времени процедуру ввода образца в измерительный блок прибора повторяли.

3.2. Влияние состава прекурсоров СВС на структуру, морфологию и дисперсность нанопорошков оксида скандия

На дифрактограммах порошков, полученных с применением различных прекурсоров (см. рис 11), наблюдается полное соответствие положения рефлексов кубической кристалической решетке С – типа для Sc_2O_3

(пространственная группа $Ia\overline{3}$). Пиков других фаз или следов примесей не обнаружено.

Порошки, полученные с применением ацетатонитратных солей, имеют наибольшую ОКР 33 нм. Для глицинатного порошка размер ОКР составляет 16 нм, ацетилацетонатного - 10 нм.

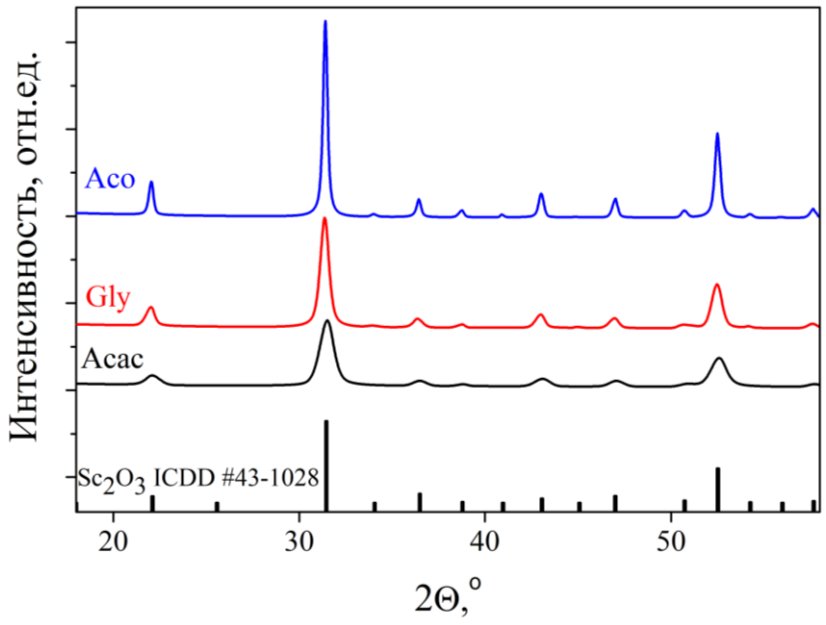


Рис. 11. Дифрактограммы порошков оксида скандия, полученных методом СВС из (Aco) ацетатонитрата скандия состава $Sc(NO_3)_2(CH_3COO)$, (Acac) ацетилацетонатонитрата скандия состава $Sc(NO_3)_{2,55}(C_5H_7O_2)_{0,45}$, (Gly) смеси глицин –нитрат скандия состава $Sc(NO_3)_3$–NH_2CH_2COOH

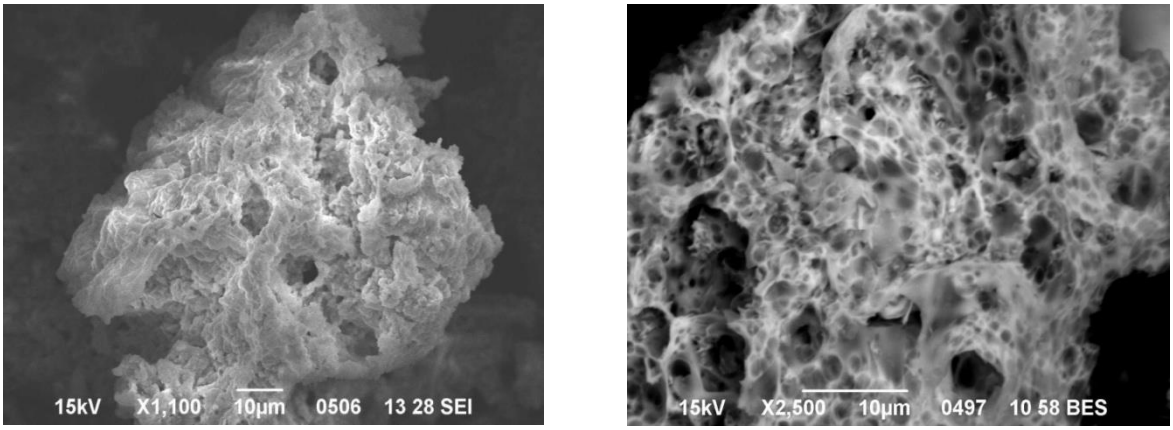
Корреляции размеров кристаллитов с параметрами синтеза не обнаружены. По-видимому, размер кристаллитов определяется не только объемом газообразных продуктов, но и другими факторами, связанными с химической природой реагентов.

Морфология порошков оксида скандия

На рис. 12 приведены микроснимки синтезированных из разных прекурсоров порошков Sc_2O_3. Морфология порошков характеризуется наличием крупных агломератов с пористой структурой, напоминающей пену, что, по всей видимости, связано с выделением большого количества

газообразных продуктов в процессе синтеза. Распространение фронта реакции сначала вызывает вспенивание прекурсора, за которым следует начало реакции горения, которая сопровождается выделением большого количества газообразных продуктов.

(а) (б)



(в)

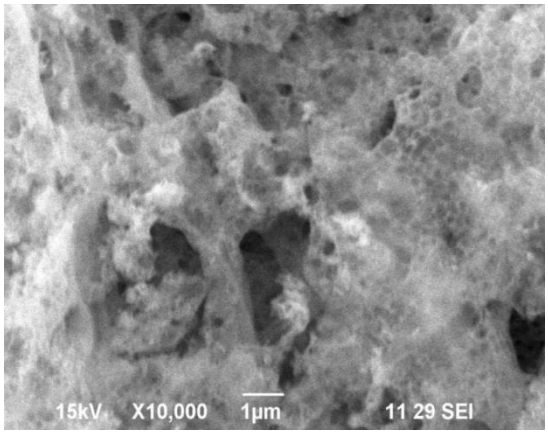


Рис. 12. Морфология порошков Sc_2O_3, полученных СВС с использованием в качестве горючего (а) $Sc(CH_3COO)_3$, (б) $Sc(C_5H_7O_2)_3$, (в) NH_2CH_2COOH

Визуально, меньшую толщину стенок и размер частиц имеют порошки, полученные с использованием глицина. Тем не менее, для количественной характеризации размеров частиц были проведены дополнительные исследования дисперсного состава.

Дисперсность нанопорошков оксида скандия

Данные по удельной площади поверхности порошков, а также эквивалентный средний диаметр частиц приведены в таблице 8. Расчет

выполнялся исходя из того, что частицы имеют сферическую форму, а плотность оксида скандия 3.864 г/см^3 [90].

Таблица 8. Эквивалентный средний диаметр и удельная площадь поверхности частиц в зависимости от вида горючего

Прекурсор	S_{BET}, м^2/г	dэкв, нм
$Sc(NO_3)_{1.95}(CH_3COO)_{1.05}$	27.2	57
$Sc(NO_3)_{2,55}(C_5H_7O_2)_{0,45}$	11.6	134
$Sc(NO_3)_3$ NH_2CH_2COOH	32.2	48

Из таблицы видно, что все три прекурсора обеспечивают достижение требуемой степени дисперсности. При этом, площадь поверхности обратно пропорциональна рассчитанной адиабатической температуре (см. рис. 3), что, по-видимому, указывает на частичное спекание частиц, образующихся в процессе горения.

Гранулометрический состав и структурные свойства нанопорошков Sc_2O_3

На рис. 13 представлены сравнительные данные по распределению частиц Sc_2O_3 по размерам в зависимости от времени диспергирования. Непосредственно после СВС (без проведения ультразвуковой обработки) порошки состоят из частиц размером от 1 мкм до 1 мм.

При обработке суспензий порошков ультразвуком средний размер частиц уменьшается. Для порошков, полученных из ацетилацетонатного и ацетатного прекурсоров, после диспергирования в течение 40 мин наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам с максимумами в области 2 и 6 мкм, увеличение времени обработки приводит лишь к незначительному росту доли частиц размером 1-2 мкм.

Порошки, полученные с использованием в качестве горючего глицина, при диспергировании сохраняют одномодальное распределение, увеличение

длительности диспергирования до 120 минут приводит к снижению среднего размера частиц до уровня 0.5-0.6 мкм.

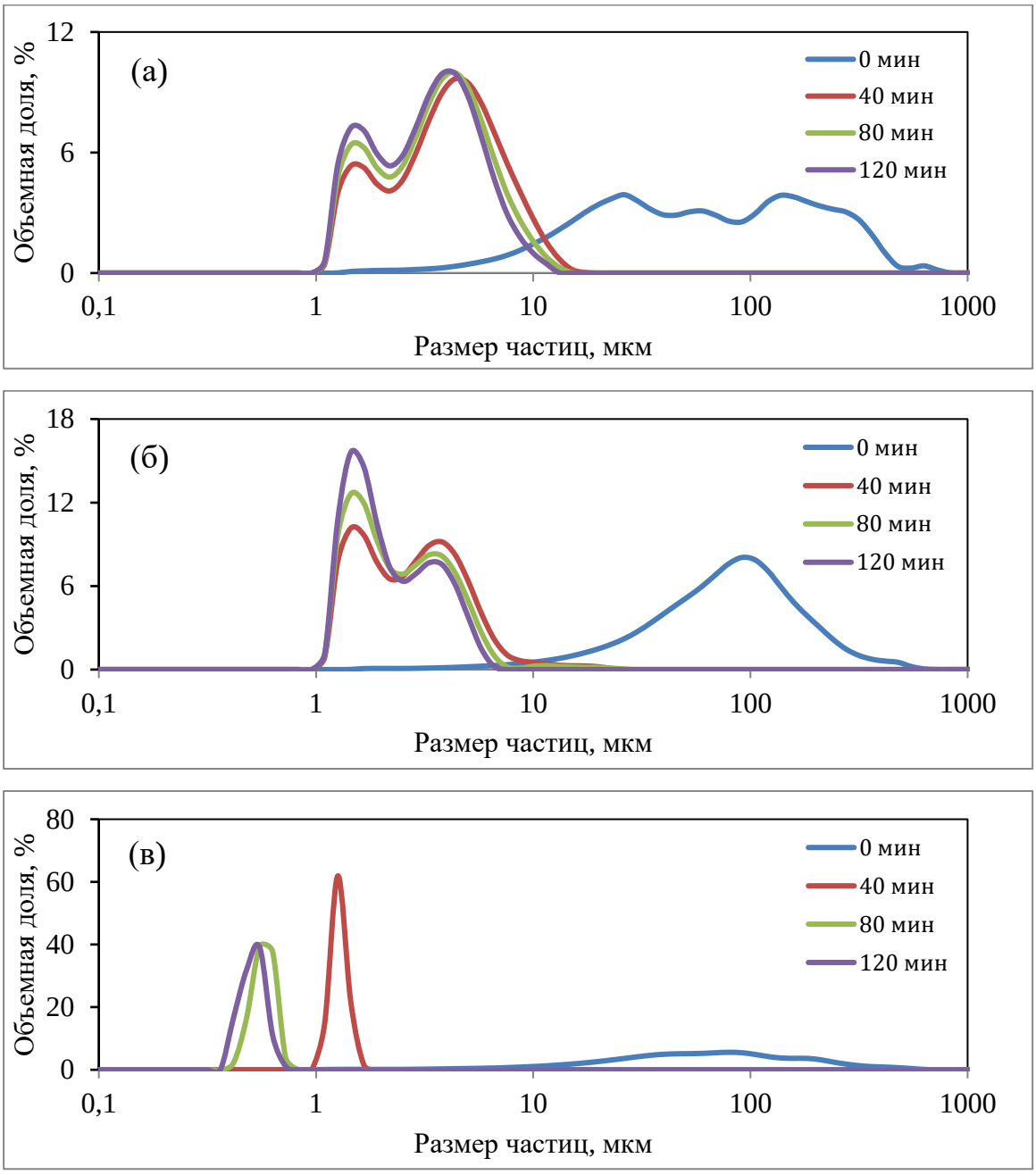


Рис. 13. Гранулометрический состав порошков Sc_2O_3, полученных с применением в качестве горючего (а) ацетата скандия, (б) ацетилацетоната скандия, (в) глицина при диспергировании 1-0 мин, 2-40 мин, 3–80 мин, 4–120 мин

Таким образом, на основании сравнительного исследования синтезированных порошков методами РФА, СЭМ, БЭТ и статического светорассеяния показано, что при схожей морфологии и соответствии кристалической структуры кубическому оксиду скандия, использование глицина обеспечивает значительно меньшую степень агломерации порошков. В связи с этим дальнейшие исследования проводились с использованием глицинатных порошков.

Глава 4. Влияние спекающих добавок оксида иттрия и фторида лития на свойства порошков оксида скандия

Как было показано в литературном обзоре [94,95,50,49,], получение прозрачных керамических материалов зачастую требует использования спекающих добавок. При вакуумном спекании лучшие результаты были получены при использовании близкого по химическим свойствам оксида иттрия, в то время как для горячего прессования целесообразным представляется применение добавки фторида лития. Очевидно, способ введения добавки и однородность распределения по объёму материала основы будет определять эффективность её действия на процессы спекания. Традиционная керамическая технология подразумевает введение компонентов при механическом помоле в мельницах разных конструкций. В этом случае сложно обеспечить требуемый уровень однородности ввиду высокой дисперсности СВС-порошков. Поэтому важно модифицировать методику получения порошков и провести дополнительное исследование влияния добавок на структурные и морфологические свойства порошков оксида скандия. Полученные результаты также могут быть полезны при обсуждении механизма влияния указанных добавок на микроструктуру спекаемой керамики Sc_2O_3.

4.1. Методики получения и исследования порошков оксида скандия Sc_2O_3, легированных оксидом иттрия Y_2O_3 и фторидом лития LiF

В случае с оксидом иттрия (Y_2O_3) на стадии синтеза прекурсора СВС раствор нитрата иттрия $Y(NO_3)_3$ смешивали с нитратом скандия в соответствии с химическим составом 5, 10, 20 мол.% Y_2O_3:Sc_2O_3. Методика синтеза порошка не была изменена, кроме введения добавки, и подробно описана в главе 2.3.

Для введения фторида лития (LiF) предварительно был приготовлен раствор LiF в разбавленной азотной кислоте концентрацией ~ 0.01 г/мл. В колбе вместимостью 100 мл взвешивали 1 г порошка LiF с точностью до

0,0001 г. Азотную кислоту добавляли в раствор до концентрации 0,08М. Концентрацию фторида лития определяли гравиметрически выпариванием и прокаливанием 15-20 мл раствора при 700 °С в течение 1 ч. Характерная концентрация составляла 0,02 г/мл. Полученный раствор добавляли в смесь нитрата скандия и глицина, что обеспечивало однородное распределение LiF в синтезируемом порошке.

Введение спекающих добавок не приводило к заметному изменению внешнего вида продукта синтеза. Порошки с добавкой оксида иттрия и фторида лития, как и порошки чистого оксида скандия, имеют низкую насыпную плотность и белый цвет.

Для исследования формы и размеров частиц порошков оксида скандия с добавкой фторида лития сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) использовали микроскоп Carl Zeiss Supra 50VP (Германия), ускоряющее напряжение 19 кВ.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu7000 (излучение Cu Kα λ=1,5406 Å). Дифрактограммы регистрировались с шагом по углу 0.04°. Определение фазового состава исследуемого материала осуществлялось при помощи программного обеспечения дифрактометра с использованием базы данных ICDD. Исходные для моделирования кристаллографических параметров фазы Sc_2O_3 были взяты из cif-файла банка ICSD. По уширению рефлексов были найдены области когерентного рассеяния (ОКР) с использованием уравнения Шеррера.

Определение параметров элементарной ячейки фазы Sc_2O_3 проводилось методом Ритвельда с моделированием полученных дифрактограмм в программе DIFFRAC.TOPAS. Абсолютные погрешности определения параметров элементарных ячеек ($\Delta a = \Delta b = \Delta c$) методом Ритвельда в программе DIFFRAC.TOPAS составляют 0.001 Å.

Инфракрасные спектры порошков оксида скандия с преобразованием Фурье (FT-IR) измеряли с помощью FT-IR спектрометра Tenzor-27 (Bruker,

США). Для этой цели порошки смешивали с KBr в соотношении 3:1000 и прессовали в гранулы при давлении 500 МПа.

4.2. Микроструктура и свойства СВС - порошков оксида скандия Sc_2O_3, легированных оксидом иттрия Y_2O_3 и фторидом лития LiF

На рис. 14 представлены дифрактограммы порошков с разным содержанием добавки оксида иттрия. Структура всех порошков соответствует структуре биксбиита, характерной для оксидов редкоземельных элементов. Новых рефлексов вторичных фаз не наблюдается. Максимумы рефлексов монотонно смещаются в сторону меньших углов при увеличении доли оксида иттрия.

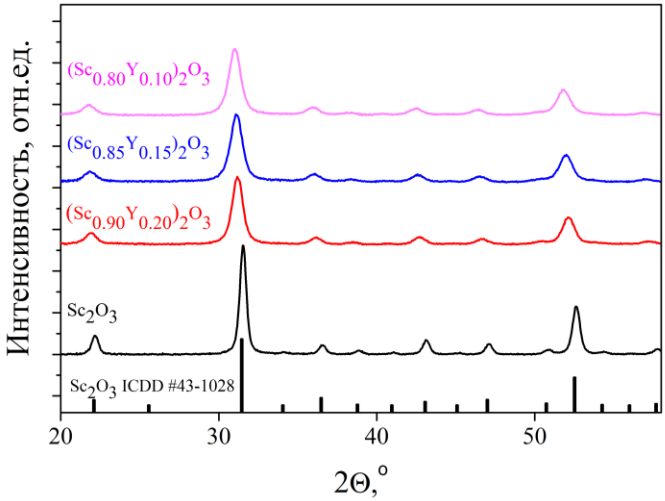


Рис. 14. Дифрактограммы порошков оксида скандия с разным содержанием оксида иттрия

По всей видимости, ионы иттрия (ионный радиус 0.9 Å [105]) замещают скандий (0.745Å) в кристаллической структуре Sc_2O_3, образуя структуру твердого раствора. Это подтверждается результатами расчёта параметра элементарной ячейки, приведёнными на рис. 15. Для чистого оксида скандия найденное значение соответствует литературному, при добавлении оксида иттрия изменение происходит линейно в соответствии с правилом Вегарда.

Образование твердых растворов оксида скандия с оксидом иттрия также подтверждается рядом работ как по смешанным оксидам иттрия –

скандия так и смешанных оксидов скандия с другими оксидами РЗЭ. [3,48, 70]

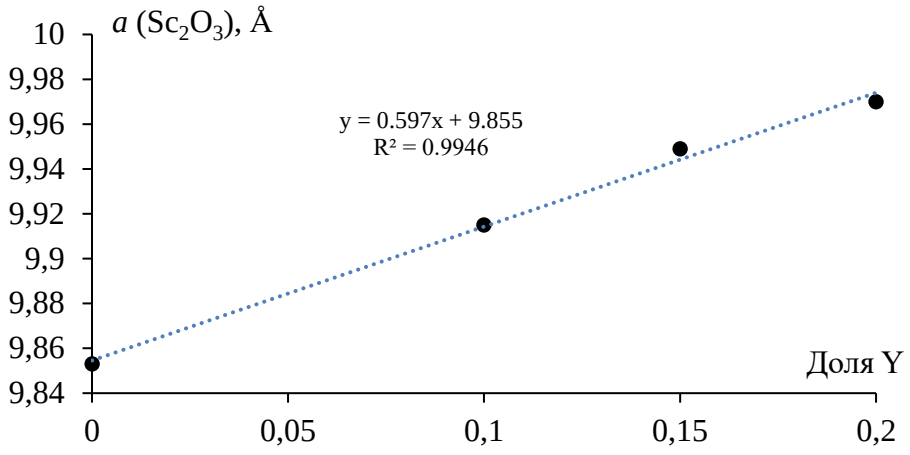


Рис. 15. Зависимость параметра элементарной ячейки фазы Sc_2O_3 от доли иттрия в СВС-порошках

На рис. 16 приведена микрофотография порошка оксида скандия 20%Y_2O_3:Sc_2O_3. Из рисунка видно, что по сравнению с глицинатными порошками оксида скандия Sc_2O_3 без добавки оксида иттрия (см. рис. 12в) значимых различий не наблюдается. Таким образом добавка оксида иттрия Y_2O_3 не влияет на морфологические свойства порошков оксида скандия Sc_2O_3. Это связано со значительной схожестью химических и кристаллохимических свойств Sc_2O_3 и Y_2O_3.

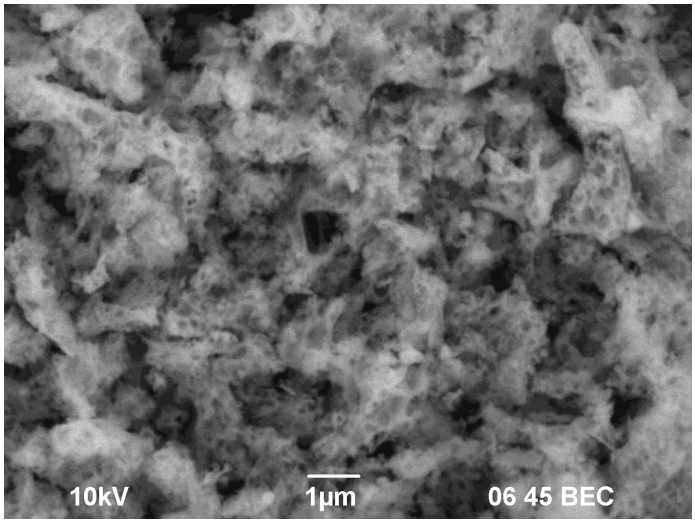


Рис. 16. РЭМ-микроснимок порошка 20%Y:Sc_2O_3

Результаты рентгенофазового анализа СВС-порошков Sc_2O_3 и $LiF:Sc_2O_3$, отожженных при различных температурах, представлены на рис. 17 в сравнении с данными по углам дифракции для кубической фазы Sc_2O_3 (ICDD № 43-1028). На основе полнопрофильного анализа рентгеновских дифрактограмм было показано, что порошки имеют кубическую кристаллическую решетку сесквиоксидов редкоземельных элементов. На дифракционных картинах не наблюдалось рефлексов других фаз или следов примесей.

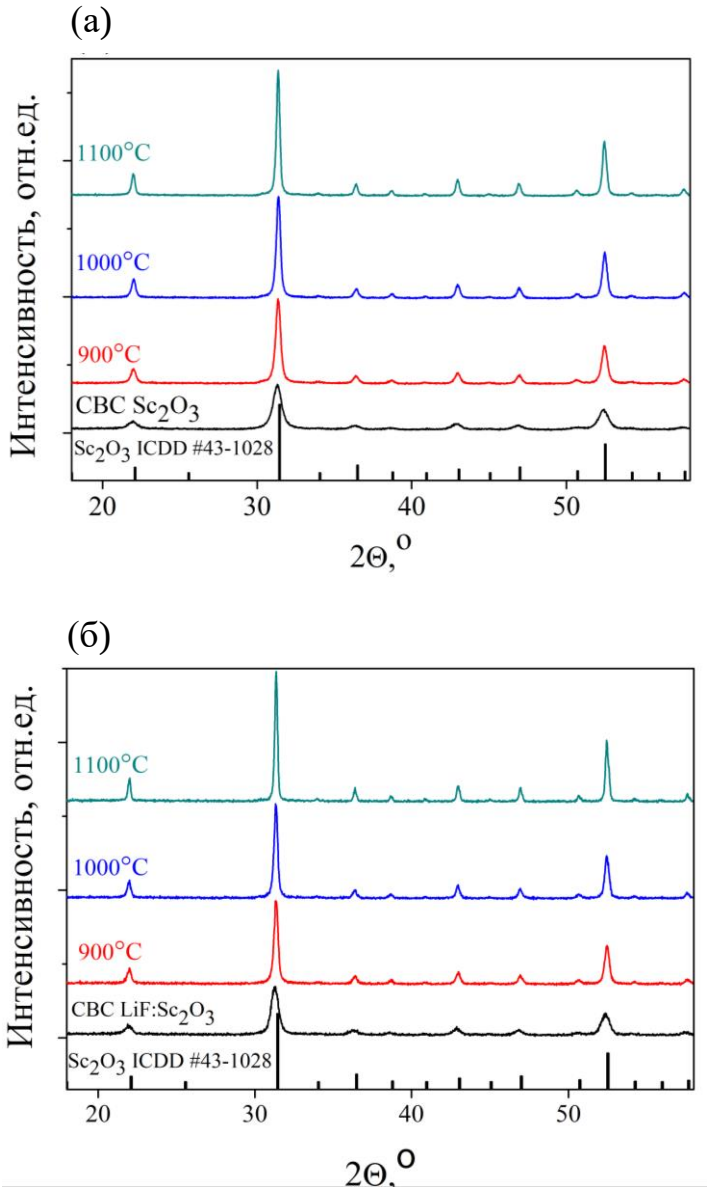


Рис. 17. Дифрактограммы СВС-порошков: (а) Sc_2O_3 и (б) $LiF:Sc_2O_3$, дополнительно отожженных при температурах до 1100°C

Для фторида лития информации о растворимости в матрице оксида скандия или их химическом взаимодействии найдено не было. Можно предположить образование равномерно распределенной фазы LiF, которую невозможно обнаружить с помощью рентгеновского метода из-за меньшей интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, либо аморфизацию, вызванную размерными эффектами и сходством брэгговских отражений оксида скандия и фторида лития. Параметр решетки $\boldsymbol{a}$, теоретическая плотность $\boldsymbol{\rho_{XRD}}$ и средний размер кристаллов $\boldsymbol{d_{XRD}}$ порошков Sc_2O_3 и $LiF:Sc_2O_3$, рассчитанные на основе рентгенофазового анализа, приведены в таблице 9.

Таблица 9. Параметры решетки a, теоретическая плотность $\boldsymbol{\rho_{XRD,}}$ и средний размер кристаллов $\boldsymbol{d_{XRD}}$

Материал	Температура отжига,°C	a, Å	$\rho_{XRD,}$г/см^3	$d_{XRD,}$нм
Sc_2O_3	-	9,888±0,01	3,790±0,005	12±1
	900	9,877±0,006	3,803±0,002	20±1
	1000	9,874±0,006	3,807±0,002	26±2
	1100	9,877±0,006	3,803±0,002	31±3
Sc_2O_3:LiF	-	9,898±0,008	3,778±0,003	15±1
	900	9,879±0,006	3,801±0,002	25±2
	1000	9,881±0,007	3,799±0,002	29±2
	1100	9,875±0,007	3,805±0,002	37±4

Значения теоретической плотности порошков Sc_2O_3 и $LiF:Sc_2O_3$ совпадают в пределах доверительного интервала и не зависят от температуры прокаливания. С повышением температуры термообработки наблюдается заметное увеличение размера кристаллитов (область когерентного рассеяния) порошков. Для образцов $LiF:Sc_2O_3$ наблюдается более высокая степень кристалличности как после синтеза, так и при прокаливании. Таким образом,

даже при относительно низких температурах фторид лития ускоряет диффузионные процессы в оксиде скандия.

На рис. 18 (а, в) показаны микроснимки полученных порошков Sc_2O_3 и LiF:Sc_2O_3 после синтеза. В образце, легированном LiF, хорошо видны первичные частицы, в то время как в чистом оксиде скандия стенки пузырьков выглядят сплошными. Значительное изменение морфологии обоих порошков наблюдается после отжига при 1100 °C (рис. 18 б,г). Частицы становятся более однородными и округлыми. А также согласно микроснимкам порошки, легированные фторидом лития LiF, обладают более высокой кристалличностью, что подтверждается. рентгенофазовым анализом.

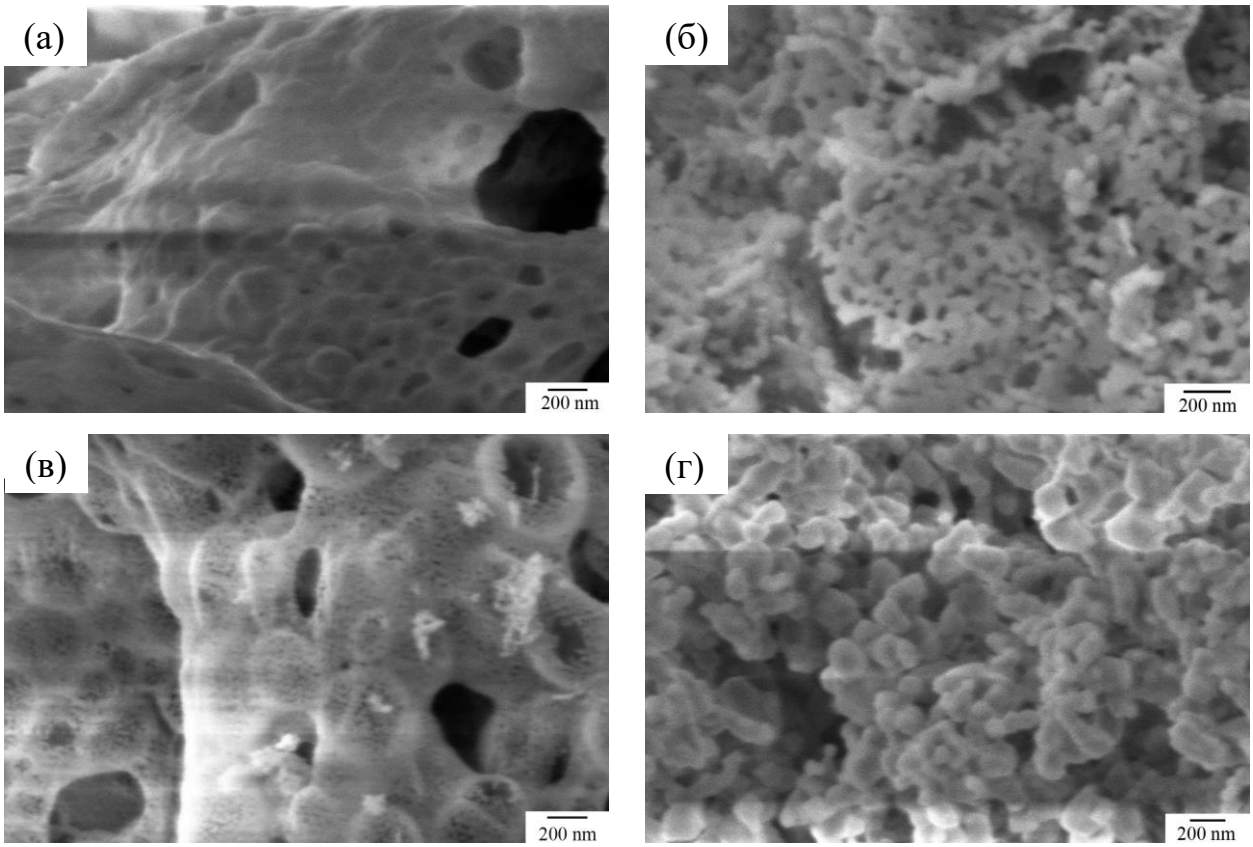


Рис. 18. СЭМ-микроснимки порошков, полученных методом СВС: (а) Sc_2O_3 и (б) отожженный при 1100 °C; (в) LiF: Sc_2O_3 и (г) отожженный при 1100 °C.

Дополнительно для исследования влияния фторида лития на свойства СВС-порошков оксида скандия были зарегистрированы ИК-спектры пропускания порошков Sc_2O_3 и $LiF:Sc_2O_3$.

ИК-спектры (см. рис. 19) подтверждают наличие в нанопорошках Sc_2O_3 и $LiF:Sc_2O_3$ гидроксидных (частота 3400 $см^{-1}$ и 2400 $см^{-1}$) и карбонатных групп (частота 1100 $см^{-1}$ и 1400 $см^{-1}$). Источниками OH^- и CO_3^{2-} являются неполное сгорание прекурсоров СВС, а также взаимодействие наночастиц с атмосферой, водой и углекислым газом.

Аналогичные выводы были сделаны ранее при исследовании частиц оксида гольмия с развитой поверхностью [118]. Значительное снижение содержания примесей происходит после отжига порошков при 1000 °C. Учитывая, что нанопорошки являются исходным материалом для спекания прозрачной керамики, крайне важно обратить внимание на образование карбонатов в прокаленных нанопорошках, хранящихся на воздухе. Следует также отметить более низкое содержание примесей в порошках, содержащих фторид лития. Возможной причиной этого может быть более высокая кристалличность порошков и, следовательно, их меньшая реакционная способность к воздействию влаги воздуха и углекислого газа [45].

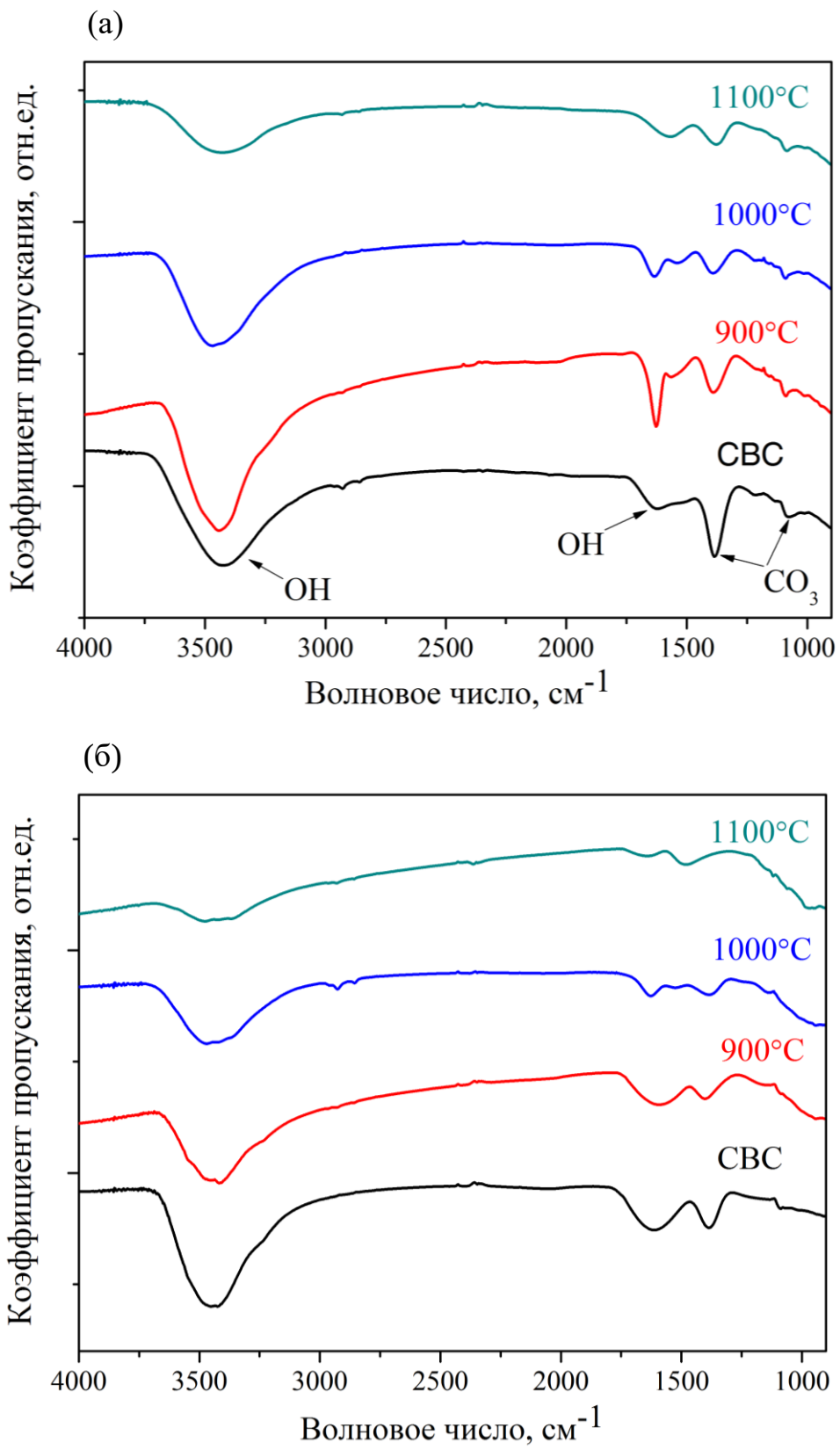


Рис. 19. ИК-спектры пропускания СВС-порошков (a) Sc_2O_3 и (b) $LiF:Sc_2O_3$ дополнительно отожженных при температурах до 1100 °C.

Таким образом, были разработаны методики получения нанопорошков оксида скандия с введением спекающих добавок оксида иттрия Y_2O_3 и фторида лития LiF. На основании проведенных исследований кристалической структуры и морфологии частиц было показано, что предложенные методики позволяют провести однородное допирование материала основы Sc_2O_3 спекающими добавками. Оксид иттрия в значительных количествах (до 20 мольных %) заметным образом не влияет на морфологию синтезированных порошков оксида скандия. Напротив, добавки фторида лития LiF повышают кристалличность и средний размер частиц СВС порошков оксида скандия.

Глава 5. Спекание порошков оксида скандия Sc_2O_3, синтезированных методом СВС, в оптическую керамику

Спекание порошков чистого оксида скандия не приводило к получению прозрачных образцов, что еще раз подтверждает важность использования специальных добавок. В данной главе оценивается эффективность спекающих добавок и иследование их влияния на структуру и оптические свойства спекаемой керамики.

5.1. Методики получения и исследования керамик оксида скандия Sc_2O_3

Спекание в вакууме проводили при температуре 1750 °С в течение 3 часов. Порошки предварительно компактировались одноосным прессованием в форме из нержавеющей стали при давлении 400 МПа в диски диаметром 15 и высотой 2 мм.

Консолидацию порошков методом горячего прессования в вакууме проводили в графитовой пресс-форме Ø 13 мм при максимальной температуре 1600 °С и внешнем одноосном давлении 50 МПа на оборудовании, разработанном в ИХВВ РАН. Перед спеканием порошок компактировали при давлении ~ 10 МПа в пресс-форме из нержавеющей стали. Для снижения загрязняющего действия аппаратуры компакт изолировали прокладками из графойла. Нагрев осуществлялся графитовыми нагревателями, остаточное давление в камере составляло 10^{-1} мм.рт.ст.

Спекаемость образцов керамики из оксида скандия изучали методом дилатометрического анализа (DLA) с использованием датчика перемещения (разрешение 5 мкм), встроенного в горячий пресс при скорости нагрева 5 °С/мин до температуры 1600 °С в вакууме при нагрузке 5 МПа. Перед экспериментом DLA был определен базовый уровень теплового расширения оборудования.

Полученные образцы керамики были отшлифованы с обеих сторон до толщины 1 мм и отполированы. Плотность образцов керамики определяли методом гидростатического взвешивания в воде.

Микроструктуру спеченной керамики изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Auriga CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) при напряжении ускоряющего пучка EHT 1/43 кэВ с детектором вторичных электронов.

Светопропускание спечённых образцов было измерено на спектрофотометре СФ-2000 (ЛОМО, Россия) в диапазоне длин волн 190 – 1100 нм.

Спектр люминесценции керамики оксида скандия, легированного иттербием, регистрировали с помощью спектрометра TII S150-2 (SOLAR, Беларусь) при длине волны возбуждения 940 нм с использованием лазерного диодного источника. Для генерации лазерного излучения на торцевые поверхности керамического образца были нанесены диэлектрические покрытия (просветляющие с одной стороны и зеркальные с противоположной) для двух длин волн (накачка $\lambda p \approx 940$ нм и лазерная генерация $\lambda l \sim 1040$ нм). Подготовленный образец устанавливали на медный радиатор и помещали в лазерный резонатор, образованный задней поверхностью образца, полностью отражающим сферическим зеркалом с фокусом 120 см и выходным зеркалом. Излучение накачки фокусировалось сферическим зеркалом на исследуемом образце в пятно диаметром 2 мм и после одного V-образного прохождения через образец направлялось к поглотителю. Оптическая схема более подробно описана в [17]. В качестве источника накачки использовался лазерный диод Laserline LDM 2000 с волоконным выходом, излучающий на длине волны 940 нм. Мощность лазера измерялась с помощью болометрических измерителей мощности Ophir 3A и Ophir 30A-BB-18.

5.2.Микроструктура и свойства керамик оксида скандия

Вакуумное спекание СВС-порошков с добавкой оксида иттрия (20%Y:Sc_2O_3)

На рис. 20 приведены внешний вид и микроструктура керамики с добавкой оксида иттрия в количестве 20%. Применение спекающей добавки Y_2O_3 приводит к получению визуально прозрачной керамики. Керамика имеет плотную структуру со средним размером зерна менее 10 мкм. Светопропускание образца 20%Y:Sc_2O_3 (рис. 21) составило 61%, что значительно ниже теоретического (~80%).

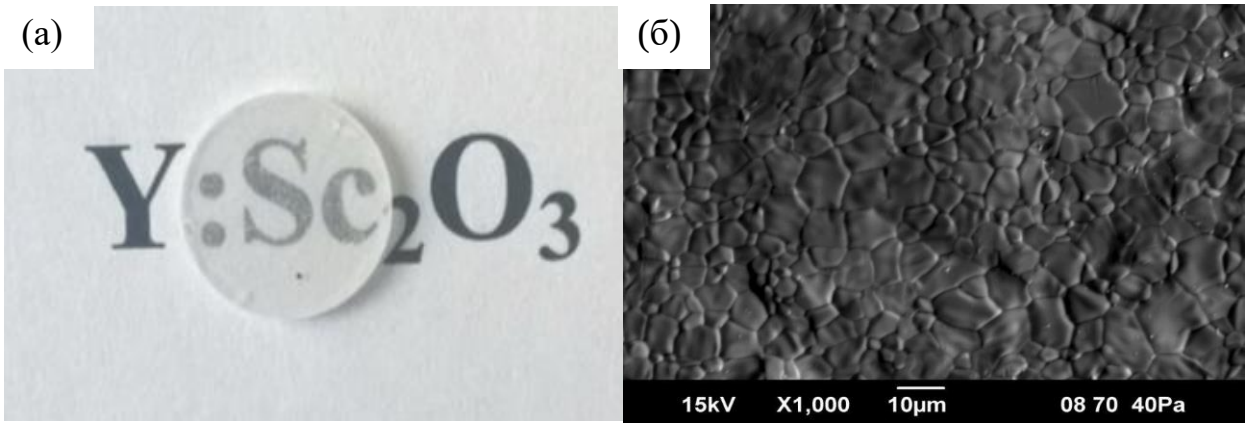


Рис. 20. Микроструктура (б) и внешний вид (а) образцов керамики 20% Y:Sc_2O_3, полученной вакуумным спеканием при 1750 ºС в течении 3 часов.

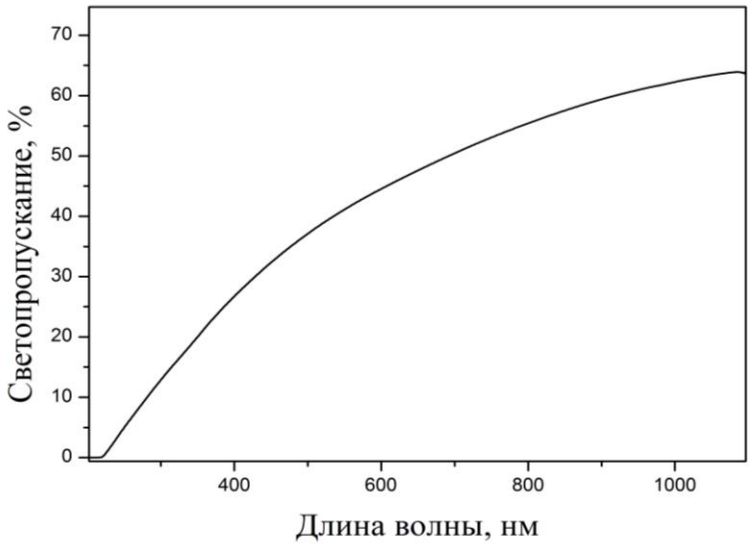


Рис. 21. Светопропускание образцов керамик $(Sc_{0,8}Y_{0,2})_2O_3$ полученных вакуумным спеканием при 1750 ºС в течении 3 часов

Введение оксида иттрия в качестве спекающей добавки более 20% приводит к снижению теплопроводности образца и ухудшению его характеристик [153].

Таким образом, оксид иттрия даже при концентрации 20 % при вакуумном спекании не позволяет получить высокопрозрачную керамику. В связи с этим, дальнейшее наше внимание было сосредоточено на спекании методом горячего прессования.

Горячее прессование в вакууме СВС-порошков с добавкой фторида лития $LiF:Sc_2O_3$

Метод горячего прессования позволяет интенсифицировать процесс консолидации за счет дополнительной движущей силы спекания при приложении давления.

На рис. 22 приведён характерный временной режим горячего прессования керамики оксида скандия. Максимальная температура была выбрана на основании литературных данных [51]. В качестве параметров, влияющих на светопропускание спекаемой керамики, были выбраны концентрация спекающей добавки LiF и температура, при которой начинается приложение усилия к образцу ($\boldsymbol{T_0}$).

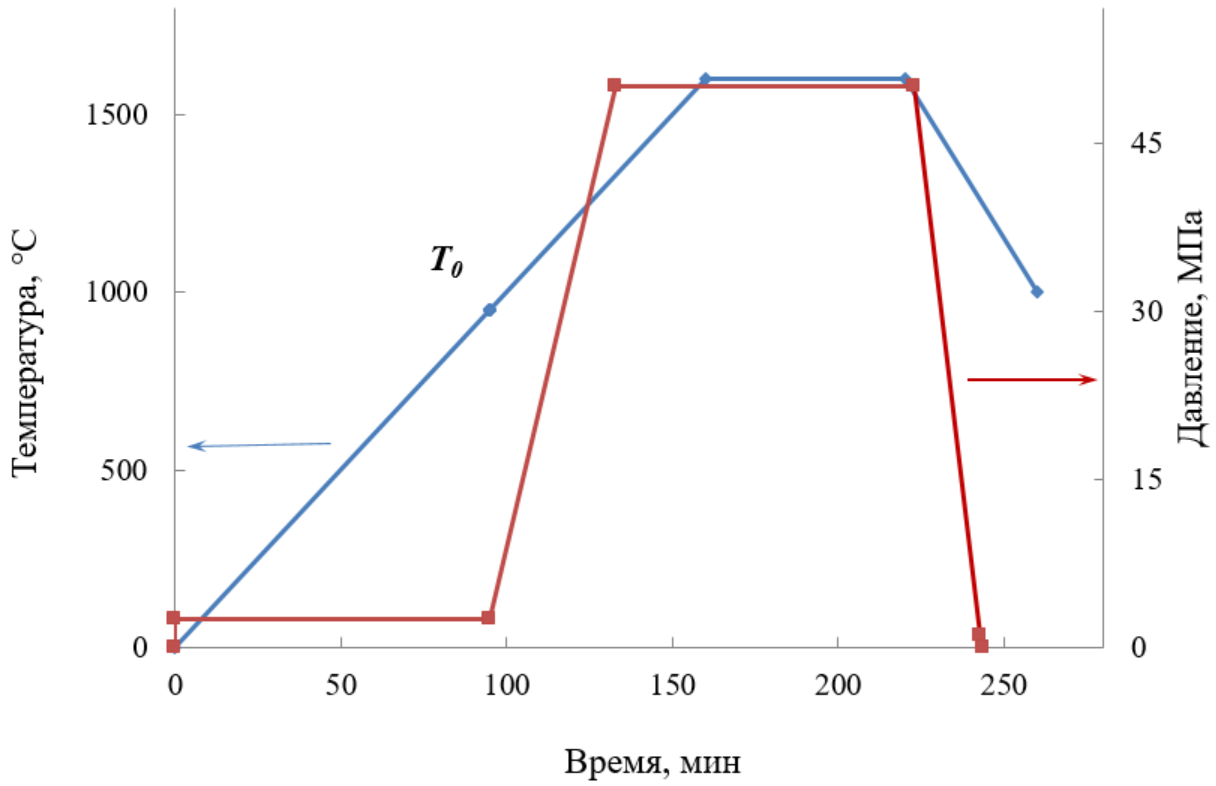


Рис. 22. Циклограмма горячего прессования керамики на основе Sc_2O_3

Для выбора оптимальной концентрации спекающей добавки фторида лития было проведено спекание серии образцов с концентрацией LiF от 0.5 до 1.2 масс.%. На рис. 23 приведены фотографии образцов керамики 0.5%LiF:Sc_2O_3, 1%LiF:Sc_2O_3 и 1.2%LiF:Sc_2O_3, полученных горячим прессованием при 1600 °C и максимальном давлении 50 МПа. Температура начала нагружения в этом эксперименте соответствовала 950 °C.

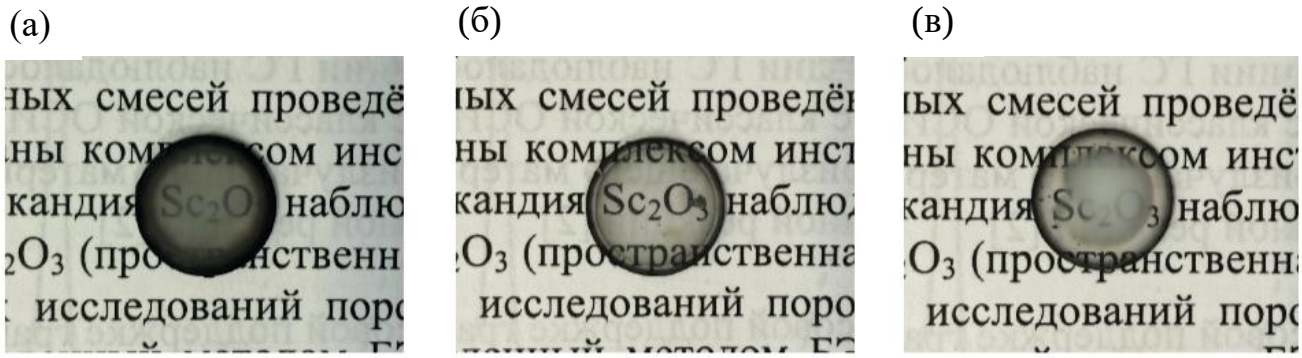


Рис. 23. Фотографии керамик Sc_2O_3 с добавками LiF содержанием 0,5% (а), 1% (б) и 1,2% (в)

Можно видеть, что керамика 0.5%LiF:Sc_2O_3 заметно темнее и менее прозрачна. Это свидетельствует о загрязнении данного материала

углеродсодержащими примесями и наличием высокой остаточной пористости, за счет которой происходит рассеяние света. Образец 1.2%LiF:Sc_2O_3 прозрачен по периферии, но в центре имеет мутное пятно. Появление такой области может быть объяснено избыточным содержанием фторида лития, распределяющегося на границах зёрен и формирующего вторичную фазу с отличающимся показателем преломления, а также приводящим к росту отдельных зёрен.

Как отмечалось выше, одним из ключевых параметров процесса является температура, при которой начинается приложение усилия (нагружение) к компакту (T_0). В таблице приведено светопропускание образцов керамики Sc_2O_3 с добавкой 1 масс.% LiF на длине волны 800 нм в зависимости от температуры начала нагружения. Наилучшие оптические свойства продемонстрировал образец с T_0=1200 °C.

Вероятно такая зависимость оптического пропускания от T_0 может быть объяснена тем, что при раннем нагружении формирование закрытой пористости происходит раньше, создавая затруднения для диффузии LiF к поверхности образца и его удалению. В процессе спекания происходит сегрегация фторида лития по границам зёрен и, как и в случае с избыточным содержанием фторида лития, формирование примесной фазы, вызывающей рассеяние. При превышении оптимальной температуры T_0=1200 °C ухудшается микроструктура компакта вследствие агломерации частиц, а также происходит загрязнение материала углеродсодержащими примесями .

Стоит отметить, что при изменении концентрации добавки LiF возможно смещение оптимальной температуры начала нагружения в сторону более низких значений при снижении доли LiF и, соответвенно, в сторону увеличения – при повышении его содержания. Оптимальной стоит признать область содержания фторида лития 0.9 – 1.1 масс.%, поскольку выход из этого диапазона не позволяет минимизировать загрязнение углеродсодержащими примесями и избавиться от пятна в центре образца при более высоком содержании спекающей добавки.

Таблица 10. Оптическое пропускание керамики Sc_2O_3 с добавкой 1 масс % LiF на длине волны 800 нм в зависимости от температуры начала нагружения (толщина образцов 1 мм)

T_0 °C	Светопропускание, %
850	32
950	49
1050	46
1150	59
1200	78
1300	42

Результаты дилатометрического анализа керамики представлены на рис. 24. В целом спекание керамики LiF:Sc_2O_3 происходит гораздо интенсивнее. Усадка нелегированного оксида скандия происходит в одну стадию при температуре от 700 до 1510 °C.

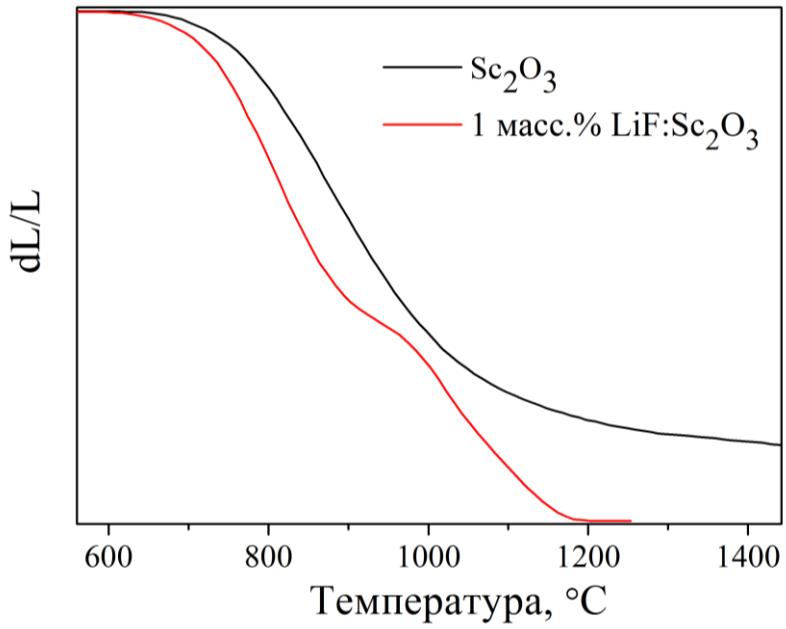


Рис. 24. Усадка компактов Sc_2O_3 и 1 масс.% LiF: Sc_2O_3

Усадка образца LiF:Sc_2O_3 с концентрацией 1 масс.% происходит в два этапа. Первый, как и в материале без LiF, связан с рекристаллизацией

порошка и изменением его морфологии от пластинчатой к сферической [125]. Второй, более интенсивный, находится в области действия LiF. Фторид лития LiF образует жидкую фазу при температуре ~850 °C, значительно ускоряет массоперенос и снижает температуру пластической деформации. При достижении температуры ~ 1200 °C (при которой LiF практически полностью удаляется), компакт LiF:Sc_2O_3 достигает почти рентгеновской плотности, в то время как усадка Sc_2O_3 продолжается до температур ~ 1500 °C. В дополнение к более интенсивной усадке, LiF играет важную роль в предотвращении загрязнения керамики примесью углерода. Механизм его действия является предметом дискуссии и связан с возможным взаимодействием фторида лития с углеродом пресс-формы и удаления в газообразном виде соединений CF_n [125, 105], которые менее склонны к реакциям пиролиза или рекомбинации с выделением элементарного углерода в образце.

Микроструктура керамики Sc_2O_3 и LiF:Sc_2O_3 демонстрирует существенные различия (рис. 25.). В образце Sc_2O_3 наблюдается довольно узкое одномодовое распределение зерен по размерам со средним размером около 3 мкм (рис. 25а). На границах зерен видны поры диаметром 0,5–1 мкм, что является причиной непрозрачности и низкой плотности керамики (97,7% от теоретического).

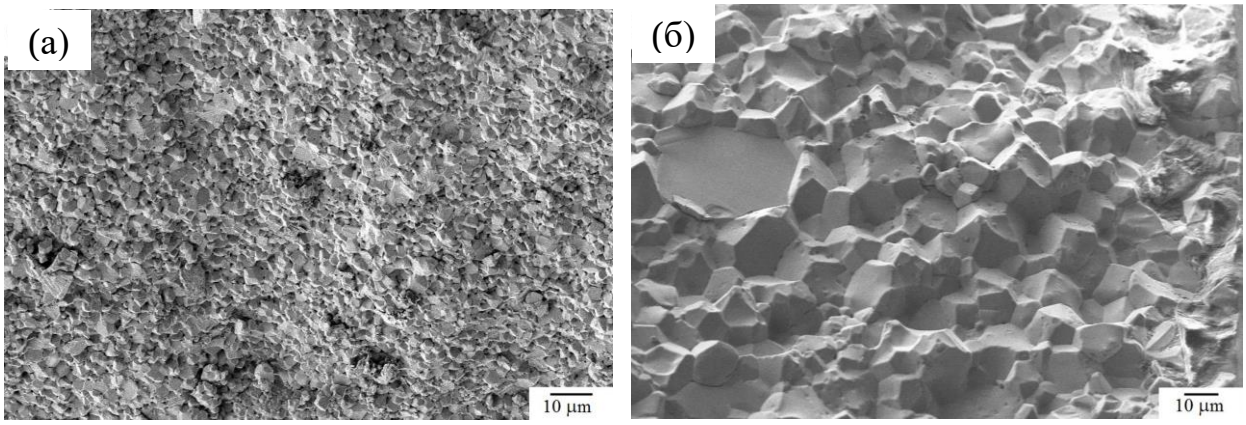


Рис. 25. СЭМ микроснимки керамики Sc_2O_3 (а) и 1 мас.% LiF: Sc_2O_3 (б)

Другая структура наблюдается для керамики с добавлением фторида лития (рис. 25б). Распределение зерен по размерам является бимодальным,

что указывает на процесс собирательной рекристаллизации. Средний размер зерна больше, чем в случае керамики Sc_2O_3. Это связано с механизмом жидкофазного спекания и характерно для многих керамических материалов при использовании фторида лития в качестве спекающей добавки [105,56]. Керамика имеет плотную структуру (с плотностью 99,2%), что обеспечивает ее итоговую прозрачность.

Таким образом, горячее пресование СВС порошков оксида скандия Sc_2O_3 позволяет в лучшей степени сформировать структуру керамики на основе оксида скандия Sc_2O_3.

Далее с целью установления возможности применения выбранных подходов для получения оптических материаллов на основе Sc_2O_3, легированного активными ионами, были синтезированы образцы керамики 1%LiF:Sc_2O_3 с добавкой 2 мол. % оксида иттербия. Концентрация активного иона была выбрана согласно литературным данным, в соответствии с которыми теплопроводность 2%Yb:Sc_2O_3 не уступает теплопроводности 2%Yb:Y_2O_3 и 2%Yb:Lu_2O_3 [55]. Дальнейшее увеличение степени легирования заметно ухудшает теплофизические свойства керамики на основе оксида скандия. Существенных различий в микроструктуре керамики, легированной Yb, по сравнению с нелегированной керамикой обнаружено не было.

На рис. 26 показаны спектры пропускания и люминесценции образца LiF, 2% Yb: Sc_2O_3, полученного горячим прессованием при 1600 ° С в течение 1 часа. На вставке к рис. 26а также показан внешний вид образца, легированного LiF. Полосы поглощения в области 900–1000 нм связаны с переходом $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} в матрице оксида скандия [101].

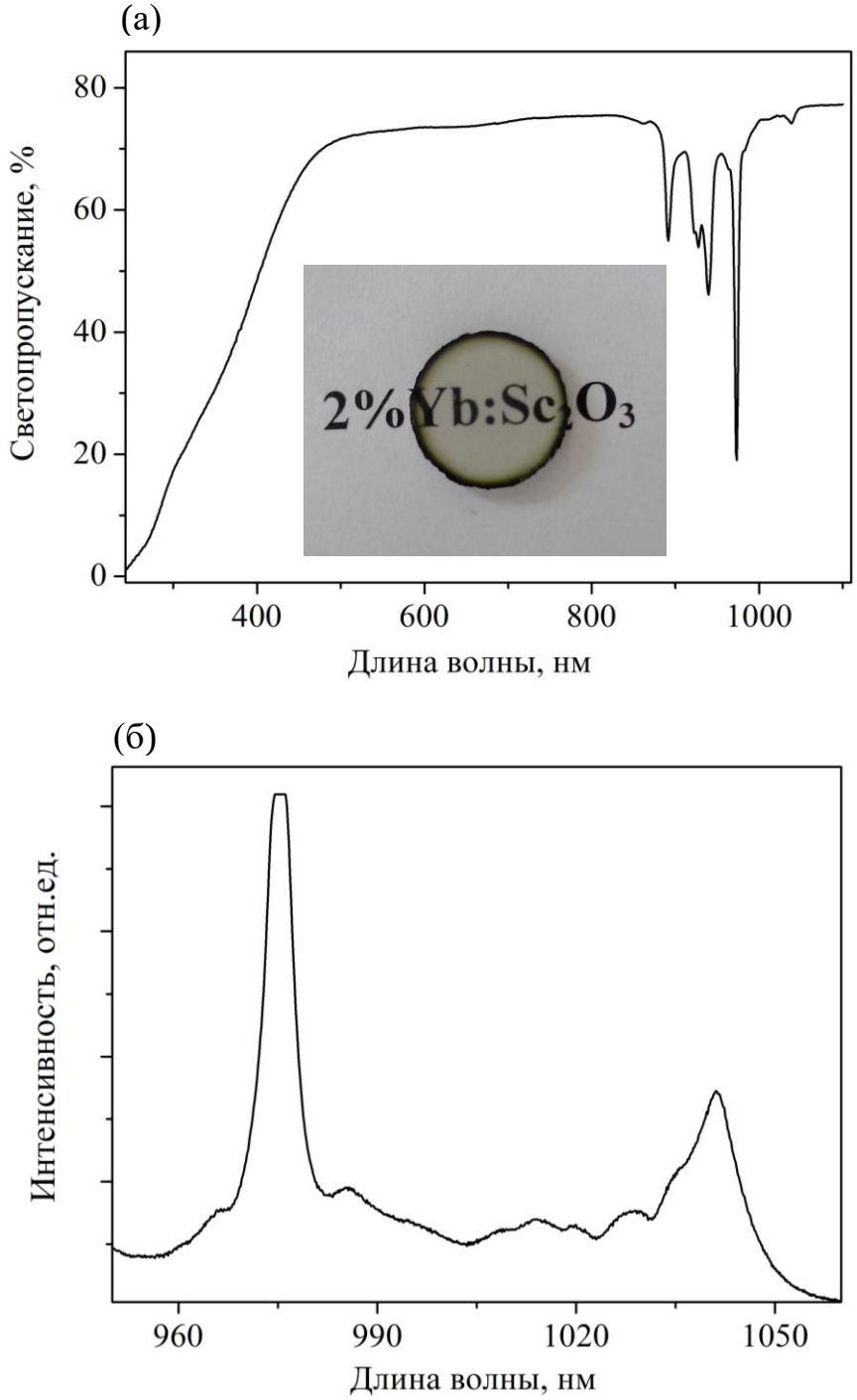


Рис. 26. Внешний вид и УФ-видимый-ИК-спектр пропускания (а) и спектр люминесценции керамики 2% Yb: Sc_2O_3 (б)

В области лазерной генерации ионов иттербия (на длине волны 1,04 мкм) пропускание керамики 2%Yb:Sc_2O_3 не изменяется по сравнению с нелегированным материалом Sc_2O_3 и составляет 78%.

Для определения возможности генерации лазерного излучения был выбран керамический образец с лучшими оптическими свойствами. Генерация в импульсно-периодическом режиме (длительность импульса накачки 3 мс, частота повторения импульсов Н 10 Гц) была достигнута при превышении порога мощности накачки 2,2 Вт. Длина волны генерации лазера составляла 1040 нм. Максимальная дифференциальная эффективность 24% была получена при использовании выходного зеркала с пропусканием 20% (рис. 27).

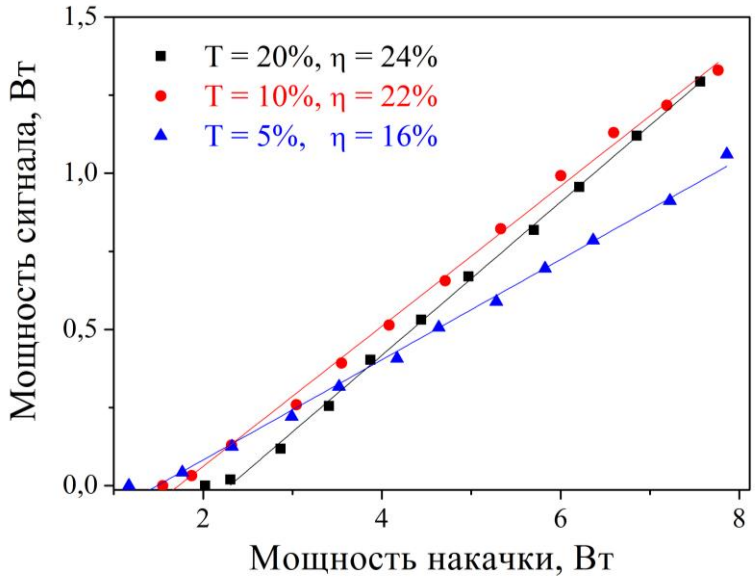


Рис. 27. Зависимость средней мощности лазерного излучения от средней поглощенной мощности накачки для образца керамики 2%Yb: Sc_2O_3

Таким образом, несмотря на то, что спекающие добавки несущественно влияют на морфологию СВС-порошков, их введение значимым образом сказывается на микроструктуре и оптическом пропускании керамики Sc_2O_3. Оксид иттрия даже при концентрации 20 % при вакуумном спекании не позволяет получить высокопрозрачную керамику. В отличие от оксида иттрия, применение подхода горячего прессования со спекающей добавкой фторида лития при содержании порядка 1 масс. % значительно снижает температуру спекания и позволяет получить керамику без видимых центров рассеяния.

Для керамики оксида скандия с добавками оксида иттербия проведено исследование оптических и люминисцентных свойств, показана возможность лазерной генерации, что подтверждает перспективность метода получения СВС нанопорошков оксидов редкоземельных элементов для оптической лазерной керамики.

Выводы

1. Рассчитаны основные термодинамические характеристики реакционных систем СВС - порошков оксида скандия: нитрат скандия – ацетат скандия $Sc(NO_3)_{3x}(CH_3CO)_{3(1-X)}$, нитрат скандия – ацетилацетонат скандия $Sc(NO_3)_{3x}(C_5H_7O_2)_{3(1-X)}$, нитрат скандия – глицин $xSc(NO_3)_3$ - $(1-X)NH_2CH_2COOH$. Выявлены оптимальные области составов систем для проведения синтеза, которые составили: x=0,65 – 0,7 для $Sc(NO_3)_{3x}(CH_3CO)_{3(1-X)}$, x=0,85 – 0,9 для $Sc(NO_3)_{3x}(C_5H_7O_2)_{3(1-X)}$ и x=0,4 – 0,5 для $xSc(NO_3)_3$ - $(1-X)NH_2CH_2COOH$

2. На основе результатов синхронного термоанализа разложения прекурсоров установлено, что инициирование СВС оксида скандия из смесей нитрат скандия – ацетат скандия, нитрат скандия – ацетилацетонат скандия, нитрат скандия – глицин связано с одной из стадий термодеструкции нитрата скандия, наиболее цело взаимодействие происходит в прекурсоре нитрат скандия – глицин.

3. Показано, что выбранные типы прекурсоров позволяют получить порошки оксида скандия дисперсностью ~ 30 $м^2/г$. Приемлемый уровень степени агломерации порошков обеспечивается использованием в качестве горючего глицина

4. Установлено влияние добавок Y_2O_3 и LiF на структуру и морфологию порошков оксида скандия Sc_2O_3. Показано, что легирование оксида скандия Sc_2O_3 фторидом лития LiF увеличивает как кристалличность, так и средний размер частиц нанопорошков оксида скандия Sc_2O_3, полученных методом СВС.

5. Разработана методика спекания оптической керамики оксида скандия с использованием СВС-порошков. Показано, что введение добавки Y_2O_3 в количестве 5 – 20 мольн.% и спекание в вакууме позволяет увеличить светопропускание керамики на основе Sc_2O_3 с 1% до ~ 61 %. Методом

горячего прессования при использовании добавки 1%LiF получены образцы прозрачной керамики оксида скандия Sc_2O_3 с пропусканием на длине волны 1 мкм ~ 78%. На полученном образце 2%Yb:Sc_2O_3 достигнута генерация лазерного излучения с дифференциальной эффективностью 24 %.

Список литературы

1. Brauer, G. Structural and solid state chemistry of pure rare earth oxides and hydroxides / G. Brauer // Progress in the science and technology of the rare earths,. Oxford: Pergamon Press. – 1968. – V. 3. – P. 434.
2. Haire, R.G. Comparisons of the binary oxides / L. Eyring, K.A. Gschneidner // Handbook on the physics and chemistry of the rare earths. – 1994. – V. 18. – P. 413 – 503.
3. Zinkevich, M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides / M. Zinkevich // Progress in Materials Science – 2007. – V. 52. – P. 597 – 647.
4. Krsmanovi´c, R. Structural characterization and of nanostructured Lanthanide - doped Sc_2O_3 prepared by Propellant synthesis / R. Krsmanovi´c, O.I. Lebedev, A. Speghini, M. Bettinelli, S. Polizzi, G. VanTendeloo // Nanotechnology. – 2006. – Vol. – P. 2805 – 2812
5. Blasse, G. Luminescent material / G.Blasse, B. Grabmeier // berlin springer. – 1994.
6. Ronda, C.R. Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays / C.R. Ronda, J. Lumin // Journal of Luminescence. – 1997. – V. 49. – P. 72–74.
7. Brenier, A. New criteria to choose the best yb^{3+} doped laser crystals / A. Brenier, G. Boulon // Europhysics letters. – 2001. – V. 55. – P. 647–652.
8. McKittricka, J. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis / J. McKittricka, L.E. Sheab, C.F. Bacalskia, E.J. Boszea // Displays. – 1999. – V. 19. – P. 169–170.
9. Zhang, Lei. Dependence of spectroscopic and thermal properties on concentration and temperature for Yb:Y_2O_3 transparent ceramics / L. Zhang, W. Pan, J. Feng // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. –V. 35. – № 9. – P. 2547–2554.
10. Snetkov, I. Study of the thermo-optical constants of Yb doped Y_2O_3, Lu_2O_3 and Sc_2O_3 ceramic materials / I. Snetkov, D. Silin, O. Palashov, E. Khazanov,

Y. Hideki, Y. Takagimi, Y. Hitoki, S. Akira, U. Ken-ichi, A. Kaminskii // Optical Society of America. – 2013. – V. 21. – № 18. – P. 21254–21263.

11. Peters, V. Growth and Spectroscopy of Ytterbium-Doped Sesquioxides, Dissertation, Hamburg (2001).
12. Peters, V. Growth of high-melting sesquioxides by the heat exchanger method / V. Peters, A. Bolz, K. Petermann, G. Huber // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 237–239. – P. 879–883.
13. Gazza, G.E. Transparent Sc_2O_3 by Hot-Pressing Ceramics / G.E. Gazza, D. Roderick B. Levine // Division Army Materials and Mechanics Research Center Watertown, Massachusetts 02172, USA.
14. Dutta, S. K. Transparent Y_2O_3 by hot-pressing / S. K. Dutta. E. Gazza // Materials Research Bulletin. – 1969. – V. 4. – P. 791.
15. Gazza, E. Transparent Oxide Compounds by Pressure Sintering / S. K. Dutta. E. Gazza // 72nd Annual Ceramic Society Meeting, – 1970.
16. Balabanov, S.S. Preparation of weakly agglomerated yttrium aluminum garnet powders by burning a mixture of yttrium aluminum hydroxynitrates, urea, and acetic acid / E.M. Gavrishchuk, V.V. Drobotenko, E.E. Katkova, V.A. Krylov, T. I. Storozheva, O.Yu. Chernova // Inorganic Materials. – 2012. –V. 48. –№ 4. – P. 407–409.
17. Ikesue, A. Ceramic laser materials / A. Ikesue, Y. Aung, // Nat Photonics. – 2008. –V. 2. –№ 12. – P. 721–727.
18. Ikesue, A. Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers / A. Ikesue // Optical Materials. – 2002. –V. 19. –№ 1. – P. 183–187.
19. Kaminskii, A. A. Microhardness and fracture toughness of Y_2O_3 and $Y_3Al_5O_{12}$ based nanocrystalline laser ceramics / A. A. Kaminskii, M. S. Akchurin, R. V. Gainutdinov, K. Takaichi, A. Shirakava, H. Yagi, T. Yanagitani, and K. Ueda // Crystallography Reports. – 2005. –V. 50. –№ 5. – P. 869–873.
20. Ikesue, A. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd-YAG ceramics for solid-state lasers / Ikesue A, Kinoshita

T, Kamata K, Yoshida K // American Ceramic Society. – 1995. –V. 78. –№ 5. – P. 1033–1040.

21. Aksay, I. Forming of Ceramics / I. Aksay, J.A. Mangels, G.L. Messing // Advances in Ceramics – 1983. –V. 9. – P. 94–104.
22. Lange, F. F. Sinterability of agglomerated powders / F. F. Lange // American Ceramic Society. – 1984. –V. 67. –№ 2. – P. 83 - 89.
23. Хасанов, О.Л. Проблемы компактирования нанопорошков для получения высокоплотных, высокопрозрачных оксидных керамик / О.Л. Хасанов, Ю.Л. Копылов // Нанотехника. – 2008. –V. 2. –№ 14. – P. 3 - 8.
24. Akchurin, M. Sh. Model of pore healing in the process of producing optical ceramics / M. Sh. Akchurin, R. V. Gaynutdinov, R. M. Zakalyukin, and A. A. Kaminskiy // Doklady Physics. – 2007. –V. 52. –№ 7. – P. 373 - 375.
25. Синтез минералов, под ред. Ю.М. Путилина, М.: «Недра», – 1987. – т. 2. – 206 с.
26. Snetkov,, I.L. Comparative characteristics of Yb:$(YLa)_2O_3$ laser ceramics / I.L. Snetkov, I.B. Mukhin, O.V. Palashov // Quantum Electronics – 2016. –V. 46. –№ 3. – P. 193 - 196.
27. Лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом, под ред. Зверева, М.: Радио и связь, – 1985. – 144 с.
28. Неорганическая и аналитическая химия скандия, под ред. Л.Н. Комиссарова, М.: Эдиториал УРСС, – 2001. – 512 с.
29. Способ получения оксида скандия / Ю.П. Кудрявский // Патент № 2257348 (РФ). – 2005.
30. Li, J. G. Sc_2O_3 nanopowders via hydroxyl precipitation: Effects of sulfate ions on powder properties / J. G. Li, T. Ikegami, T. Mori, Y. Yajima // American Ceramic Society. – 2004. –V. 87. –№ 6. – P. 1008–1013.
31. Li, J. G. Wet-chemical routes leading to Scandia nanopowders / J. G. Li, T. Ikegami, T. Mori, Y. Yajima // American Ceramic Society. – 2003. –V. 86. – № 9. – P. 1493–1499.
32. Ikegami, T. Fabrication of transparent yttria ceramics by the low-temperature

synthesis of yttrium hydroxide / T. Ikegami, J. G. Li, T. Mori, and Y. Moriyoshi // American Ceramic Society. – 2002. –V. 85. –№ 7. – P. 1725–1729.

33. Li, J. G. Solution-based processing of Sc_2O_3 nanopowders yielding transparent ceramics / J. G. Li, T. Ikegami, T. Mori // Materials Research Bulletin. – 2004. –V. 19. –№ 3. – P. 733–736.
34. Li, J. G. Monodispersed Sc_2O_3 precursor particles via homogeneous precipitation: Synthesis, thermal decomposition, and the effects of supporting anions on powder properties / J. G. Li, T. Ikegami, T. Mori, and Y. Yajima // Materials Research Bulletin. – 2003. –V. 18. –№ 5. – P. 1149–1156.
35. Takaichi, K. New data on investigation of novel laser ceramic on the base of cubic scandium sesquioxide: two-band tunable CW generation of Yb^{3+}:Sc^2O^3 with laser-diode pumping and the dispersion of refractive index in the visible and near-IR of undoped Sc_2O_3 / K. Takaichi, H. Yagi, P. Becker // Laser Physics Letters. – 2007. – V. 4. – № 7. – P. 507 – 510.
36. Li, J. G. Fabrication of transparent, sintered Sc_2O_3 ceramics / J. G. Li, T. Ikegami, and T. Mori // American Ceramic Society. – 2005. –V. 88. –№ 4. – P. 817–821.
37. Lu, B. Synthesis of Sc_2O_3 nanopowders and fabrication of transparent, two-step sintered Sc_2O_3 ceramics / B. Lu, Y. Wang, X. D. Sun and T. Sun // Advances in Applied Ceramics. – 2012. –V. 111. –№ 7. – P. 389–392.
38. Bravo, A.C. Synthesis of Yb-doped Sc_2O_3 nanocrystalline powders / A.C. Bravo // Author manuscript, published in "10th International Conference of the European Ceramic Society. – 2007. – P. 2282 – 2287. – ISBN: 3-87264-022-4.
39. Serivalsatit, K. Submicrometer Grain-Sized Transparent Erbium-Doped Scandia Ceramics / K. Serivalsatit J. Ballato // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. –V. 93. –№ 11. – P. 3657–3662.
40. Betz, U. Low-temperature deformation behavior of nanocrystalline 5 mol% yttria stabilized zirconia under tensile stresses / U. Betz, G. Scipione, E.

Bonetti, and H. Hahn // Nanostructured. Materials. – 1997. –V. 8. – P. 845.

41. Skandan, G. Nanostructured Y_2O_3:synthesis and relation to microstructure and properties / G. Skandan, H. Hahn and J.C. Parker // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1991. –V. 25. – P. 2389.
42. 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 // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. –V. 643. – P. 207–211.
43. Translucent rare earth oxide sintered article and method for production thereof / Y. Hideki, Y. Takagimi // Patent № 6825144. – 2004.
44. Ivanov, M. Highly transparent ytterbium doped yttrium lanthanum oxide ceramics / M. Ivanov, Yu. Kopylov // Journal of rare earths. – 2014. –V. 32. – № 3. – P. 254.
45. Permin, D.A. IR-transparent MgO-Y_2O_3 ceramics by self-propagating high-temperature synthesis and spark plasma sintering / D.A. Permin, M.S. Boldin, A.V. Belyaev, S.S. Balabanov, A.V. Novikova, V.A. Koshkin, A.A. Murashov, I.V. Ladenkov, A.A. Popov, E.A. Lantsev, N.M. Khamaletdinova // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 15786 – 15792.
46. Bogdanştefan, V. Structural investigations of Scandia – doped Zirconia nanopowders obtained by sol-gel method / V. Bogdanştefan // UPB Scientific Bulletin, Series B. – 2010. – V. 72. – P. 81 – 92.
47. Poirot, N. Sintering of nanostructured Sc_2O_3 ceramics from sol–gel-derived nanoparticles / N. Poirot, D. Bregiroux, L. Bianchi // Ceramics International. – 2015. – V. 41. –№ 3. – P. 3879 – 3887.
48. Beil, K. Yb-doped mixed sesquioxides for ultrashort pulse generation in the thin disk laser setup / K. Beil, C.J. Saraceno, C. Schriber, F. Emaury, O.H. Heckl, R.E. Baer, M. Golling, T. Su¨dmeyer, U. Keller, C. Kra¨nkel, G. Huber // Lasers and Optics. – 2013. – V. 113. – P. 13 – 18.
49. Benxue, J. Synthesis and properties of Yb:Sc_2O_3 transparent ceramics / J. Benxue, HU Chen, LI Jiang, KOU Huamin, SHI Yun, LIU Wenbin, PAN Yubai // Journal of rare earths. – 2011. – V. 29. –№ 10. – P. 951 – 953.

50. Shenzhou, Lu, Fabrication and spectral properties of Yb:$(Sc_{0.9}Y_{0.1})O_3$ transparent ceramics / L. Shenzhou, Y. Qiuhong, Z. Haojia, W. Yonggang, H. Dongdong // Optical Materials. . – 2013. – V. 35. – P. 793 – 797.
51. Hot-pressed transparent ceramics and ceramic lasers / J.S. Sanghera G.R. Villalobos, W.H. Kim, S.S. Bayya, B. Sadowski, I.D. Aggarwal // US Patent № 20120119147A1. – 2012.
52. Наноструктурная керамика. Порошковые технологии компактирования конструкционных материалов / О. Л. Хасанов, З. Г. Бикбаева. – Томск: Издательство Томского политехнического унивеситета, 2009. – 41 с.
53. Физические и химические основы нанотехнологий / Н.Г. Рамбиди, А.В. Берёзкин. – Москва: Физматлит, 2008. – 456 с.
54. Li, J. G. Fabrication of transparent Sc_2O_3 ceramics with powders thermallypyrolyzed from sulfate / J. G. Li, T. Ikegami, and T. Mori // Journal of Materials Research. – 2003. – V. 18. –№ 8. – P. 1816 – 1822.
55. Sanghera, J. Ceramic Laser Materials / J. Sanghera, W. Kim, G. Villalobos // Materials. – 2012. – V. 5. – № 2. – P. 258 – 277.
56. Balabanov, S.S. Fabrication of transparent MgAl2O4 ceramics by hot-pressing of sol-gel-derived nanopowders / S.S. Balabanov, R.P. Yavetskiy, A.V. Belyaev, E.M. Gavrishchuk, V.V. Drobotenko, I.I. Evdokimov, A.V. Novikova, O.V. Palashov, D.A. Permin, V.G. Pimenov // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – P. 13366 – 13371.
57. Balabanov, S.S. Densification peculiarities of transparent $MgAl_2O_4$ ceramics – effect of LiF sintering additive / S.S. Balabanov, A.V. Belyaev, A.V. Novikova, D.A. Permin, E.Y. Rostokina, R.P. Yavetskiy // Inorganic Materials. – 2018. – V. 54. – № 10. – P. 1045 – 1050.
58. Kingsley, J.J. Energetic materials in ceramics synthesis /J.J. Kingsley L.R. Pederson // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1993. – V. 296. – P. 361–366.
59. Kingsley, J.J. A novel combustion process for the synthesis of fine particle a-alumina and related oxide materials / J.J. Kingsley,K.C. Patil // Materials

Letters. – 1988. – V. 6. – № 11. – P. 427–432.

60. Kingsley, J.J. Combustion synthesis of fine particle rare earth orthoaluminates and yttrium aluminum garnet / J.J. Kinglsey, K. Suresh, K.C. Patil // Journal of solid state chemistry. – 1990. – V. 87. – P. 435–442.
61. Ravindranathan, P. Synthesis of lithium aluminate, mullite and coloured zirconia by a combustion process / P. Ravindranathan, S. Komarneni, R. Roy. // Journal Materials Letters. – 1993. – V. 12. – P. 369 – 373.
62. Production of Fine Powder of Yttrium Aluminum Garnet / Y. Takakimi, Y. Hideki, Y. Hiroo // Japanese Patent № 10101411. – 1998.
63. Lu, J. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystalline ceramics – a new generation of solid state laser and optical materials / J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama, A.A. Kaminskii // Journal of Alloys Compounds. – 2002. – V. 341. – P. 220– 225.
64. Lu, J. 110 w Ceramic Nd^{3+}:$Y_3A_{l5}O_{12}$ Laser / J. Lu, H. Yagi, K. Takaichi, T. Uematsu, J.-F. Bison, Y. Feng, A. Shirakawa, K.-I. Ueda, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii // Applied Physics B. – 2004. – V. 79. – P. 25–28.
65. Serivalsatit, K. Nanograined highly transparent yttria ceramics / K. Serivalsatit, B. Yazgan Kokuoz, B. Kokuoz, J. Ballato // Optics Letters. – 2009. – V. 34. – P. 1033–1035.
66. Pederson, L.R. Combustion synthesis of $YBa_2Cu_3O_{72}x$: glycine/metal nitrate method / L.R. Pederson, G.D. Maupin, W.J. Weber, D.J. McCready, R.W. Stephens // Journal Materials Letters. – 1991. – V. 10. – № 9. – P. 437 – 443.
67. Kingsley, J.J, Combustion synthesis of perovskite $LnCrO_3$ powders using ammonium dichromate / J.J. Kingsley, L.R. Pederson // Journal Materials Letters. – 1993. – V. 18. – P. 89 – 96.
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. Девятых РАН. – Нижний Новгород, 2012. – 101 с.

69. McKittricka, J. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis / J. McKittricka, L.E. Sheab, C.F. Bacalskia, E.J. Boszea // Displays. – 1999. –V. 19. – P. 169–172.
70. Permin, D.A. Synthesis and luminescence properties of Yb-doped Y_2O_3, Sc_2O_3 and Lu_2O_3 solid solutions nanopowders / D.A. Permin, S.V. Kurashkin, A.V. Novikova, A.P. Savikin, E.M. Gavrishchuk, S.S. Balabanov, N.M. Khamaletdinova // Optical Materials. – 2018. – V. 77. – P. 240 – 245.
71. Mann, R. Scandium ion doped yttrium oxide transparent ceramic from nitrate alanine microwave combustion synthesized nanopowders / Rekha Mann // Ceramics International. – 2014. – V. 40. – P. 6787 – 6791.
72. Гайворонский, П.Е. Установка для очистки жидкостей от нелетучих примесей / П.Е. Гайворонский, В.Г. Пименов // Заводская лаборатория. – 1984. – V. 50. – № 6. – P. 20 – 21.
73. Балабанов, С.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков Y_2O_3 из $Y(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1-x)}\cdot nH_2O$ / С.С. Балабанов, Е.М. Гаврищук, А.М. Кутьин, Д.А. Пермин // Неорганические материалы. – 2011. – V. 47. – № 5. – P. 484 – 488.
74. ИВТАНТЕРМО для WINDOWS термодинамическая база данных и программное обеспечение для ПК, версия 3.0. – Москва: ТЕРМОЦЕНТР РАН, – С. 1992 – 2005.
75. Неорганическая и аналитическая химия скандия, под ред. Л.Н. Комиссарова, М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.
76. Kut’in, A.M. Crystallization $(TeO_2)_{65}(MoO_3)_{35}$ / A.M. Kut’in, A.D. Plekhovich, A.A. Sibirkin // Neorganicheskie Materialy. – 2015. – V. 51. – № 12. – P. 1385 – 1392.
77. Medenbach, O. Refractive index and optical dispersion of rare earth oxides using a small-prism technique / O. Medenbach, D. Dettmar, R.D. Shannon, R.X. Fischerand W.M. Yen // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. – 2001. – V. 3. – P. 174 – 178.

78. 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. – P. 2457 – 2461.
79. Melnikov, P. Thermogravimetric study of the scandium nitrate hexahydrate thermolysis and computer modeling of intermediate oxynitrates / P. Melnikov, V.A. Nascimento, I. V. Arkhangelsky, L.C.S. De Oliveira, A.F. Silva, L.Z.Z. Consolo // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – V. 119. – P. 1073 – 1079.
80. Qiang, L. Fabrication of Yb:Sc_2O_3 laser ceramics by vacuum sintering co-precipitated nano-powders / L. Qiang, Z. Dai, D. Hreniak, S. Li, W. Liu, W. Wang, W. Luo, C. Li, J. Dai, H. Chen, H. Kou, Y. Shi,Y. Pan, J. Li, // Optical Materials. – 2017. – V. 72. – P. 482 – 490.
81. Ribot, J. X-ray and spectroscopic investigations of the structure of yttrium acetate tetrahydrate / J. Ribot, P. Toledano, C. Sanchez // Inorganica chimica acta. – 1991. – V. 185. – № 2. – P. 239 – 245.
82. Lange, F.F. Sinterability of Agglomerated Powders / F.F. Lange // Journal of American Ceramic Society. – 1984. – V. 67. – № 2. – P. 83 – 89.
83. Экстракция скандия трибутилфосфатом из растворов минеральных кислот и их смесей минеральных / С. С. Коровин, А. М. Резник. – М.: Наука, Химия процессов экстракции, 1972. – 172 – 177 с.
84. О механизме экстракции скандия трибутилфосфатом из солянокислых растворов / А. П. Бобылев, В. П. Кривенко, А. Л. Каплан, Л. Н. Комиссарова. – М.: Координационная химия, 1979. – Т. 5. – №7. – С. 1003 – 1007.
85. Состояние и комплексообразование скандия в растворах минеральных кислот / А. П. Самоделов. – М.: Радиохимия, 1964. – №6. – 568 с.
86. Экстракция скандия и сопутствующих элементов из хлоридных растворов ТБФ / П. Г. Бережко, Д. А. Гранат, С. С. Коровин, А. М.

Резник. – М.: Журнал прикладной химии, 1973. – Т.46. – №4. – С. 757 – 760.

87. Экстракция нитрата скандия трибутилфосфатом / А. П. Самоделов. – М.: Журнал неорганическая химия, 1965. – Т. 10. – № 9. – С. 2180 – 2183.
88. Экстракционное рафинирование скандия / А.А. Листопадов, Г.П. Никитина, Л.Б. Шпунт. – М.: Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе: Тезисы докладов Международной конференции Красноярск, 1995. 127 с.
89. Zhang, P. A solvent extraction process for the preparation of ultrahigh purity scandium oxide / P. Zhang, S. You, L. Zhang // Hydrometallurgy. – 1997. – V. 47. – № 1. – P. 47 – 56.
90. Qiao, X. Fabrication, optical properties and LD-pumped 2.7μm laser performance of low Er^{3+} concentration doped LuO transparent ceramics / X. Qiao, H. Huang, H. Yang, L. Zhang, L. Wang, D. Shen, J. Zhang // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 640. – P. 51 – 55.
91. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.2. под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, учебное пособие для вузов издание 2-е. – 1976. – 360 с.
92. Технология глубокой очистки оксида скандия от примесей с получением оксида скандия высокой чистоты / Ю.П. Кудрявский. – М.: Известия высших учебных заведений, цветная металлургия. – 2011. – №5. – С. 24 – 26.
93. Проблемы технологического горения / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: Процессы горения в химической технологии и металлургии. – 1975. – С. 5 –28.
94. Ma, M. Fabrication of transparent Yb:Sc_2O_3 ceramics by hot isostatic pressing without sintering additive / M. Ma, L. Dong, W. Jing, T. Xu, B. Kang, F. Hou // Materials Science and Engineering. – 2019. – P. 678.

95. Balabanov, S.S. Transparent Yb:$(YLa)_2O_3$ ceramic by self-propagating high temperature synthesis (SHS) and microwave sintering / S.S. Balabanov // Optical materials. – 2013. – V. 35. – P. 727 – 730.
96. Qiang, L. Fabrication and laser oscillation of Yb:Sc_2O_3 transparent ceramics from co-precipitated nano-powders / L. Qiang // – 2018. – V. 38. – №4. – P. 1632 – 1638.
97. Lagatsky, A.A. Passively mode locked femtosecond Tm:Sc_2O_3 laser at 2.1 μm / A.A. Lagatsky, P. Koopmann, P. Fuhrberg, G. Huber, C. T. A. Brown, W. Sibbett // Optics Letters. – 2012. – V. 37. – P. 437 – 439.
98. Koopmann, P. Holmium-doped Lu_2O_3, Y_2O_3, and Sc_2O_3 for lasers above 2.1 μm / P. Koopmann, S. Lamrini, K. Scholle, M. Scha¨fer, P. Fuhrberg, G. Huber // Optical Society of America. – 2013. – V. 21. – №3. – P. 3926.
99. Ter-Gabrielyan, N. Performance analysis of the ultra-low quantum defect Er^{3+}:Sc_2O_3 laser / N. Ter-Gabrielyan, V. Fromzel, M. Dubinskii // Optical Materials Express. – 2011. – V. 1. – P. 503 – 513.
100. Способ получения летучих ацетилацетонатов редкоземельных металлов / А.П. Борисов, В.Д. Махаев // Патент Российской Федерации №2027697.
101. Rubat du Merac, M. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel / M. Rubat du Merac, H.J. Kleebe, M.M. Muller, I.E. Reimanis // American Ceramic Society. – 2013. – V. 96. – № 11. – P. 3341 – 3365.
102. Futami, Y. Optical and scintillation properties of Sc_2O_3, Y_2O_3 and Lu_2O_3 transparent ceramics synthesized by SPS method / Y. Futami, T. Yanagida, Y. Fujimoto, J. Pejchal ,M. Sugiyama, S. Kurosawa, Y. Yokota, A. Ito, A. Yoshikawa, T. Goto // Radiation Measurements. – 2013. – V. 55. – P. 136 – 140.
103. Fukabori, A., Chani, V., Kamada, K., Yanagida, T., Yokota, Y., Moretti, F., Kawaguchi, N., Yoshikawa, A., 2011. Growth of Y_2O_3, Sc_2O_3 and Lu_2O_3 crystals by the micro-pulling-down method and their optical and scintillation

characteristics / A. Fukabori, V. Chani, K. Kamada, T. Yanagida, Y. Yokota, F. Moretti, N. Kawaguchi, A. Yoshikawa // Journal of Crystal Growt. – 2011. – V. 318. – P. 823 – 827.

104. Hot - pressed transparent ceramics and ceramic lasers / S. Jasbinder Sanghera, R. Guillermo Villalobos, K. Woohong, S. Shyam Bayya // US Patent 20120119147A1.

105. Rubat du Merac, M. Fifty years of research and development coming to fruition: unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl2O4) spinel / M. Rubat du Merac, H.-J. Kleebe, M.M. Muller, I.E. Reimanis // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – V. 96. – № 11. – P. 3341 – 3365.

106. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л.Н. Комиссарова. – М.: Эдиториал УРСС. – 2001. – 512 с.

107. Messing, G.L. Toward pore-free ceramics / G.L. Messing, A.J. Stevenson // Science. – 2008. – V. 322. – № 5900.– P. 383 – 384.

108. Solomonov, V. I. Optical properties of ytterbium - doped yttrium oxide ceramics / V.I. Solomonov, V.V. Osipov, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, A.I. Lipchak // Physica status solidi A. – 2016. – V. 214. – № 5.– P. 1 – 6.

109. Osipov, V. V. Effect of Iso - and Heterovalent Additives on Characteristics of Highly Transparent Nd(Yb):Y_2O_3 ceramics / V. V. Osipov, K. E. Luk'yashina V. A. Shitov, A. N. Orlov, V. V. Platonov, A. V. Spirin // Bulletin of the lebedev physics institute. – 2009. – V. 36. – № 12.– P. 347 – 349.

110. Zhang, L. Dependence of spectroscopic and thermal properties on concentration and temperature for Yb:Y_2O_3 transparent ceramics / L. Zhang, W. Pan, J. Feng // Journal of the European ceramic society. – 2015. – V. 35. – № 9.– P. 2547 – 2554.

111. Majima, K. Effect of LiF addition on the preparation of transparent Y_20_3 by the vacuum hot pressing method / K. Majima, N. Niimi, M. Watanabe, S. Katsuyama and H. Naga// Journal of Alloys and Compounds. – 1993. – V. 193. – P. 281 – 282.

112. Балабанов С.С. Получение нано дисперсных порошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом, методом СВС / С.С. Балабанов, Е.М. Гаврищук, В.В. Дроботенко, А.М. Кутьин, В.С. Поляков, Т.И. Сторожева // Неорганические материалы. – 2009. – V. 45. – № 2.– P. 194 – 198.
113. Snetkov, I.L. Study of the thermo-optical constants of Yb doped Y_2O_3, Lu_2O_3 and Sc_2O_3 ceramic materials / I.L. Snetkov, D.E. Silin, O.V. Palashov, E.A. Khazanov, H. Yagi, T. Yanagitani, H. Yoneda, A. Shirakawa, K. Ueda // Optical Society of America. – 2013. – V. 21. – № 18. – P. 21254 – 21263.
114. Cardinali, V. Determination of the thermooptic coeficient dn/dT of ytterbium doped ceramics (Sc_2O_3, Y_2O_3, Lu_2O_3, YAG), crystals (YAG, CaF_2) and neodymium doped phosphate glass at cryogenic temperature / V. Cardinali, E. Marmois, B. Le Garrec, G. Bourdet // Optical Materials. – 2012. – V. 34. – № 6. – P. 990 – 994.
115. Solid-State Laser Engineering / W. Koechner, - Springer, 1988. – 105 с.
116. Snetkov, I. L. Thermo-optical constants of sesquioxide laser ceramics Yb^{3+}:Ln_2O_3 (Ln=Y,Lu,Sc) / 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 // Physica status solidi C. – 2013. – V. 10. – № 6. – P. 907 – 913.
117. Poirot, N. Sintering of nanostructured Sc_2O_3 ceramics from sol-gel-derived nanoparticles / N. Poirot, D. Bregiroux, P. Boy, C. Autret-Lambert, P. Belleville L. Bianchi // Ceramics international. – 2015. – V. 41. – P. 3879 – 3887.
118. Получение и очистка летучих металлокомплексов: учебно-методическое пособие / А.А. Сибиркин, А.В. Новикова, Д.А. Пермин. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2021. – 19 с.
119. Permin, D.A. Synthesis and luminescence properties of Yb-doped Y_2O_3, Sc_2O_3 and Lu_2O_3 solid solutions nanopowders / D.A. Permin, S.V. Kurashkin, A.V. Novikova, A.P. Savikin, E.M. Gavrischuk, S.S. Balabanov, N.M. Khamaletdinova // Optical Materials. – 2018. – V. 77. – P. 240 – 245.

120. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов / Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 386 с.
121. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов / Н.А. Комисарова, Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 386 с.
122. Пасечник, Л.А. Карбонизационная технология извлечения скандия из шлама глиноземного производства / Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, С.П. Яценко // Цветная металлургия. – 2009. – № 1. – P. 2 – 26.
123. Esposito, L. A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel ($MgAl_2O_4$) by hot pressing / L. Esposito, A. Piancastelli, P. Miceli, S. Martelli // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – № 2. – P. 651 – 661.
124. Fornasiero, L. Czochralski growth and laser parameters of RE^{3+}- doped Y_2O_3 and Sc_2O_3 / L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber // Ceramics International. – 2000. – V. 26. – P. 589 – 592.
125. Balabanov, S.S. Self-propagating high-temperature synthesis of $(Ho_{1-x}La_x)_2O_3$ 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. 2547 – 2554. Balabanov, S.S. Preparation of Weakly Agglomerated Yttrium Aluminum Garnet Powders by Burning a Mixture of Yttrium Aluminum Hydroxynitrates / S.S. Balabanov, E.M. Gavrishchuk, V.V. Drobotenko, E.E. Katkova, V.A. Krylov, T.I. Storozheva, O.Yu. Chernova // Inorganic Materials. – 2012. – V. 48. – № 4. – P. 407 – 409.
126. Sanghera, J. 10% Yb^{3+}- Lu_2O_3 Ceramic Laser with 74% Efciency / J. Sanghera // Optics. Letters. – 2011. – V. 36. – № 4. – P. 576 – 578.
127. Матвеев, В. А. Получение оксида алюминия с низким содержанием примесей на основе переработки алюмоаммониевых квасцов, выделенных из нефелина / В. А. Матвеев, Д. В. Майоров // Цветные металлы. – 2018. – V. 11. – P. 45 – 50.

128. Новиков, В. А. Влияние содержания восстановителя в реакции растворного синтеза горением на параметры горения и свойства получаемых продуктов / В. А. Новиков, И. А. Фирсова // Научно – практический журнал Современные материалы, техника и технологии. – 2017. – V. 14. – № 6. – P. 93 – 100.
129. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / А.Г. Мержанов – Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с. – ISBN 5-900829-21-9.
130. Mangalaraja, R.V. Combustion synthesis of Y_2O_3 and Yb–Y_2O_3 Part I. Nanopowders and their characterization / R.V. Mangalaraja // Journal of materials processing technology. – 2008. – V. 208. – P. 415 – 422.
131. Balabanov, S.S. Self-propagating high-temperature synthesis of $(Ho_{1-x}La_x)_2O_3$ 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. 93 – 100.
132. Балабанов С.С. Получение нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом, методом самораспространяющегося высокотемпературного / Неорганические материалы. – 2009. – V. 45. – № 2. – P. 194 – 198.
133. Liu, Y. Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Yttrium Aluminum Garnet Powder Using Triethanolamine / Y. Liu, L. Gao // Journal of American Ceramic Society. – 2003. – V. 86. – № 10. – P. 1651 – 1653.
134. Kakade, M.B. Yttrium aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate–urea solution combustion reactions—a comparative study / M.B. Kakade, S. Ramanathan, P.V. Ravindran // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – V. 350. – P. 123 – 129.
135. Неорганическая и аналитическая химия Скандия / Комиссарова Л.Н. – Москва: УРСС, 2001, – 512 с.
136. Ribot, J. X-ray and Spectro- scopic Investigations of the Structure of Yttrium Acetate Tetrahydrate / J. Ribot, P. Toledano, C. Sanchez // Inorganica

Chimica Acta. – 1991. – V. 185. – № 2. – P. 239 – 245.

137. Huang M. Thermal Decomposition Kinetics of Glycine in Nitrogen Atmosphere / M. Huang, S. Lv, C. Zhou // Thermochimica Acta. – 2013. – V. 552. – P. 60 – 64.

138. Яблоков В.А. Исследование термической стабильности глицина, аланина и серина / В.А. Яблоков, И.Л. Смельцова, И.А. Зеляев, С.В. Митрофанова // Журнал общей химии. – 2009. – V. 79. – № 8. – P. 1344 – 1346.

139. Балабанов, С.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков Y_2O_3 из $Y(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1-x)} \cdot nH_2O$ / С.С. Балабанов, Е.М. Гаврищук, А.М. Кутьин, Д.А. Пермин // Неорганические материалы. – 2011. – V. 47. – № 5. – P. 484 – 488.

140. Melnikov, P. Thermogravimetric Study of the Scandium Nitrate Hexahydrate Thermolysis and Computer Modeling of Intermediate Oxynitrates / P. Melnikov, V.A. Nascimento, I.V. Arkhangelsky, L.C.S. De Oliveira, A.F. Silva, L.Z.Z. Consolo // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – V. 119. – P. 1073 – 1079.

141. Fornasier, L. New Oxide Crystals for Solid State Lasers / L. Fornasier, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber // Crystal Research and Technology. – 1999. – V. 34. – № 2. – P. 255 – 260.

142. González-Cortés S.L., Fundamentals, properties and applications of Solid Catalysts Prepared by Solution Combustion Synthesis (SCS) / S.L. González-Cortés, F.E. Imbert // Applied Catalysis A. – 2013. – V. 452. – P. 117 – 131.

143. Nersisyan, H.H. Combustion Synthesis of Zero-, One-, Two- and Three-Dimensional Nanostructures: Current Trends and Future Perspectives / H.H. Nersisyan, J.H. Lee, J.R. Ding, K.S. Kim, K.V. Manukyan, A.S. Mukasyan // Progress in Energy and Combustion Science. – 2017. – V. 63. – P. 79 – 118.

144. Кутьин, А.М. Кинетика кристаллизации стекол $(TeO_2)_{1-x}(MoO_3)_x$ по данным ДСК / А.М. Кутьин, А.Д. Плехович, А.А. Сибиркин // Неорганические материалы. – 2015. – V. 51. – № 12. – P. 1385 – 1392.

145. Kutyin, A.M. Kinetics and Formation Mechanism of Yttrium Aluminum Garnet from an Amorphous Phase Prepared by the Sol–Gel Method / A.M. Kutyin, E.Ye. Rostokina, E.M. Gavrishchuk, V.V. Drobotenko, A.D. Plekhovich, P.A. Yunin // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – № 9. – P. 10616 – 10623.
146. Zhang, Lei Dependence of spectroscopic and thermal properties on concentration and temperature for Yb:Y_2O_3 transparent ceramics / Lei Zhang, Wei Pan, Jing Feng // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – № 9. – P. 2547 – 2554.
147. Гаврищук, Е.М. Термодинамический анализ условий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) нанопорошков оксидов скандия и лютеция / Е.М. Гаврищук, О.Н. Клюсик, А.М. Кутьин, Д.А. Пермин // Неорганические материалы. – 2015. – V. 51. – № 9. – P. 1039 – 1044.
148. Кутьин, А.М. Кинетика кристаллизации стекол $(TeO_2)_{1-x}(MoO_3)_x$ по данным ДСК / А.М. Кутьин, А.Д. Плехович, А.А Сибиркин // Неорганические материалы. – 2015. – V. 51. – № 12. – P. 1385 – 1392.
149. 40 лет СВС: итоги деятельности и их значение / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН, 2007. – 77 с.
150. Lu, X. Synthesis of highly sinterable Yb:Sc_2O_3 nanopowders for transparent ceramic / X. Lu, B. Jiang, J. Li, W. Liu, L. Wang, X. Ba, Y. Pan // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – № 4. – P. 4695 – 4700.
151. Srinatha, N. The effect of fuel and fuel-oxidizer combinations on ZnO nanoparticles synthesized by solution combustion technique / N. Srinatha, K. V. Dinesh, K. G. M. Nair, B. Angadi // Advanced Powder Technology. – 2015. – V. 26. – № 5. – P. 1355 – 1363.
152. Lu, S. Fabrication and spectral properties of Yb:$(Sc_{0.9}Y_{0.1})_2O_3$ transparent ceramics / S. Lu, Q. Yang, H. Zhang, Y. Wang, D. Huang // Optical Materials. – 2013. – V. 35. – № 4. – P. 793 – 797.
153. Esposito, L. Microwave sintering of Yb:YAG transparent laser ceramics / L.

Esposito, A. Piancastelly, Yu. Bykov, S. Egorov, A. Eremeev // Optical Materials. – 2013. – V. 35. – № 4. – P. 761 – 765.