

На правах рукописи



Пермин Дмитрий Алексеевич

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ОКСИДОВ МАГНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ
ИНФРАКРАСНОЙ ТЕХНИКИ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора химических наук

1.4.1. – Неорганическая химия

Нижний Новгород – 2025

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» (ННГУ им. Н. И. Лобачевского) и в лаборатории Высокочистых оптических материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН (ИХВВ РАН).

Официальные
оппоненты **Баннов Александр Георгиевич**, д.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории химической технологии функциональных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Ломонова Елена Евгеньевна, д.т.н., заведующая лабораторией ОНТ НЦЛИМТ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

Евлашин Станислав Александрович, д.х.н., доцент центр технологий материалов Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

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

Защита состоится « 28 » апреля 2026 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 (Д 212.166.08) по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, Нижний Новгород, пр-кт Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и на сайте <https://diss.unn.ru/1612>

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, доцент

Буланов Е.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Керамические материалы, прозрачные в видимой и инфракрасной (ИК) области спектра, находят широкое применение в качестве активных лазерных сред, инфракрасных окон и обтекателей, оболочек ламп и прозрачной брони. Благодаря поликристаллической структуре они существенно превосходят по многим физико-техническим свойствам (термостойкость, механическая прочность и др.) стёкла и в ряде случаев монокристаллы, а широкие возможности керамической технологии в изготовлении оптических элементов больших размеров и сложной формы определяют экономическую эффективность их производства.

Особый интерес представляют материалы ближнего и среднего ИК-диапазона, в котором находятся окна прозрачности атмосферы, критичные для ряда гражданских и военных применений, таких как создание средств противодействия и устройств связи на больших открытых расстояниях, а также оптических элементов аэрокосмической техники.

Эксплуатация подобных материалов предполагается в условиях экстремальных температурных режимов и интенсивных механических нагрузок, что обуславливает ряд требований к их свойствам. Кроме прозрачности, в том числе при повышенных температурах, целевыми характеристиками также являются высокая микротвёрдость и теплопроводность.

Исходя из конкретного применения, предпочтение отдаётся в пользу керамик на основе алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4), оксинитрида алюминия (AlON), оксида иттрия (Y_2O_3), оксида магния (MgO), поликристаллов селенида или сульфида цинка (ZnSe , ZnS) и некоторых других материалов. Перечисленные соединения образуют кристаллы кубической сингонии, что необходимо для обеспечения изотропности их оптических свойств и, как следствие, отсутствия влияния размера зёрен на пропускание ИК-излучения. Таким образом,

номенклатура потенциальных оптических керамик ограничена, а свойства известных материалов изучены и практически исчерпаны.

На этом фоне продолжают развиваться работы по изготовлению анизотропных поликристаллических оптических материалов, зачастую имеющих более высокие оптические или механические свойства. Так, большое количество публикаций посвящено получению прозрачных керамик оксидов алюминия (Al_2O_3) и циркония (ZrO_2), фторапатита (FAP, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) и др. Даже при условии спекания их до теоретической плотности, отличие показателя преломления вдоль разных кристаллографических осей будет определять светорассеяние на границах зёрен, что приведёт к потере прозрачности материала. Преодолеть такое ограничение возможно при спекании плотной беспористой керамики с размером зёрен существенно меньше длины волны проходящего излучения.

Схожий принцип лежит в основе получения ИК-прозрачных композиционных керамик на основе оксида магния и оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ, RE), таких как иттрий, гадолиний, лютеций и др. Оксиды магния и РЗЭ имеют низкую обоюдную фазовую растворимость и не образуют соединений, поэтому при их спекании происходит образование двухфазной (композиционной) структуры. Из-за значительной разницы в показателях преломления фаз MgO и RE_2O_3 ($\sim 0,2$) влияние размера зёрен для данного композита проявляется особенно сильно. На данный момент, технически достижимым является получение керамики $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ со средним размером зёрен на уровне 100 нм, что позволяет изготавливать материал с пропусканием в диапазоне длин волн 3 – 6 мкм на уровне монокристаллов оксидов – компонентов.

В последние 10 – 15 лет было показано, что по совокупности свойств композиты $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ способны конкурировать с традиционными оптическими материалами или даже превосходят их. Это определило интерес исследователей к ИК-прозрачным керамикам $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ что отражается в возрастающем объёме публикаций по данной тематике. Тем не менее, выполненные работы не затрагивают ряд фундаментальных вопросов, связанных с условиями формирования плотной наноструктурированной ИК-прозрачной керамики, а

также взаимосвязи между составом, строением и свойствами композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

Так, на момент начала диссертационного исследования отсутствовали модельные представления о взаимосвязи пористости, размера зёрен и светорассеяния в керамиках $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, а также методики определения вкладов зёрненной структуры и дефектов пористости в формирование спектра пропускания.

Применительно к основополагающим стадиям получения композиционных ИК-прозрачных керамик опубликовано достаточно большое количество работ, однако их результаты разрозненны и противоречивы, а сравнительные исследования возможностей различных методов консолидации для формирования требуемой микроструктуры керамик $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ не проведены. Нераскрытыми остаются также ряд фундаментальных проблем, связанных с установлением условий протекания реакций синтеза порошков для спекания, влиянии их химического состава, степени чистоты и условий деагломерации на свойства получаемых керамических материалов.

Более того, подавляющее количество опубликованных работ посвящены композитам на основе оксида иттрия, рассматриваемым в контексте создания материалов проходной оптики диапазона 3 – 5 мкм. Данных о получении, люминесцентных и магнитооптических свойствах композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с другими РЗЭ недостаточно для формирования представления о перспективах использования композиционных материалов для использования в лазерной технике.

Целью диссертационного исследования явилась разработка фундаментальных основ технологии получения и исследование свойств ИК-прозрачных нанокomпозиционных керамик на основе оксидов магния и редкоземельных элементов; включая синтез исходных порошков, их консолидацию в плотные компакты с минимальным размером зёрен, а также определение влияния микроструктуры на оптические и механические свойства получаемых композитов.

Задачи

1. Разработка метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) высокодисперсных слабоагломерированных особо чистых порошков оксид магния – оксид редкоземельного элемента широкого диапазона составов, оптимизация параметров синтеза на основании результатов физико-химического исследования условий протекания химических реакций синтеза, дисперсности и микроструктуры порошков;
2. Сравнительное исследование возможностей различных методов консолидации СВС-порошков $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu$) для формирования плотной композиционной микроструктуры с размером зёрен фаз-компонентов на уровне 100 нм;
3. Оптимизация режимов консолидации композиционных керамик $RE_2O_3 - MgO$, согласованная с условиями синтеза и деагломерации порошков, направленная на получение наноструктурированного материала с максимальным пропусканием в ИК-диапазоне длин волн;
4. Определение взаимосвязи макросостава керамики $RE_2O_3 - MgO$ а также содержания примесей в исходных порошках, с характеристиками их микроструктуры, основными механическими и оптическими свойствами;
5. Создание модельных представлений о зависимости спектра оптических потерь от среднего размера зёрен керамики $Y_2O_3 - MgO$ и концентрации дефектов пористости; разработка методики спектрального определения вида рассеивающих центров в композиционных материалах $RE_2O_3 - MgO$;
6. Получение новых композитов на основе $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu$), легированных ионами Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} , и магнитооптической керамики $Dy_2O_3 - MgO$; исследование их основных оптических свойств, оценка перспективности их практического использования в лазерной технике.

Научная новизна

- Расширена номенклатура ИК-прозрачных композиционных материалов, получено более 20 новых композитов $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu, Dy$) на

основе индивидуальных оксидов РЗЭ и их твердых растворов. Для всех новых материалов проведено определение фазового состава, основных механических и оптических свойств;

- Впервые для прогнозирования состава продуктов и условий протекания реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза оксидов редкоземельных элементов и композита $Y_2O_3 - MgO$ выполнено термодинамическое исследование реакционных систем «нитрат металла – органическое горючее»;

- Впервые проведена оценка влияния чистоты исходных соединений на формирование примесного состава и оптическое пропускание композиционной керамики $Y_2O_3 - MgO$ в инфракрасном диапазоне;

- Впервые проведен синтез и исследованы люминесцентные свойства композитов $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu$) легированных ионами Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} ; в материалах легированных ионами Ho^{3+} и солегированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} установлено существование интенсивной анти-стоксовой люминесценции, что позволяет рассматривать разработанные композиционные керамики как среду для изготовления визуализаторов ИК-излучения;

- Впервые проведено сравнительное исследование процессов консолидации и формирования зёрненной структуры керамики $Y_2O_3 - MgO$ методами электроимпульсного плазменного спекания, горячего прессования и микроволнового свободного спекания. Установлены условия формирования плотной микроструктуры, температурный интервал усадки и особенности спектров оптических потерь, обусловленных методом спекания;

- Впервые проведена оценка границы коротковолнового края пропускания и спектрального характера потерь на рассеяние композитов $Y_2O_3 - MgO$ с учётом эффектов взаимного влияния фаз компонентов на межзёрненное рассеяние в концентрированных системах (интерференционного просветления и аномального рассеяния), что позволило дать значительно более близкую к наблюдаемой на практике картину межзёрненного рассеяния композиционного материала $Y_2O_3 - MgO$ по сравнению с использованной ранее моделью независимых рассеивателей.

Практическая ценность и реализация результатов

- На основании комплексного исследования свойств СВС-порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Dy}$) согласованных с результатами термодинамического исследования реакционных систем даны рекомендации по выбору составов прекурсоров синтеза, обеспечивающих высокую дисперсность и низкую степень агломерации целевых порошков;
- Разработаны методики и установлены экспериментальные условия получения плотных композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Dy}$), имеющих пропускание в средневолновом ИК-диапазоне на уровне монокристаллов – индивидуальных оксидов магния и РЗЭ;
- На основе анализа экспериментальных спектров пропускания образцов композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и данных их дисперсионного анализа разработана методика идентификации потерь на межзёренное рассеяние ($\text{MgO} / \text{RE}_2\text{O}_3$) и рассеяние на дефектах, позволяющая выделить их вклады в полные оптические потери материала;
- На основе композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sc}, \text{Lu}$) легированных ионами $\text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$ и Ho^{3+} , изготовлены визуализаторы лазерного ближнего ИК - излучения, обладающие порогом лазерного пробоя более 4 кВт/см^2 при действии непрерывного лазерного излучения на длине волны $\sim 1 \text{ мкм}$ и импульсов с пиковой мощностью до $8,5 \text{ МВт/см}^2$ на длине волны $1,94 \text{ мкм}$;
- В керамике $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ продемонстрирован магнитооптический эффект вращения плоскости поляризации излучения, на основании сравнения механических и теплофизических свойств показана перспективность композиционных материалов для изготовления изоляторов и вращателей Фарадея.

Наиболее значимые результаты, выносимые на защиту

1. Результаты физико-химического исследования процессов, протекающих при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе высокодисперсных порошков оксидов редкоземельных элементов и их композитов с оксидом магния;

2. Экспериментальные методики синтеза порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Dy}$) методом CBC в варианте растворного горения и комплексное исследование морфологических и структурных свойств полученных материалов;
3. Экспериментальные методики и сопоставление условий консолидации, микроструктуры и оптических свойств композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Dy}$) при получении методами горячего прессования, электроимпульсного плазменного спекания и микроволнового спекания;
4. Методика исследования дефектной структуры композиционных керамик оксид РЗЭ – оксид магния и идентификации потерь на межзёренное рассеяние ($\text{MgO} / \text{RE}_2\text{O}_3$) и рассеяние на дефектах, позволяющая выделить их вклады в полные оптические потери материала;
5. Результаты оптимизации условий деагломерации порошков $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ размолот в планетарной мельнице, влияние дополнительной обработки на формирование плотной беспористой структуры композитов при горячем прессовании;
6. Результаты исследования степени чистоты исходных материалов на формирование примесного состава и оптическое пропускание композиционной керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в инфракрасном диапазоне;
7. Результаты рассмотрения новых областей практического использования синтезированных композиционных оптически активных материалов и перспективы их дальнейшего применения в качестве визуализаторов ИК-излучения и вращателей Фарадея.

Методология и методы исследования

Методология диссертационной работы основана на поэтапном рассмотрении процесса получения ИК-прозрачных наноструктурированных композиционных материалов и исследовании их основных свойств. Получение исходных порошков для спекания выполнено методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с учётом термодинамического расчёта параметров протекающих химических реакций синтеза в зависимости от состава прекурсоров.

Для корректного описания свойств СВС-порошков использован комплекс современных инструментальных методов анализа – от просвечивающей электронной микроскопии до анализа гранулометрического состава методом динамического рассеяния света. Консолидация порошков в плотный керамический материал выполнена альтернативными методами горячего прессования, электроимпульсного плазменного спекания, микроволнового спекания. Микроструктура керамик охарактеризована методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, проведено измерение спектров пропускания в ближнем и среднем ИК-диапазоне, определены значения микротвёрдости и коэффициентов теплопроводности. Люминесцентные и магнитооптические свойства полученных материалов исследованы в контексте сравнения с однофазными аналогами. Идентификация источников оптических потерь проведена методом инфракрасной микроскопии, разработаны представления о взаимосвязи среднего размера зёрен и спектра оптических потерь композиционных керамик на базе модели интерференционного просветления в концентрированных оптических средах.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует паспорту специальности «1.4.1. - Неорганическая химия» (химические науки) в пунктах «фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» (пункт 1); «дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» (пункт 2); «взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» (пункт 4).

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается высоким уровнем научного оборудования, применявшегося в экспериментах, современными физико-химическими методами исследования,

воспроизводимостью и согласованностью данных, регистрируемых с помощью независимых методов, а также применением устоявшихся в мировой научной практике методик и теоретических положений при анализе и интерпретации результатов.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на XVI Международном симпозиуме по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, XVII и XVIII Всероссийской конференции «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение», XV и XVI Международной научной конференции Прикладная оптика, Шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Международной конференции «Материаловедение будущего: исследования, разработки, подготовка научных кадров» (MSF'2019), Международной конференции «PreATAM2020 Online Symposium», Научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РедМет-2021») («Сажинские чтения»).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 39 печатных работ, из них 20 статей в международных и российских рецензируемых журналах.

Личный вклад соискателя

Включает формулировку научной проблемы, постановку цели и задач, выбор путей и методов их решения, выполнение основной части экспериментальных работ, научное руководство проводимыми исследованиями, обработку, анализ и обобщение полученных результатов.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, выводов, приложения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 250 страницах

машинописного текста, включая 102 рисунка, 31 таблицу и библиографию из 259 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, приведены основные положения, характеризующие научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, методологию и методы исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения по апробации, объёму и структуре диссертации.

Глава 1 посвящена обзору современного состояния исследований композиционных материалов для инфракрасной техники. В начале раздела приводятся сведения о кристаллической структуре и фазовых диаграммах оксида магния и оксидов редкоземельных элементов. Далее описываются основные классы оптических материалов, их целевые характеристики, рассматриваются достоинства и недостатки нанокomпозиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Отмечено, что композиты $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ имеют конкурентные, а в целом ряде случаев превосходящие свойства по сравнению с лучшими однофазными оптическими материалами, что обуславливает возрастающий интерес к развитию методов их получения. Перспективными областями применения композитных керамик являются как изготовление проходной оптики среднего ИК-диапазона, так и создание люминесцентных и магнитооптических материалов.

Проанализированы методы синтеза исходных порошков и консолидации на их основе плотных беспористых композиционных керамик, сделан вывод о том, что нерешенными остаются вопросы влияния химического состава, метода и условий спекания на микроструктуру и свойства композиционных ИК-прозрачных керамик, а также теоретические представления о физической природе и учёте вкладов неоднородностей в величину оптических потерь.

В главе 2 приведено описание исходных материалов и условий их подготовки, а также экспериментальных методик, использованных во время выполнения работы по диссертации.

Для получения высокодисперсных порошков RE_2O_3 - MgO был выбран метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), успешное применение которого потребовало исследования условий протекания синтеза методом синхронного термоанализа, термодинамического расчёта равновесных параметров реакционных систем, разработки методики получения прекурсоров и исследования структурных и морфологических свойств СВС-порошков.

Следующий блок исследований был связан с выбором метода спекания композиционных керамик Y_2O_3 - MgO . Для этого наряду с традиционным методом горячего прессования были использованы электроимпульсное плазменное спекание и микроволновое спекание.

Для всех полученных керамик зарегистрированы спектры пропускания в инфракрасном диапазоне и определена микротвёрдость. Для материалов, легированных ионами оптически активных редкоземельных элементов (Тм, Но, Ег) также измерены спектры и времена затухания люминесценции, а для магнитооптической керамики Dy_2O_3 - MgO рассчитана постоянная Верде.

Для исследования оптической однородности полученных материалов методом инфракрасной микроскопии на основе современной модели рассеяния в концентрированных системах (интерференционного приближения) были оценены вклады рассеяния на базовой структуре и дефектах пористости в общий уровень оптических потерь.

Глава 3 посвящена физико-химическому исследованию СВС порошков RE_2O_3 - MgO ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$). Для определения условий инициирования и протекания химических реакций синтеза выполнен *синхронный термоанализ разложения прекурсоров* и их компонентов (окислителя и горючего). В связи с тем, что реакции СВС оксида магния протекают гораздо интенсивнее по сравнению с аналогичными реакциями оксидов РЗЭ, исследование было

выполнено на однофазных порошках оксидов редкоземельных элементов. К примеру, как показано на рис. 1а, разложение гексагидрата нитрата скандия отражается группой эндотермических эффектов при температурах 120-480 °С, которые можно идентифицировать как результат высокотемпературного гидролиза с отщеплением азотной кислоты и воды, а также диоксида азота и кислорода. При нагревании глицина (рис. 1б) до температур ~240 °С начинается реакция поликонденсации (острый эндотермический пик) с интенсивным выделением аммиака, при дальнейшем повышении температуры процессу полимеризации сопутствует пиролиз с плавной потерей массы образца.

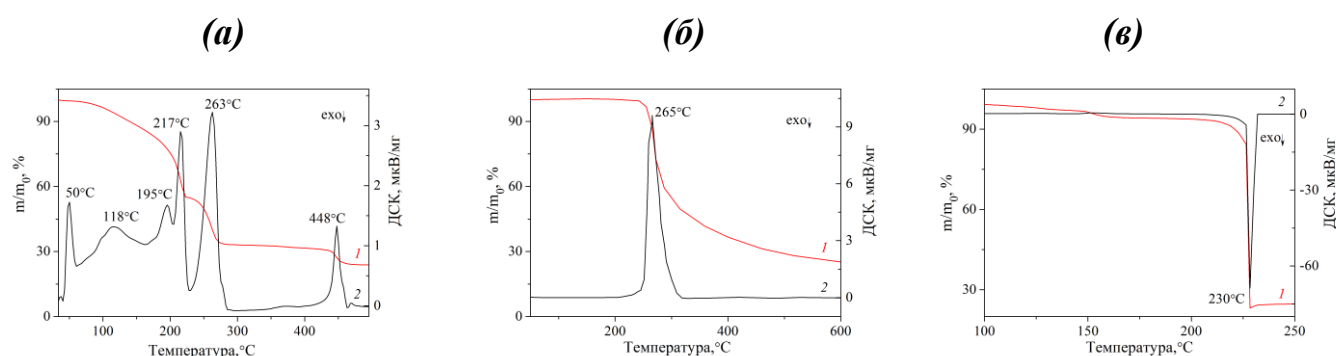


Рисунок 1. ТГ- (1) и ДСК-кривые (2) термодеструкции гексагидрата нитрата скандия $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а); глицина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (б), прекурсора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (в)

В отличие от окислителя и горючего, на термогравиметрической кривой прекурсора (рис. 1в), соответствующей реакции взаимодействия нитрата скандия с глицином, при температурах выше 200 °С наблюдается резкое уменьшение массы на 75 %, которому сопутствует интенсивный экзотермический эффект с максимумом при 230 °С. Обобщая результаты, можно сказать, что инициирование реакций СВС имеет место при температурах одновременного разложения как горючего, так и окислителя. В отличие от других видов горючего, разложение прекурсоров с глицином отражалось характерным для процессов СВС интенсивным и несимметричным экзотермическим эффектом на кривой ДСК. Порошки, полученные в таких условиях, потенциально обладают наиболее однородным составом и низкой степенью агломерации. Этим обусловлен выбор глицина в качестве горючего для синтеза композиционных материалов.

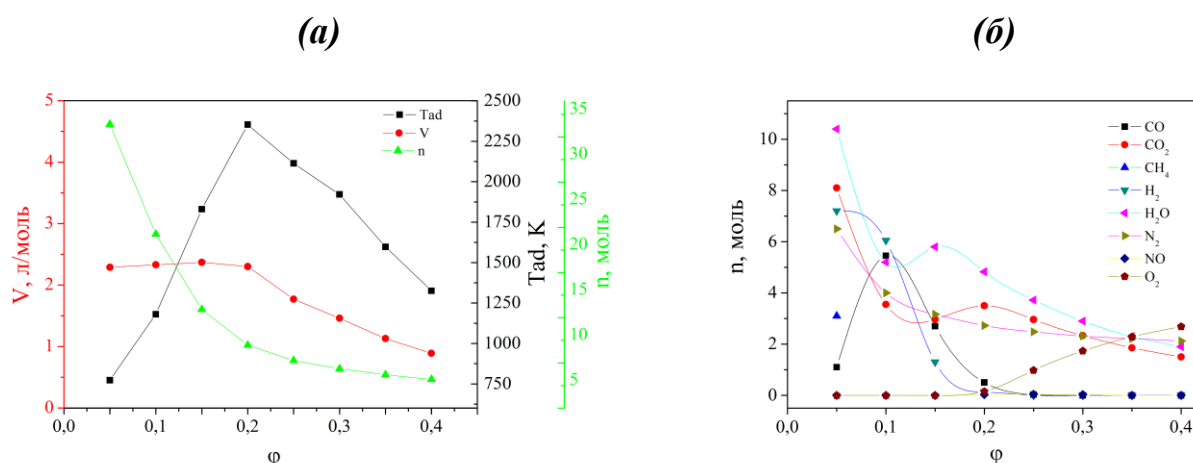
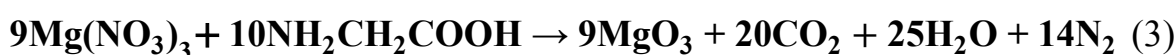


Рисунок 2. Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры синтеза (T_{ad}), объема (V) и количества вещества (ν) газообразных продуктов синтеза (а); термодинамически определенного состава продуктов СВС (б)

Далее было определено *влияние состава реакционной системы на адиабатическую температуру СВС и установлен равновесный состав продуктов* взаимодействия в реакционной мистеме $Y(NO_3)_3 - 2Mg(NO_3)_2 - NH_2CH_2COOH$, соответствующей материалу $Y_2O_3 - MgO$ с соотношением компонентов 50 : 50 % по объему. Для выражения состава прекурсора использовали параметр ϕ , который соответствует мольной доле окислителя:

$$\phi = \frac{\nu(YMg_2(NO_3)_7)}{\nu(YMg_2(NO_3)_7) + \nu(NH_2CH_2COOH)} \quad (1)$$

Как видно (рис. 2а), максимальная адиабатическая температура горения соответствует значению $\phi = 0,204$, при котором основными продуктами реакции являются наиболее термодинамически стабильные оксиды иттрия и магния, углекислый газ, вода и азот. Этот состав исходной смеси отражает стехиометрию содержания окислителя и горючего в прекурсор и может быть выражен следующими химическими реакциями:



Именно такой состав реакционной смеси обычно используется при получении сесквиоксидов редкоземельных элементов (см., например, [1]). При этом, с одной стороны, температура должна быть не ниже некоторого

критического значения для поддержания самораспространения реакции. С другой стороны, высокая температура СВС может привести к спеканию частиц и образованию жестких агломератов. Кроме этого, при отклонении параметра φ в меньшую сторону (избыток горючего), в равновесных продуктах реакции появляется монооксид углерода и метан (рис. 2б), что увеличивает вероятность загрязнения конечного продукта углеродом, а при смещении в область избытка окислителя снижается количество моль и суммарный объём газообразных продуктов синтеза, что, по всей видимости, будет приводить к снижению дисперсности продукта. Таким образом, целевой областью состава прекурсора $\varphi(Y(NO_3)_3 - Mg(NO_3)_2) - (1 - \varphi)NH_2CH_2COOH$ следует считать диапазон $\varphi = 0,15 - 0,25$.

В Главе 4 приведены результаты комплексного исследования морфологических и структурных свойств порошков $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Sc, Lu, Gd$).

Морфология синтезированных порошков наиболее отчётливо прослеживается на микроснимках, полученных с просвечивающего электронного микроскопа. Как видно из рис. 3, продукт синтеза представляет однородную аморфную пенообразную иерархическую структуру с ячейками, стенки которых имеют толщину ~ 10 нм. Прокаливание порошков при $1100^\circ C$ приводит к кристаллизации частиц (рис. 3б), общая структура при этом сохраняется. Размер первичных частиц, исходя из микроснимков, можно оценить в 30 - 50 нм.

Морфология порошков является характерной для продукта растворного горения и для порошков разного состава качественно не отличается. Помол СВС-порошков в этиловом спирте с ацетилацетоном в качестве дисперсанта позволяет провести деагломерацию до уровня размеров 100 - 300 нм, что подтверждает низкую степень агломерации синтезированных порошков.

Согласно результатам **рентгенофазового анализа (РФА)** порошков $Y_2O_3 - MgO$ (рис. 4), продукт СВС представляет собой смесь кубических кристаллических фаз оксида иттрия (пространственная группа $Ia\bar{3}$ -) и оксида

магния (пространственная группа Fm-3m), рефлексов других фаз или следов примесей не наблюдается.

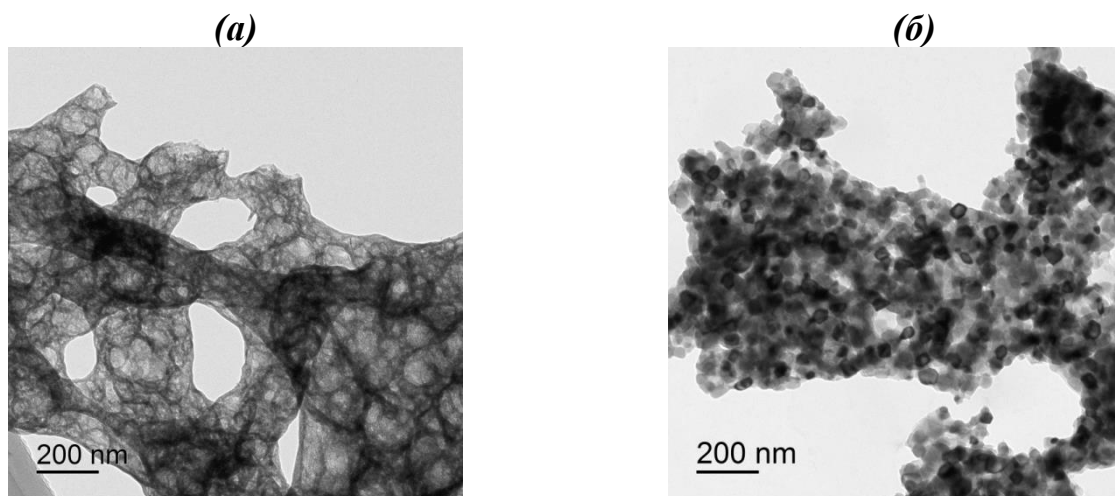


Рисунок 3. Изображения с просвечивающего электронного микроскопа порошков $Y_2O_3 - MgO$ после синтеза (а) и после дополнительного прокаливания при 1100 °C (б)

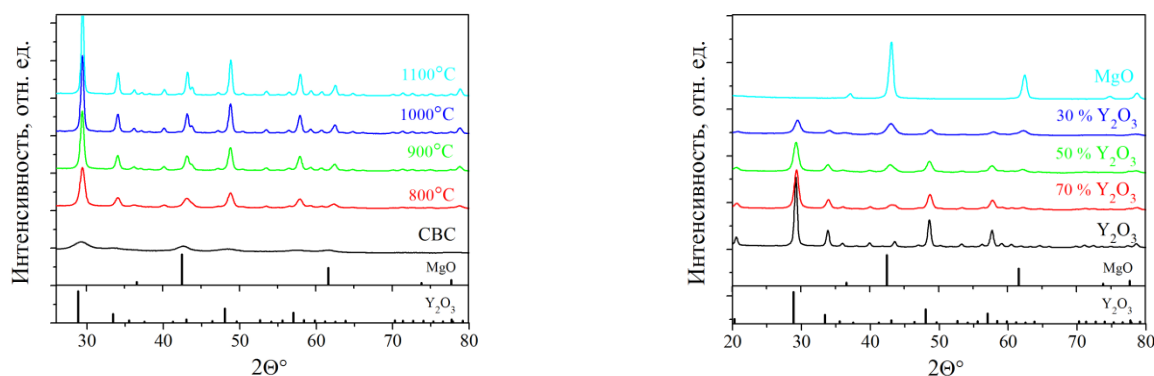


Рисунок 4. Дифрактограммы нанопорошков $Y_2O_3 - MgO$ прокаленных при разных температурах (а) и с разным соотношением фаз Y_2O_3 и MgO (б)

Непосредственно после синтеза порошки в достаточной степени аморфизированы (области когерентного рассеяния на уровне 5 нм). Однако прокаливание при температуре 800 °C приводит к кристаллизации порошков, что отражается в двукратном росте размера кристаллитов (см. рис. 4а). Дальнейшее увеличение температуры прокаливания ведёт к увеличению интенсивности рефлексов фаз Y_2O_3 и MgO , и, соответственно, их кристалличности. На рис 4б представлены результаты РФА полученных порошков $Y_2O_3 - MgO$ с разным соотношением компонентов. Независимо от состава материала, рефлексы,

индицированные на дифрактограммах, также относятся к кубическим Y_2O_3 и MgO .

В отличие от $Y_2O_3 - MgO$, для $Gd_2O_3 - MgO$ при температуре 1300 °C наблюдается частичное превращение кубической фазы оксида гадолиния в моноклинную. Порошки $Dy_2O_3 - MgO$, аналогично материалам на основе оксида иттрия, состоят из смеси кубических кристаллических фаз оксида диспрозия и оксида магния. Более того, положение дифракционных максимумов порошков $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Sc, Lu$), легированных ионами Er^{3+} , Ho^{3+} и Tm^{3+} , изменяется в соответствии с ионным радиусом иона РЗЭ, указывая на формирование структуры твёрдого раствора.

Таблица 1. Удельная площадь поверхности $S(БЭТ)$ и эквивалентный диаметр частиц $D(БЭТ)$ СВС-порошков $Y_2O_3 - MgO$, полученных из прекурсоров различного состава

Образец	$S(БЭТ)$ 800 °C, м ² /г	$D(БЭТ)$ 800 °C, нм
Gly 90	32,0	43,7
Gly 100	35,2	39,7
Gly 110	34,9	40,0
Gly 120	40,5	34,5

соотношения фаз оксида РЗЭ и оксида магния.

Заметное влияние на дисперсность оказывает соотношение в прекурсор окислителя и горючего. В таблице 1 приведена удельная площадь поверхности $S(БЭТ)$ и эквивалентный диаметр частиц $D(БЭТ)$ порошков, полученных в условиях избытка окислителя (Gly 90), стехиометрического соотношения (Gly 100) и избытка горючего (Gly 110 и Gly120). Указанные составы соответствуют параметру $\varphi = 0,219, 0,201, 0,186$ и $0,173$ (см. стр. 13). Значения $D(БЭТ)$ коррелируют с содержанием горючего: чем выше доля глицина, тем меньше средний диаметр частиц. Такие результаты соответствуют данным термодинамического исследования реакционной системы $Y(NO_3)_3 - 2Mg(NO_3)_2 - NH_2CH_2COOH$, согласно которым с увеличением доли горючего увеличивается объём и количество вещества газообразных продуктов реакций синтеза,

По результатам адсорбционно-структурного анализа, порошки $RE_2O_3 - MgO$ характеризуются близкой **дисперсностью**, значения среднего эквивалентного диаметра $D(БЭТ)$ имеют небольшой разброс и лежат в диапазоне 30 - 50 нм вне зависимости от выбора оксида редкоземельного элемента и

ответственных за диспергирование шихты и получение высокодисперсного продукта.

Для установления влияния *степени чистоты исходных реактивов* на свойства керамики $Y_2O_3 - MgO$ в качестве источника магния использовали реактивы разной квалификации: MgO ОСЧ 11-2, MgO ХЧ для люминофоров, MgO ЧДА и MgO Ч. На существующем уровне чистоты реактивов, выбранные методы позволяют получать порошки без загрязнения материалами аппаратуры, причём за счёт использования более чистого реактива оксида иттрия, интегральное содержание примесей кальция, железа и натрия уменьшается. Влияние примесей на оптическое пропускание керамики $Y_2O_3 - MgO$ обсуждается в главе 6.

Подводя итог, можно заключить, что разработанный глицин-нитратный метод СВС позволяет получать порошки $RE_2O_3 - MgO$ по совокупности структурных и морфологических свойств, удовлетворяющие требованиям для спекания оптической керамики.

Глава 5 посвящена выбору метода консолидации керамики $Y_2O_3 - MgO$. Основным макроскопическим параметром, отражающим процесс спекания, является изменение линейных размеров компакта или усадка. На рис. 5 приведено сравнение характерных режимов спекания керамики $Y_2O_3 - MgO$ при консолидации разными методами. При электроимпульсном плазменном спекании (ЭИПС) основной этап усадки наблюдался при температурах 700 – 1200 °С (рис. 5а), для горячего прессования соответствующий интервал составлял 1100 – 1350 °С (рис. 5б). Отметим, что ЭИПС также обеспечивает гораздо более высокие скорости нагрева, благодаря чему цикл спекания длится на порядок меньше по времени, чем при горячем прессовании.

Спекание прессовок $Y_2O_3 - MgO$ при микроволновом нагреве происходило в диапазоне температур 900 – 1450 °С (рис. 5в), а максимальная скорость усадки компакта наблюдалась при температуре ~ 1150 °С. Этот интервал ожидаемо выше, чем в методах ГП или ЭИПС, поскольку микроволновое спекание не предполагает использования внешнего давления.

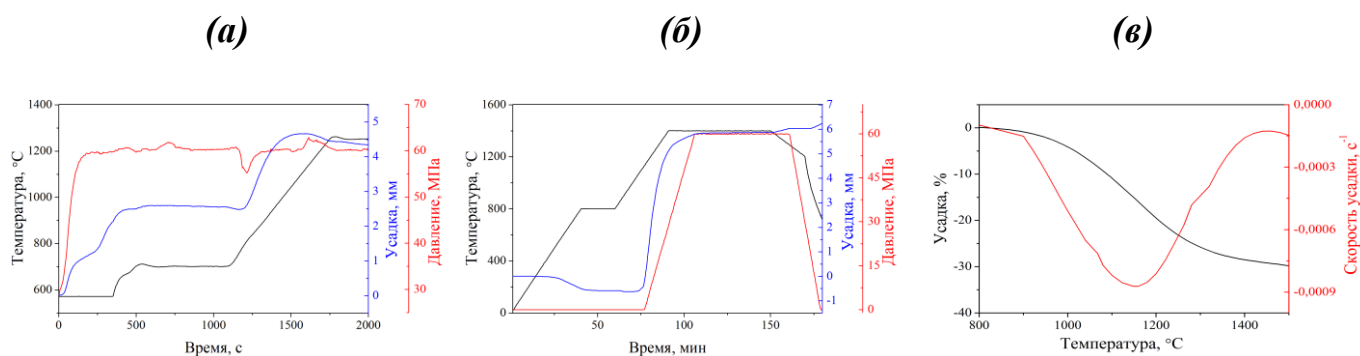


Рисунок 5. Характерные режимы усадки компактов $Y_2O_3 - MgO$ при консолидации методами ЭИПС (а), ГП (б), микроволнового спекания (в)

На основании данных об усадке были выбраны температурные интервалы для исследования формирования микроструктуры композитов и установления особенностей оптических свойств в зависимости от метода консолидации.

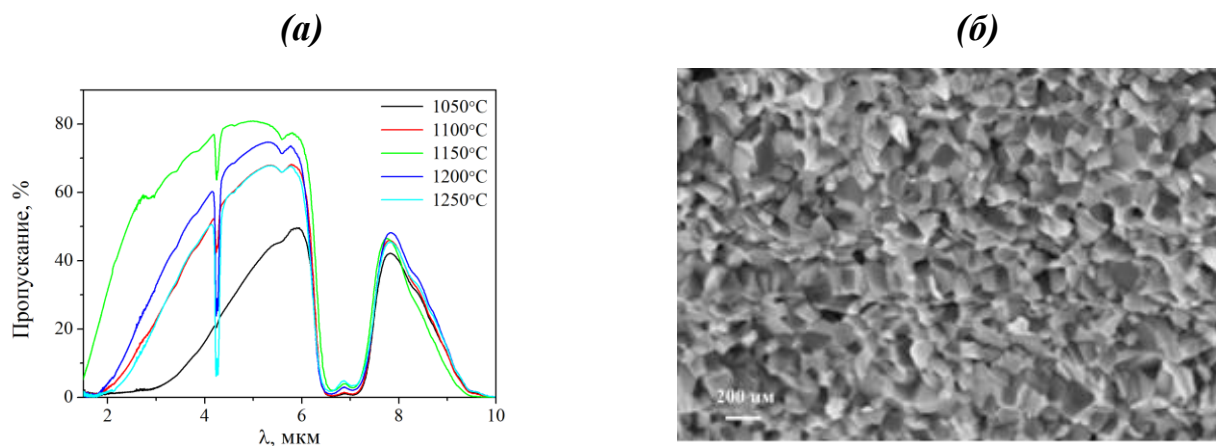


Рисунок 6. ИК-спектры пропускания композитной керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученной при разных температурах ЭИПС (а) и СЭМ-микроснимки поверхности сколов керамики $Y_2O_3 - MgO$, спекенной ЭИПС при 1150 °С (б)

На рис. 6а показаны спектры пропускания композитной керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученной при различных температурах ЭИПС и дополнительного отжига на воздухе при температуре 1100 °С. На спектрах всех образцов в районе длин волн ~ 3 мкм и 6 - 8 мкм наблюдаются полосы поглощения остаточных гидроксильных и карбонатных групп, а также характерный для CO_2 пик при 4,25 мкм. Их источником следует считать материалы графитовой оснастки, а также сорбированные поверхностью порошков воду и углекислый газ. Образец, полученный при температуре 1150 °С, обладает максимальным пропусканием (80,9 % на длине волны 5 мкм). Меньшее оптическое пропускание керамики, полученной при температурах 1200-1250 °С, несмотря на более высокую

измеренную плотность, может быть связано с ростом зёрен и укрупнением пор. На рис. 6б представлен микроснимок со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) поверхности скола керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученной ЭИПС в оптимальных условиях. Средний размер зёрен составляет ~ 200 нм, локально наблюдаются субмикронные поры, по всей видимости, ограничивающие пропускание.

Таким образом, достоинства метода ЭИПС, заключающиеся в интенсивном нагреве и ускоренном спекании, являются его же недостатками, основное из которых - образование закрытой пористости до полного удаления адсорбированных газов с поверхности нанопорошков, затрудняющее создание композита с однородной микроструктурой.

Интерес к *микроволновому спеканию* обусловлен возможностью равномерного нагрева образцов со скоростями более 100 °C/мин, что способно обеспечить высокую плотность керамики при более коротком времени выдержки (до нескольких секунд) и при более низких температурах. С другой стороны, в таких условиях даже небольшие различия в морфологии, фазовом или примесном составе могут привести к ухудшению оптических свойств материала. И в связи с тем, что основное влияние на качество СВС-порошков оказывает состав реакционной смеси, было проведено микроволновое спекание порошков со стехиометрическим соотношением нитратных групп и глицина (Gly 100), а также с избытком 10 и 20 мол. % (Gly 110 и Gly 120) и недостатком 10 мол. % (Gly 90) глицина в прекурсор. Спекание проводилось до температуры полной усадки (1450 °C). Все образцы (см. таблицу 2) имели одномодальное распределение зёрен по размерам, однако отличались значениями среднего размера зерна. Пропускание полученных керамик возрастало с ростом доли горючего в смеси и для образца Gly 120 достигало 62,2 % на длине волны 6,5 мкм.

Принимая во внимание результаты измерения $S(B\lambda T)$ (см. таблицу 1), лучшие оптические свойства могут быть связаны с большей дисперсностью исходных порошков, определяющей наибольшую движущую силу спекания, сохранение высокого уровня светопропускания и достижение максимальной плотности

керамики. Дальнейшие исследования, проведенные другими методами, были выполнены с применением порошков, полученных с 20 %-ным избытком горючего в прекурсор СВС.

Таблица 2. Характеристики керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученной микроволновым спеканием различных СВС-порошков

Образец	$T @ 6,5 \text{ мкм}, \%$	$d, \text{ нм}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
Gly 90	46,1	463	98,1
Gly 100	58,7	431	98,0
Gly 110	57,4	354	98,4
Gly 120	62,2	330	98,9

Далее аналогично ЭИПС была установлена оптимальная температура микроволнового спекания керамики $Y_2O_3 - MgO$. Для этого было проведено спекание серии образцов в диапазоне температур 1250 – 1550 °С при скорости нагрева 50 °С/мин.

На рис. 7а показаны ИК-спектры пропускания образцов керамики $Y_2O_3 - MgO$ в зависимости от температуры микроволнового спекания. Светопропускание керамики становится заметным только при относительной плотности 98 % или более, достигаемой при температуре спекания выше 1350 °С. В длинноволновой области область прозрачности ограничена собственным поглощением оксидов магния и иттрия. Максимальное пропускание, составляющее 78 % при длине волны 6 мкм, наблюдалось в образце $Y_2O_3 - MgO$, полученном при 1500 °С. Повышение температуры спекания на 50 °С не приводило к видимому снижению пористости и увеличению среднего размера зёрен, поэтому ухудшение светопропускания керамики происходит в основном за счет изменения распределения пор по размерам.

Микроструктура образца с лучшими оптическими свойствами приведена на рис. 7б. При отсутствии видимой пористости, средний размер зёрен заметно больше по сравнению с ЭИПС керамикой. В целом, оптическое пропускание композитов, полученных микроволновым спеканием ниже по сравнению с методами, использующими приложение внешнего давления. Однако обращает на себя внимание отсутствие ряда полос поглощения, которые неизбежно

присутствуют в керамиках $Y_2O_3 - MgO$, полученных методом горячего прессования или ЭИПС в графитовых формах.

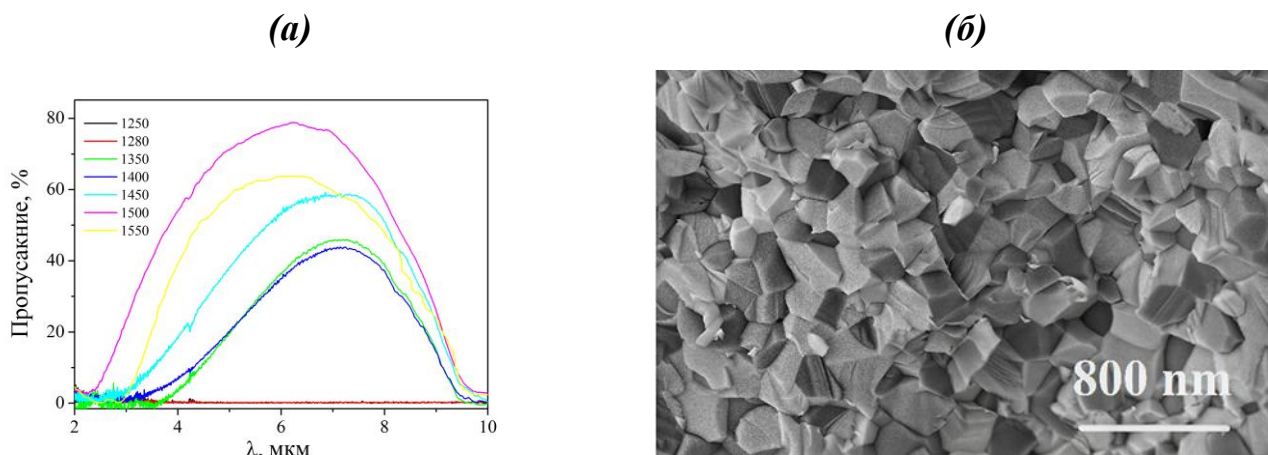


Рисунок 7. ИК-спектры пропускания керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученной микроволновым спеканием при различных температурах: 1250 – 1550 °С (а) и СЭМ-микроснимки керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученной микроволновым спеканием при температуре 1500 °С (б)

Горячее прессование, благодаря плавному процессу нагрева, позволило контролировать не только максимальную температуру спекания ($T_{\text{ГП}}^{\circ}$), но и температуру начала приложения внешнего давления (T_0°) и более детально изучить их влияние на свойства спекаемой керамики.

В таблице 3 представлены основные характеристики керамик $Y_2O_3 - MgO$ в зависимости от условий горячего прессования СВС-порошков. В композитах, полученных при температуре спекания 1300 °С, наблюдались крупные остаточные поры, размер которых превышает средние размеры зёрен, плотность таких образцов заметно ниже теоретической. При температурах горячего прессования 1400 °С и более, плотность композита в пределах доверительного интервала гидростатического взвешивания не отличалась от теоретической. Средние размеры зёрен композита линейно возрастали с увеличением температуры горячего прессования и не зависят от момента приложения одноосного давления. Наибольшее пропускание в области 4 - 5 мкм (~ 80 %) имели образцы, полученные при температурах 1400 - 1450 °С.

Этой температуры достаточно для достижения максимальной плотности при сохранении среднего размера зёрен гораздо меньше длины волны проходящего излучения. Увеличение температуры горячего прессования до 1500 °С и выше

практически не сказывается на пропускании в районе 6 мкм, однако приводит к снижению пропускания в области целевых длин волн 4 - 5 мкм, что объясняется рассеянием на базовой структуре материала.

Таблица 3. Условия горячего прессования, плотность (ρ), средний размер зёрен (d) и оптическое пропускание (T) керамик $Y_2O_3 - MgO$

$T^\circ_o, ^\circ C$	$T^\circ_{ГП}, ^\circ C$	$\rho, \text{г/см}^3 (\rho_{отн}, \%)$	$d, \text{нм}$	$T @ 2,5 \text{ мкм}, \%$	$T @ 6 \text{ мкм}, \%$
800	1300	4,275 (99,4)	140	1	46
	1400	4,298 (99,9)	174	66	77
	1450	4,297 (99,9)	196	68	78
	1500	4,301 ($> 99,9$)	245	51	75
900	1300	4,246 (98,7)	147	2	26
	1350	4,295 (99,8)	156	12	68
	1400	4,305 ($> 99,9$)	187	68	78
	1450	4,307 ($> 99,9$)	205	69	78
1000	1300	4,232 (98,4)	127	1	22
	1400	4,298 (99,9)	170	61	82
	1450	4,301 ($> 99,9$)	200	61	82
	1550	4,299 (99,9)	257	31	81
	1600	4,305 ($> 99,9$)	300	7	79

По совокупности свойств можно сделать вывод о том, что метод горячего прессования позволяет наилучшим образом сформировать требуемую плотную мелкозёрненную структуру спекаемого компакта.

В связи с этим **глава 6** посвящена более глубокому изучению условий горячего прессования керамики $Y_2O_3 - MgO$, установлению взаимосвязи состава материалов с их микроструктурой и оптическими свойствами, а также оптимизации подготовки исходных порошков.

Первым рассмотренным параметром являлось влияние **соотношения компонентов** на микроструктуру и оптическое пропускание керамики $Y_2O_3 - MgO$. Для этого в идентичных условиях были синтезированы и консолидированы порошки с долей оксида магния от 0 до 100 об.%. Характеристики полученных керамик приведены в таблице 4. Значения плотности композитов $Y_2O_3 - MgO$ близки к рассчитанным аддитивным методом.

Таблица 4. Плотность (ρ), средний размер зерна (d) и микротвердость (HV) керамик Y_2O_3 - MgO разного состава.

$\varphi' (MgO)$, об. %	$\rho(P\Phi A)$, г/см ³	ρ , г/см ³	HV , ГПа	d , нм
100	3,58	3,54	6,4±0,2	4050
70	4,01	3,98	10,7±0,2	198
50	4,29	4,29	10,6±0,1	173
30	4,58	4,57	10,5±0,2	185
0	5,03	4,99	8,3±0,1	498

Композит Y_2O_3 - MgO с соотношением макрокомпонентов 50 : 50 об. % имеет наименьший средний размер зерна. Это обусловлено наиболее сильными взаимными диффузионными ограничениями, которые создают фазы оксидов магния и иттрия, для миграции границ зёрен. Максимальный средний размер зерна наблюдается в индивидуальных оксидах, так как при достижении керамиками высокой плотности в них начинается интенсивное протекание процессов вторичной рекристаллизации.

На рис. 8 представлены спектры пропускания полученных керамик Y_2O_3 - MgO различного состава. Длинноволновый край поглощения керамик ограничен спектром пропускания оксида иттрия и сдвигается с ~ 8 до ~ 10 мкм с увеличением доли оксида магния. В коротковолновой области пропускание композитов Y_2O_3 - MgO лимитируется оптическими потерями на рассеяние на границах зёрен.

По сравнению с композиционными материалами, полученные в работе однофазные керамики MgO и Y_2O_3 имеют меньшее пропускание. Это обусловлено большей подвижностью границ зёрен при горячем прессовании, в связи с чем, наряду с процессами уплотнения материалов происходит рост зёрен с отрывом пор от границ. Для сравнения на рис. 8 также приведён спектр пропускания оптической керамики на основе оксида иттрия ($Y_2O_3^*$), полученной сочетанием методов горячего прессования и горячего изостатического прессования. Как видно, тщательный подбор условий спекания и специальных добавок позволяет изготовить образцы с лучшим пропусканием в ближнем ИК-диапазоне и в области 6 – 8 мкм, хотя в средневолновой части спектры оптической керамики Y_2O_3 и композита Y_2O_3 – MgO не различаются.

Микротвёрдость в серии композитов Y_2O_3 - MgO (см. таблицу 4) в рамках доверительного интервала не различается и значительно превосходит значения для однофазных керамик оксидов иттрия и магния. Такое различие соответствует закону Холла-Петча, связывающему механические свойства поликристаллов со средним размером зёрен.

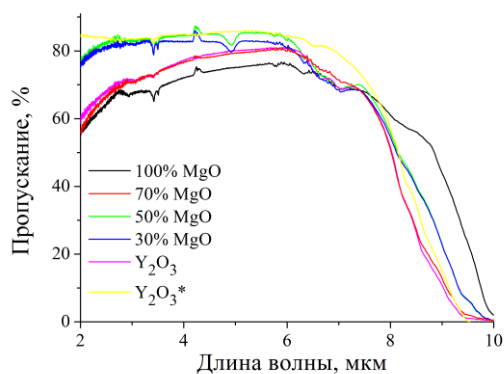


Рисунок 8. ИК-спектры пропускания керамик Y_2O_3 - MgO различного состава в сравнении с оптической керамикой оксида иттрия ($Y_2O_3^*$)

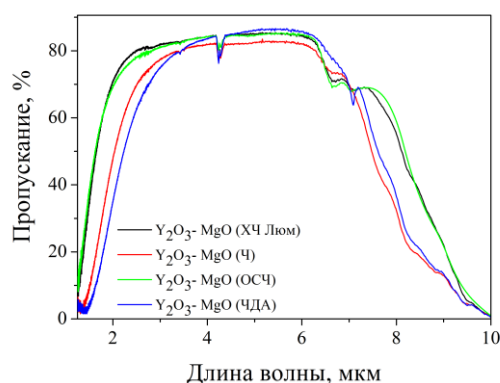


Рисунок 9. Спектры пропускания композиционных керамик Y_2O_3 - MgO , полученных из порошков оксида магния разной квалификации

Исходя из совокупности измеренных свойств, для дальнейших исследований был выбран материал с объёмной долей оксида магния 50 %, обеспечивающей спекание керамики с минимальным размером зерна и лучшим пропусканием в коротковолновой области.

Наряду с макросоставом, значительное влияние на свойства композиционной керамики Y_2O_3 - MgO могут оказывать **примеси, содержащиеся в порошках для спекания**. По результатам исследований, наблюдалась прямая корреляция примесного состава исходных соединений, СВС-порошков и спечённой на их основе керамики. Основными примесями в композитах Y_2O_3 - MgO являлись Al, Ca, Na, Fe, P, S. Использование реактивов Ч и ЧДА приводило к получению порошков, загрязненных Ca (150-250 ppm), Fe (15-50 ppm), S (150-180 ppm), что способно негативно повлиять на микроструктуру спекаемой керамики. В наиболее чистых образцах (получены из оксида магния ХЧ и ОСЧ 11-2) суммарное содержание примесей не превышает величину 100-150 ppm.

На рис. 9 приведены спектры пропускания керамик, изготовленных из реактивов разной чистоты. Как видно, использование реактивов ОСЧ и ХЧ обеспечивает большее пропускание практически во всем диапазоне прозрачности. На наш взгляд, главным образом это связано с содержанием примеси кальция. По всей видимости, деструкция карбоната кальция имеет место только на высокотемпературной стадии спекания, что приводит к образованию пор внутри компакта и увеличению рассеяния излучения. Более интенсивное поглощение в области 8 – 9 мкм может быть обусловлено поглощением суммы примесей, в том числе соединений железа и серы.

Существенное влияние на микроструктуру композитной керамики при горячем прессовании оказывала *деагломерация СВС-порошков* $Y_2O_3 - MgO$. Для сравнения условий спекания были получены две серии образцов: **АТ** и **ВТ**, где «**А**» и «**В**» обозначают композиты, полученные из деагломерированных и недеагломерированных порошков СВС, соответственно, «**Т**» означает температуру горячего прессования.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, в образцах серии **В** существуют локальные участки неоднородности компонентов. Как видно из микроснимков поверхности композита **В1350** после термического травления (рис. 10б), значительная площадь заполнена преимущественно зёрнами MgO , а не равномерным чередованием зёрен фаз-компонентов. Деагломерация порошков приводит к значительному улучшению однородности их смеси и распределения зёрен компонентов, что видно на примере композитов серии **А** (рис. 10а).

Более того, предварительный помол оказывает влияние на распределение зёрен по размерам. На рис. 11 показаны зависимости среднего размера зерна от температуры горячего прессования и типичные гистограммы распределения зёрен по размерам. При повышении температуры горячего прессования средний размер зёрен в керамиках обеих серий увеличивается, однако средний размер зёрен в керамике серии **А** остается неизменно меньшим по сравнению с серией **В** во всём исследованном интервале температур горячего прессования.

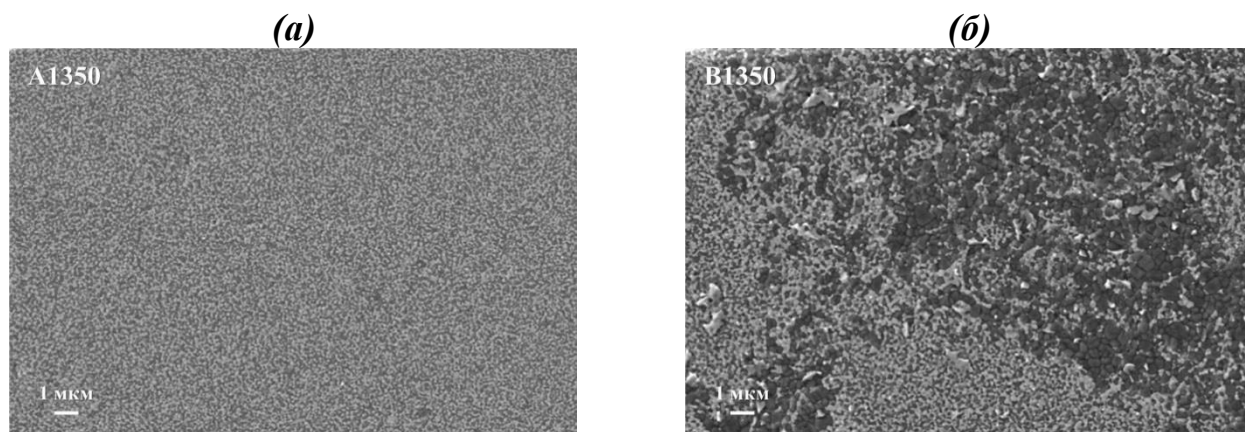


Рисунок 10. СЭМ-микроснимки керамики $Y_2O_3 - MgO$, изготовленной из деагломерированных (а) и неагломерированных порошков СВС (б).

Локальные изменения в соотношении фаз, подобные тем, которые наблюдаются на рис. 10 для образца **B1350**, могут ослабить эффект закрепления границ и повысить вероятность слияния зёрен. Этот вывод подтверждается наличием крупных зёрен в образцах серии **В** (рис. 11).

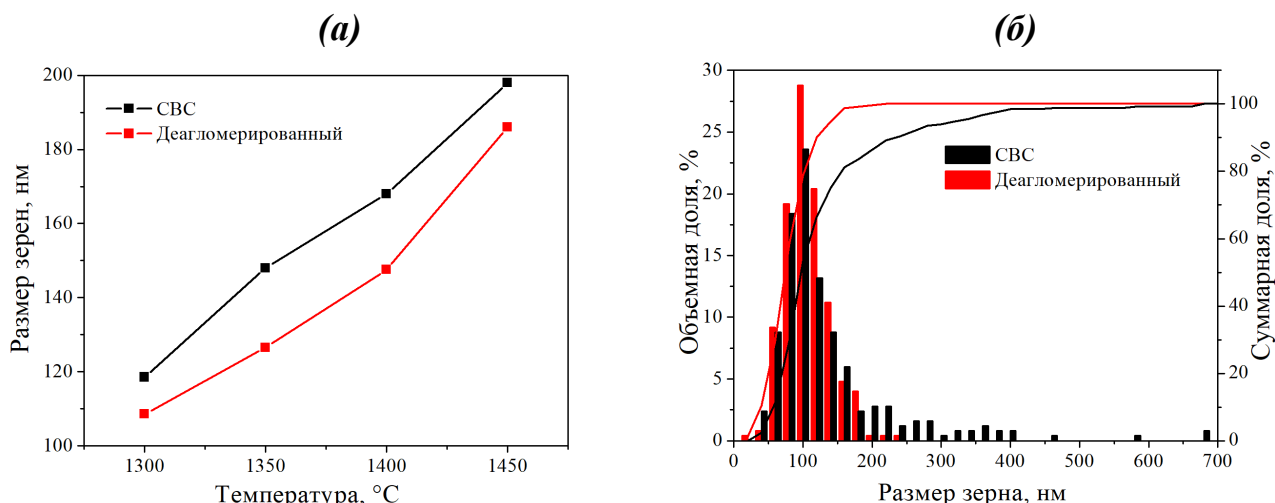


Рисунок 11. Зависимость среднего размера зёрен от температуры горячего прессования (а) и типичные (на примере образцов **A1300** и **B1300**) гистограммы распределения зёрен по размерам (б) в керамике, полученной из деагломерированных и неагломерированных порошков СВС

Таким образом, повышение однородности СВС-порошков после размолла замедляет рост зёрен в композитах, сужает их распределение по размерам и сводит к минимуму появление крупных зёрен, которые действуют как центры рассеяния.

Поскольку электронные микроснимки имеют ограниченное поле зрения, для выявления более крупных дефектов и более корректного наблюдения за процессом спекания в объеме композитов $Y_2O_3 - MgO$, непрозрачных в видимом

диапазоне, дополнительно было проведено исследование получаемых керамик методом инфракрасной микроскопии. На рис. 12 представлены обзорные фотографии, полученные с помощью микроскопии в ближней (NIR) и коротковолновой инфракрасной области (SWIR), которые иллюстрируют дефектность композитов, полученных в разных условиях спекания.

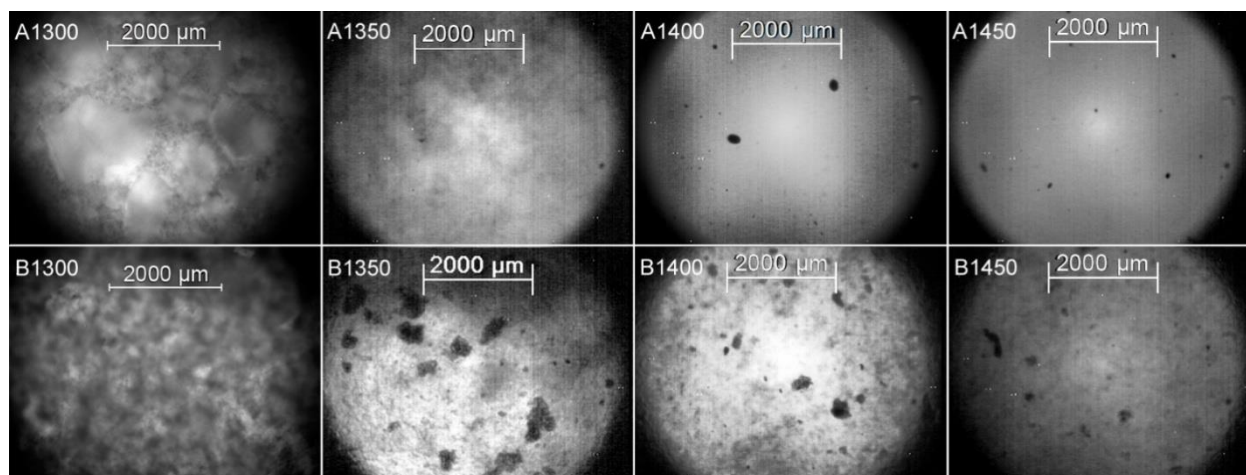


Рисунок 12. ИК-фотографии микроструктуры керамики $Y_2O_3 - MgO$ после горячего прессования при различных температурах из недеагломерированных (нижний ряд) и деагломерированных (верхний ряд) порошков СВС

По мере повышения температуры горячего прессования в обеих сериях композитов наблюдается заметное улучшение оптической однородности материала. В то же время, процессы консолидации деагломерированных порошков протекают более эффективно во всём исследованном диапазоне температур горячего прессования. Так, в отличие от композита **A1300**, четкие изображения объемной структуры композита **B1300** невозможно получить ни в NIR, ни в SWIR диапазонах длин волн, что указывает на более сильное рассеяние в этой керамике.

Закономерно, уменьшение пористости по мере повышения температуры горячего прессования происходит быстрее в керамике, изготовленной из деагломерированных порошков СВС. Образцы серии **A** достигают высокой оптической однородности при температуре 1400 °С, в то время как образцы серии **B** остаются неоднородными до температуры 1450 °С. Это наблюдение согласуется с результатами гидростатического взвешивания, которые показывают, что при данных температурах плотность образцов близка к теоретическому значению 4,309 г/см³.

Различие в микроструктуре, заметное по результатам ИК-микроскопии и СЭМ-анализа, приводит к существенному различию в ИК-спектрах композитов (рис. 13). Судя по пологому коротковолновому краю пропускания, прозрачность композитов **A1300** и **A1350**, а также всех образцов серии **B**, за исключением **B1450**, ограничена рассеянием на остаточной пористости.

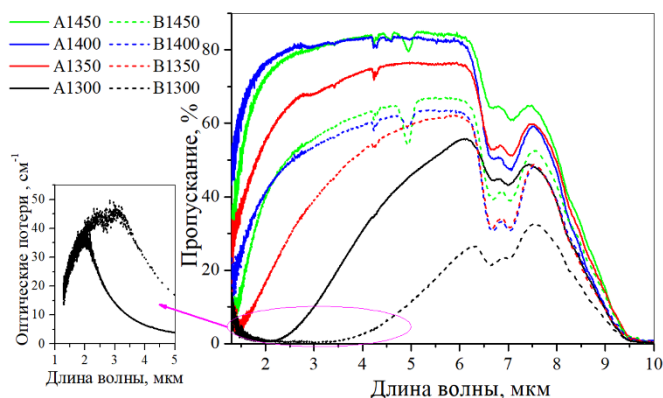


Рисунок 13. Спектры пропускания керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученной горячим прессованием при различных температурах из неагломерированных (пунктирные линии) и деагломерированных (сплошные линии) порошков СВС

около 83 % и 85 %. Это немного ниже теоретического максимума в 86 %, что, вероятно, связано с остаточными дефектами в структуре композита. Для образцов **B1400** и **B1450** с большим количеством дефектов разница более существенна, при этом максимальные значения линейного пропускания составляют 63 % и 67 % соответственно.

Таким образом, деагломерация СВС-порошков улучшает однородность смеси компонентов, что замедляет рост зёрен в композитах при спекании и препятствует формированию крупных зёрен, которые действуют как сильные центры рассеяния, а также позволяет существенно снизить температуру формирования плотного материала (~ на 100 °С). Эффективность использованных методов подтверждается увеличением оптического пропускания керамик $Y_2O_3 - MgO$ практически в два раза (от 40 % до 78 % на длине волны 2 мкм) при использовании деагломерированных порошков.

С повышением температуры спекания влияние дефектов пористости на коэффициент пропускания композита уменьшается. И наоборот, размерный эффект, усиливается. В образцах **A1400** и **A1450** пропускание, особенно в коротковолновой части ИК-спектра, в первую очередь ограничивается рассеянием на границах зёрен Y_2O_3 / MgO . Эти образцы имеют максимальный коэффициент пропускания

В главе 7 представлены результаты спекания и свойства керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с другими оксидами РЗЭ. На момент начала диссертационного исследования, основной областью использования композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ считалось изготовление окон проходной оптики диапазона 3 - 6 мкм, устойчивой к механическим нагрузкам. В этой связи, было проведено получение композита на основе оксида гадолиния, имеющего по литературным данным более высокие механические свойства по сравнению с $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ [2]. При рассмотрении других возможных областей использования композитов, к примеру, в лазерной технике и люминофорах, изменение состава фазы оксида редкоземельного элемента способно улучшить люминесцентные свойства итогового материала. Поэтому были получены и исследованы свойства композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), активированных ионами редкоземельных элементов. Кроме этого, интерес представляло установление возможности спекания магнитооптических композиционных материалов на основе оксида диспрозия для изоляторов Фарадея, работающих в области ~ 2 мкм.

Композиционная керамика $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Оценка перспективности композиционных материалов на основе оксида гадолиния была проведена при сравнительном исследовании свойств керамик $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ полученных в максимально близких условиях. Для этого методом горячего прессования при 1400°C были получены соответствующие керамические образцы с плотностью близкой к теоретической, а также охарактеризованы их фазовая структура и основные свойства.

Фазовый состав композиционной керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ остаётся неизменным по сравнению с исходными порошками, в то время как в керамике $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ присутствуют только фазы оксида магния и моноклинного оксида гадолиния (PDF Card #00-042-1465). Спектры пропускания полученных керамических образцов приведены на рис. 14. Для композита $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ коротковолновый край пропускания смещён на ~ 1 мкм в сторону больших длин волн. Причиной этому, вероятно, является дефектность кристаллитов оксида

гадолиния, связанная с близостью температур спекания и фазового перехода. Пропускание керамики $Y_2O_3 - MgO$ в среднем ИК-диапазоне составило 83,5 % на длине волны 5 мкм, соответствующее значение для $Gd_2O_3 - MgO$ - 84,8 % на длине волны 6 мкм, что также согласуется с данными [2] о пропускании композита на основе оксида гадолиния.

Вопреки ранее опубликованным данным, керамика на основе оксида гадолиния существенно уступает по свойствам композиту $Y_2O_3 - MgO$. Так, на рис. 15 представлены результаты измерения микротвёрдости керамик $Y_2O_3 - MgO$ и $Gd_2O_3 - MgO$. Как видно, увеличение нагрузки от 0,49 до 98 Н приводит к снижению микротвёрдости керамик в среднем на 1,2 ГПа: с 9,6 до 8,4 ГПа для $Gd_2O_3 - MgO$ и с 10,6 до 9,4 ГПа для $Y_2O_3 - MgO$. Микротвёрдость $Y_2O_3 - MgO$ соответствует литературным данным для композитов RE_2O_3-MgO с зёрнами размером порядка 150 – 200 нм. Более того, при комнатной температуре теплопроводность композита $Y_2O_3 - MgO$ составляет 15,0 Вт/(м·К), что соответствует значению, приведенному в [3]. Теплопроводность керамик $Gd_2O_3 - MgO$, измеренная при комнатной температуре составила 11,3 Вт/(м·К).

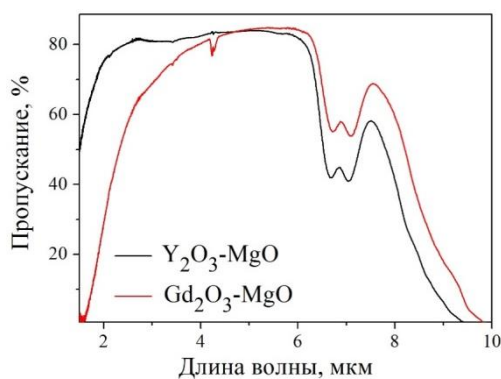


Рисунок 14. ИК-спектры пропускания керамик $Y_2O_3 - MgO$ и $Gd_2O_3 - MgO$, полученных горячим прессованием СВС-порошков

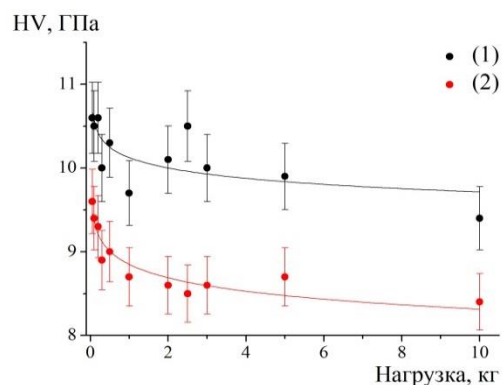


Рисунок 15. Зависимость микротвёрдости керамик $Y_2O_3 - MgO$ (1) и $Gd_2O_3 - MgO$ (2), полученных горячим прессованием СВС-порошков, от нагрузки индентора

Таким образом, можно сделать вывод о том, что меньшая плотность и отсутствие фазовых превращений оксида иттрия, а также более высокая теплопроводность и микротвёрдость $Y_2O_3 - MgO$ во всём исследованном температурном диапазоне, делают материал $Y_2O_3 - MgO$ более технологичным и

перспективным для использования в ИК-технике по сравнению с керамикой $Gd_2O_3 - MgO$.

Композиционные керамики $RE_2O_3 - MgO$ ($RE=Y, Sc, Lu, Gd$), активированные ионами редкоземельных элементов

В диапазон прозрачности рассматриваемых композитов попадают области генерации лазеров на ионах тулия, гольмия и эрбия. В связи с этим было принято решение о получении материалов, легированных перечисленными редкоземельными элементами, для исследования люминесцентных свойств и поиска новых путей их применения в лазерной технике. Дополнительной мотивацией к исследованию являлось предположение о том, что особенности композиционной структуры (частичная растворимость ионов магния в структуре оксида РЗЭ) может найти отражение в спектрах и кинетике затухания люминесценции ионов Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} в керамиках $RE_2O_3 - MgO$.

На первом этапе этой части работы были получены ***композиционные керамики на основе оксидов скандия и лютеция, легированные ионами эрбия***. На рис. 16 показаны спектры пропускания в ИК-диапазоне композитов, полученных горячим прессованием при различных температурах. Керамика 1 % $Er: Sc_2O_3 - MgO$ имела пологий край пропускания в коротковолновой области; наилучшие оптические свойства достигнуты на образце, спеченном при температуре 1300 °С. Композиты 1 % $Er: Lu_2O_3 - MgO$ обладали более высокими оптическими свойствами во всем диапазоне измерений. Образец, полученный при 1400 °С, на длине волны 1,5 мкм имел пропускание ~ 80 %, а в диапазоне 3 - 6 мкм его пропускание соответствовало монокристаллу оксида лютеция.

Такое различие в уровне оптических свойств 1 % $Er: Lu_2O_3 - MgO$ и 1 % $Er: Sc_2O_3 - MgO$ коррелирует с их микроструктурой. Как видно из сравнения микроснимков соответствующих керамик, полученных в одинаковых условиях (см. рис. 16б,г), в материале на основе оксида скандия рост зёрен происходит гораздо интенсивнее. Судя по фазовым диаграммам, это связано с большей

взаимной растворимостью Sc_2O_3 и MgO и, следовательно, большей скоростью диффузии.

На рисунке 17а - в показаны спектры люминесценции керамик 3 % Er: Lu_2O_3 - MgO и 3 % Er: Sc_2O_3 - MgO в видимой и ИК-областях. Оба образца демонстрируют ярко выраженную зеленую полосу люминесценции при возбуждении на длине волны 410 нм.

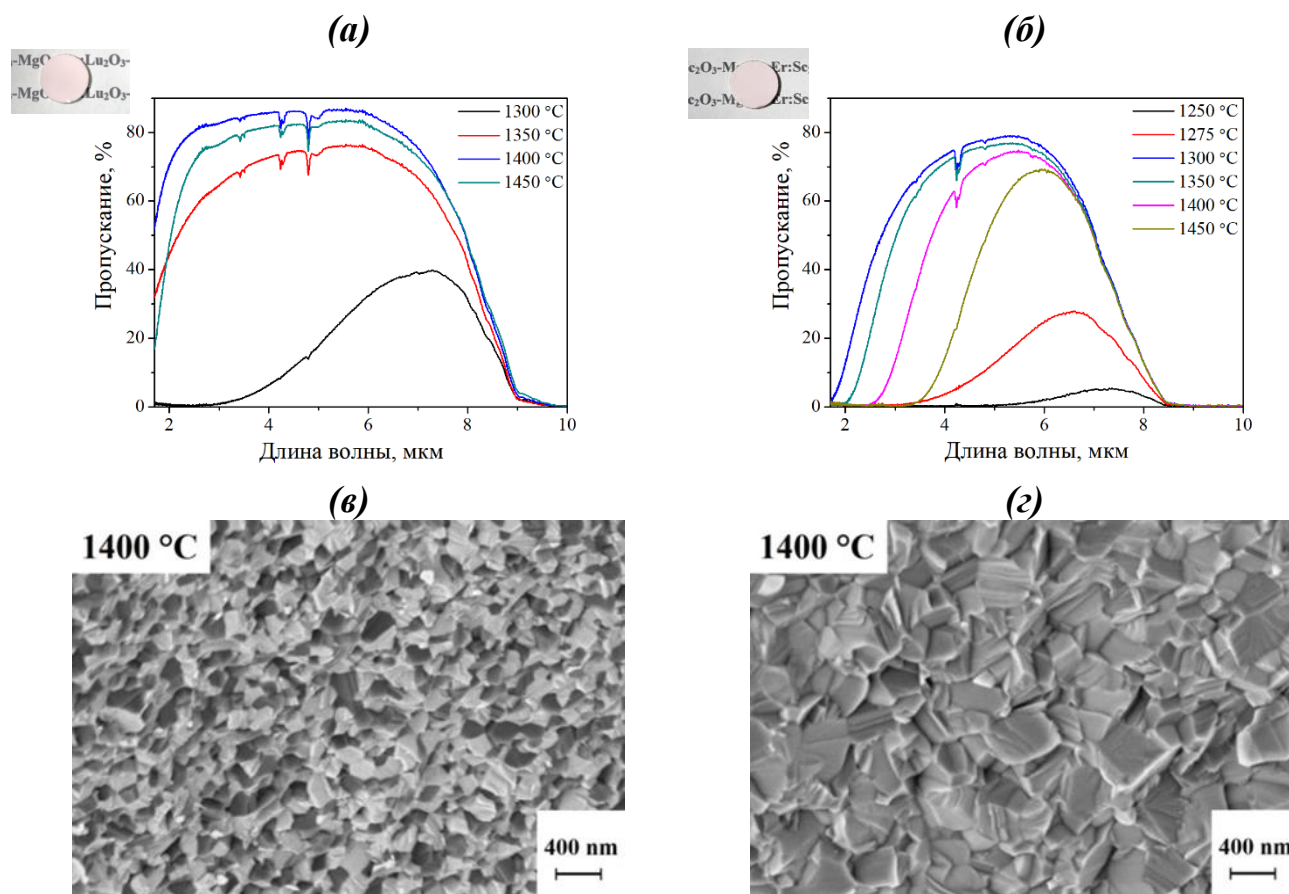


Рисунок 16. ИК-спектры пропускания композитной керамики 1 % Er: Lu_2O_3 – MgO (а) и 1 % Er: Sc_2O_3 – MgO (б), спеченной при различных температурах, и электронные микроснимки соответствующих образцов, спеченных при 1400 °С (в,г)

Особенностью люминесценции в ближнем ИК-диапазоне является наличие длинноволновых спектральных составляющих около 1650 и 1670 нм для керамик 3 % Er: Lu_2O_3 - MgO и 3 % Er: Sc_2O_3 - MgO соответственно (рис. 17б). Спектр люминесценции в среднем ИК-диапазоне практически одинаков для обоих образцов керамики и представлен широкими полосами при 2650 и 2850 нм (рис. 17в).

Для керамики **Er: Y₂O₃ - MgO** фазовый состав не изменялся по сравнению с исходными порошками. Керамика **Er: Gd₂O₃ - MgO** также являлась двухфазной, но Er: Gd₂O₃ полностью (в пределах погрешности рентгенофазового анализа) переходил в моноклинную фазу с пространственной группой C2/m со структурой типа Sm₂O₃ (В - тип). Примечательно, что во время отжига на воздухе при температуре 1100 °С моноклинная фаза Er: Gd₂O₃ в композите Er: Gd₂O₃ – MgO почти полностью превращалась обратно в кубическую фазу.

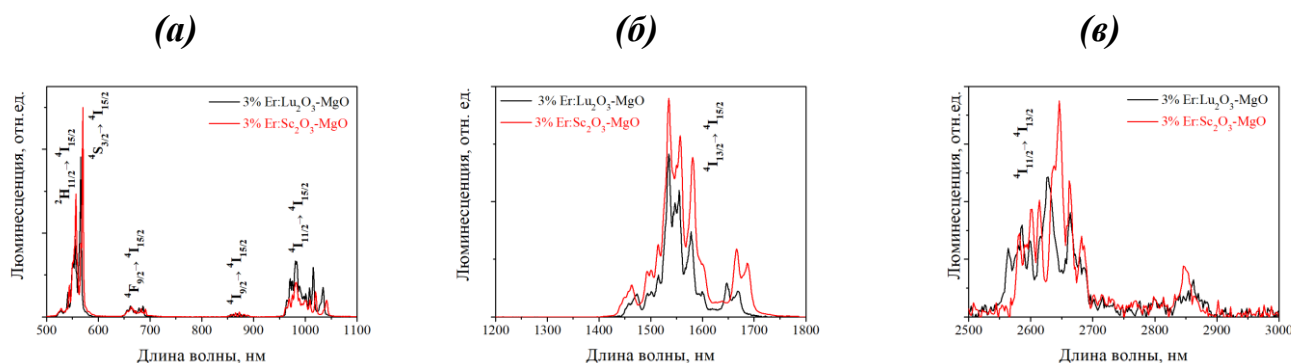


Рисунок 17. Спектры люминесценции керамик 3 % Er: Lu₂O₃ - MgO и 3 % Er: Sc₂O₃ - MgO: в видимом диапазоне при возбуждении $\lambda = 410$ нм(**а**), в ближней (**б**) и средней ИК-областях при возбуждении $\lambda = 975$ нм (**в**)

Нормированные спектры люминесценции ионов Er³⁺ в композитах Gd₂O₃ - MgO и Y₂O₃ – MgO в среднем инфракрасном диапазоне (переход $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), представленные на рис. 18, содержали несколько узких интенсивных пиков при 2710, 2717, 2726 и 2741 нм (для обоих композитов), а также широкую и менее интенсивную полосу на больших длинах волн, при 2837 нм (Er: Y₂O₃ - MgO шириной 13 нм) или 2842 нм (Er: Gd₂O₃ - MgO, шириной 15 нм).

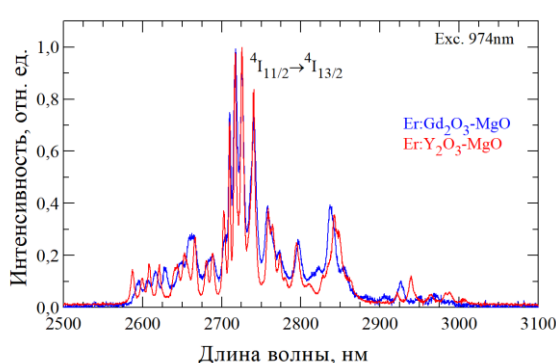


Рисунок 18. Спектры люминесценции ионов Er³⁺ в композитах 7 % Er:RE₂O₃ - MgO в среднем инфракрасном диапазоне, $\lambda_{exc} = 974$ нм

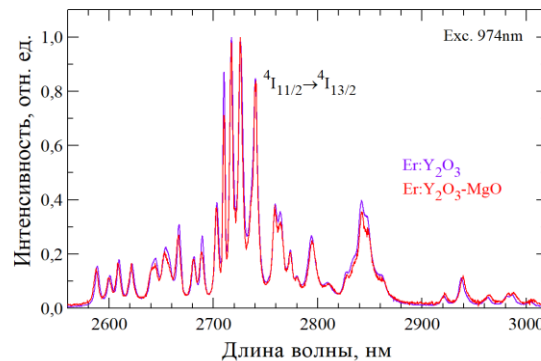


Рисунок 19. Сравнение спектров люминесценции керамик 7 %Er³⁺:Y₂O₃, и 7 %Er³⁺:Y₂O₃ - MgO

На рис. 19 показано сравнение спектров излучения ионов эрбия в среднем инфракрасном диапазоне для однофазной керамики 7 ат. % $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ и композита 7 ат. % $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Спектральные характеристики двух керамик очень схожи, что позволяет предположить, что возможный вклад оксида магния в изменение локального окружения активных ионов эрбия, если таковой имеется, очень слаб. Это, в свою очередь, по-видимому, подтверждает, что все излучающие ионы эрбия находятся в кубической сесквиоксидной фазе. При этом, времена жизни люминесценции для композитов $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ составили 3,27 ($^4\text{I}_{11/2}$) и 1,76 мс ($^4\text{I}_{13/2}$), в то время как для однофазной керамики 7 ат.% $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$, исследованной для сравнения, были получены значения 2,74 мс и 5,88 мс. По-видимому, это различие связано с дефектами, присутствующими в композитном материале, и его уменьшение возможно при дальнейшем улучшении оптического качества композитной керамики.

Оптические свойства полученных **композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), легированных ионами Ho^{3+} и Tm^{3+}** были исследованы на серии керамик, полученных по стандартной методике горячего прессования.

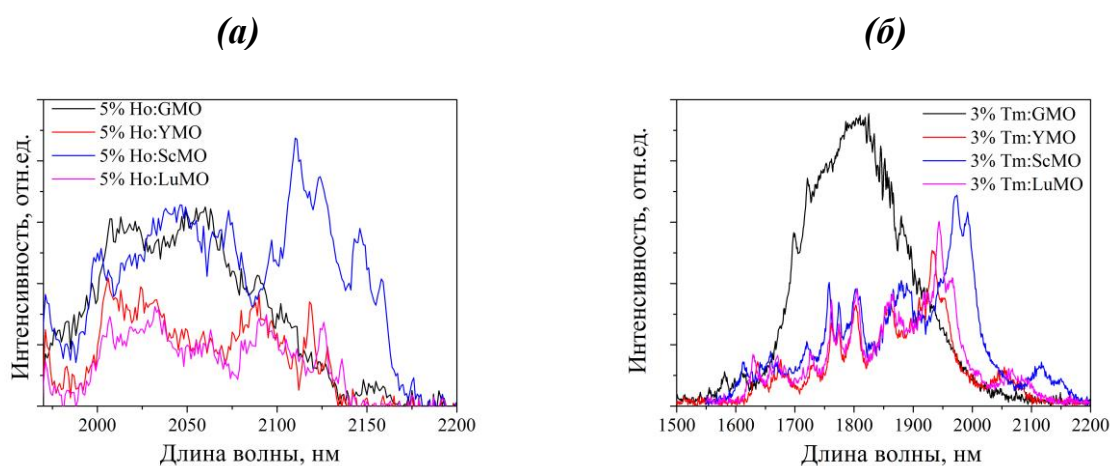


Рисунок 20. Спектры люминесценции композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), легированных 5% Ho^{3+} (а), $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), легированных 3 % Tm^{3+} (б)

На рис. 20 приведены спектры люминесценции керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), легированных 5 % Ho^{3+} , в области 1,97 – 2,2 мкм, а также 3 % Tm^{3+} - в области 1,5 – 2,2 мкм. Для композитов $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ люминесценция представлена широкой полосой без чётко просматриваемой структуры. Это

является следствием деформации кристаллической решётки в результате фазового перехода при температуре спекания и нарушения локальной симметрии оптических центров.

Для остальных материалов вид спектра люминесценции соответствует однофазным оксидам скандия, иттрия и лютеция. Наиболее длинноволновая люминесценция в обоих случаях наблюдалась для образцов керамики $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, что, по-видимому, объясняется более сильным расщеплением энергетических уровней ионов гольмия и тулия в матрице оксида скандия, имеющего наименьший параметр элементарной ячейки.

Можно считать композиционные керамики $\text{Ho}^{3+}: \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Ho}^{3+}: \text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ наиболее перспективными для дальнейшей разработки лазерных материалов. Это связано с формированием наиболее устойчивой двухфазной структуры (без формирования твёрдых растворов и фазовых переходов), что позволяет лучше контролировать процесс роста зёрен при спекании и обеспечивает более высокое пропускание, особенно в коротковолновой области.

На рис. 21 приведены спектры антистоксовой люминесценции керамик $(\text{Er}, \text{Yb}): \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Ho}: \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ при возбуждении диодными лазерами ближнего ИК-диапазона. Как видно, даже при минимальной мощности излучения возбуждения на 975 нм в видимом диапазоне детектируется люминесценция с максимумом $\sim 500 - 550$ нм при (рис. 21 *a*). Соответственно, в спектрах люминесценции ионов гольмия при воздействии излучения $\lambda = 1940$ нм наблюдается сильное ап-конверсионное свечение в видимом и ближнем ИК-диапазонах: 670 нм и 920 нм.

Визуально эффект повышения частоты излучения люминесценции наблюдался невооружённым глазом в виде свечения синим и жёлто-зелёным светом. Таким образом, разработанный материал обладает существенной чувствительностью для детектирования даже слабого лазерного ИК-излучения. Обнаруженный эффект ап-конверсии ИК-излучения в видимый спектральный диапазон позволяет использовать рассматриваемые материалы для визуализаторов лазерного излучения. Такие результаты представляются практически важными,

поскольку визуализаторы обычно изготавливаются в виде компактов порошков люминофора.

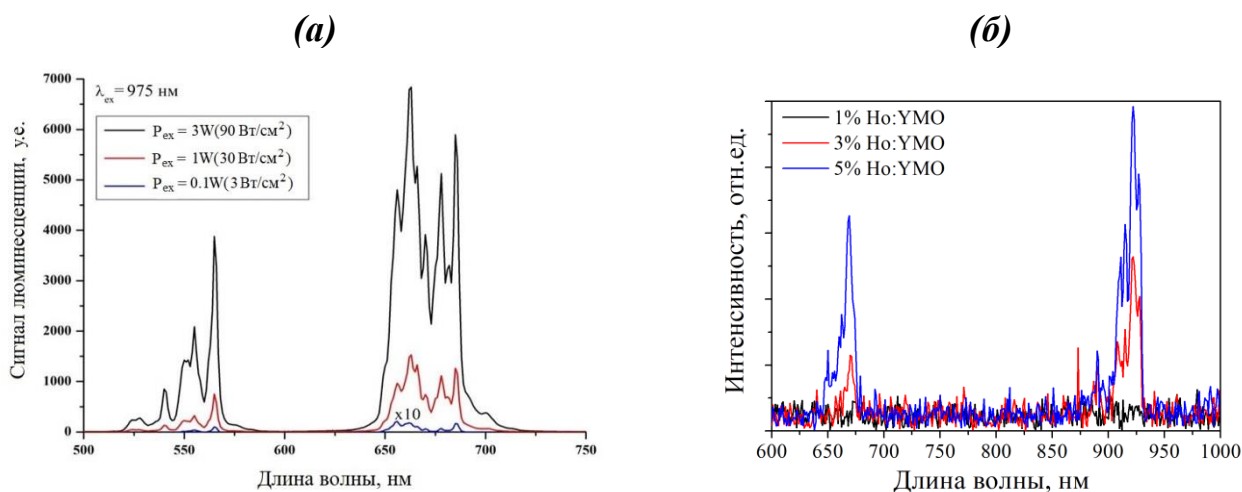


Рисунок 21. Спектры антистоксовой люминесценции визуализатора ($\text{Y}_{0,985}\text{Yb}_{0,01}\text{Er}_{0,005}\text{O}_3 - \text{MgO}$ $\lambda_{exc} = 975$ нм (а) и $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ $\lambda_{exc} = 1940$ нм (б))

Соответствующий предел разрушения таких изделий обычно невысок, порядка 300 Вт/см^2 при работе лазера в непрерывном режиме. За счёт существенно более высоких механических характеристик, композитные керамики имеют лазерную стойкость до уровня плотности мощности $4,5 \text{ кВт/см}^2$, что подтверждает перспективность разрабатываемых материалов.

Магнитооптическая керамика на основе композита $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Оптические изоляторы применяются в линиях связи для защиты резонаторов лазерных передатчиков от отражённых сигналов, а также как входной элемент оптических усилителей. Их принцип действия основан на магнитооптическом эффекте Фарадея, заключающемся во вращении плоскости поляризации излучения в магнитоактивном кристалле, помещённом в магнитное поле. Характеристикой материалов, определяющей эффективность вращения плоскости поляризации света, является постоянная Верде. Наиболее эффективным среди оксидов РЗЭ магнитооптическим материалом среднего ИК-диапазона является оксид диспрозия, что обусловило наш интерес к получению композиционного материала $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

Основываясь на предыдущих результатах спекания композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, для горячего прессования керамики на основе оксида диспрозия был выбран температурный интервал 1350 – 1450 °С. На рис. 22 показаны спектры пропускания композитов $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, полученных методом горячего прессования при различных температурах. Спектры содержат полосы, соответствующие собственному поглощению оксида диспрозия, в области менее 2 мкм и 2,3 - 3,5 мкм. Самым высоким пропусканием обладает образец, полученный при 1400 °С.

Наиболее востребованным, по всей видимости, является окно прозрачности Dy_2O_3 в районе 2 мкм, совпадающее с длиной волны генерации тулиевых лазеров. Измеренное значение постоянной Верде керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ на длине волны 1940 нм составило $7,0 \pm 0,3$ рад/(Т·м). Для полученной нами ранее керамики $(\text{Dy}_{0,7}\text{Y}_{0,25}\text{La}_{0,05})_2\text{O}_3$ это значение составляет 10,7 рад/(Т·м), а известная из литературы постоянная Верде керамики Dy_2O_3 составляет 13,8 рад/(Т·м) [4] (в два раза выше, чем измерено в композите с содержанием 50 % об. Dy_2O_3). При этом, как видно из рис. 23, коэффициент теплопроводности композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ при комнатной температуре более чем в три раза больше по сравнению с $(\text{Dy}_{0,7}\text{Y}_{0,25}\text{La}_{0,05})_2\text{O}_3$. При понижении температуры разница становится меньше, тем не менее, даже при 50 К различие составляет ~ 60 %.

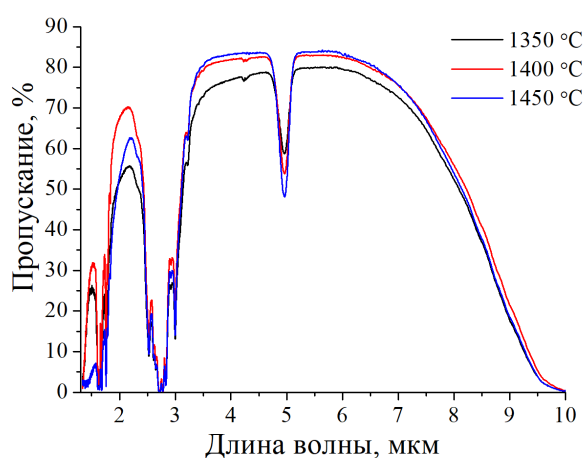


Рисунок 22. Спектры пропускания композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в зависимости от температуры горячего прессования

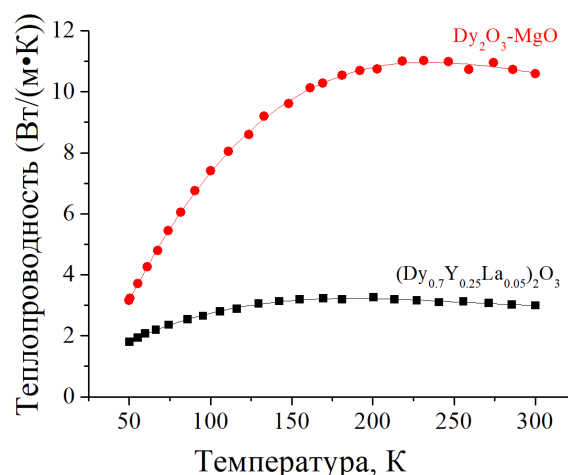


Рисунок 23. Температурная зависимость теплопроводности композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Кроме этого, микротвердость и трещиностойкость керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ имеет близкие значения с композитами на основе других редкоземельных металлов с аналогичным средним размером зёрен и существенно выше, чем для однофазной магнитооптической керамики $(\text{Dy}_{0,7}\text{Y}_{0,25}\text{La}_{0,05})_2\text{O}_3$.

Таким образом, по сравнению с известными керамическими материалами на основе оксида диспрозия, композит обладает в несколько раз более высокой теплопроводностью, в два раза большей трещиностойкостью и значительно более высокой микротвердостью, что подтверждает перспективность разработки магнитооптических материалов $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

Глава 8 посвящена разработке методики прогнозирования спектрального характера потерь на рассеяние на зёренной наноструктуре и микродефектах в композитах $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

Для решения этой задачи, в первую очередь, необходимо было корректно оценить характер и количество рассеивающих центров в получаемых материалах. Это стало возможным после многоуровневого исследования микроструктуры композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, в результате которого по электронным микроснимкам была получена информация о среднем размере зёрен и концентрации пор субмикронного размера, а также инфракрасным микрофотографиям, позволившим определить содержание крупных дефектов (см. главу 6).

Потери на рассеяние на базовой структуре и микродефектах композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Известные на сегодня попытки моделирования спектров пропускания композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ сделаны на основе модели независимых рассеивателей (модель INA, Independent scattering approximation). Однако, границы применимости этой модели ограничены системами с низким содержанием второй фазы ($\sim 0,1 - 1$ об. %, разбавленные системы). В концентрированных системах значительную роль играют эффекты взаимного влияния рассеивателей -

многократное рассеяние и межчастичная интерференция. Для оптически «мягких» систем, к которым относятся керамики $Y_2O_3 - MgO$, доминирует эффект межчастичной (межзёрной) интерференции. В данной работе учёт этого эффекта сделан на основе современной модели рассеяния в концентрированных системах - интерференционного приближения (модель ИТА- Interference approximation).

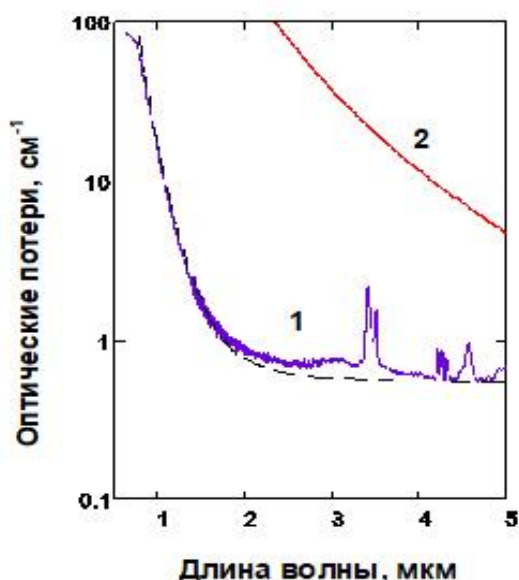


Рисунок 24. 1 - Спектр оптических потерь керамики Y_2O_3-MgO ; 2 - Спектр оптических потерь на рассеяние, рассчитанный в модели INA

Верификация модели ИТА проводилась сравнением расчётных и экспериментальных спектров потерь наиболее прозрачных ИК керамик $Y_2O_3 - MgO$ (рис. 24). Как видно, учёт межзёрной интерференции, приводящей к эффектам интерференционного просветления и аномального рассеяния, даёт значительно более близкую к наблюдаемой на практике картину межзёрного рассеяния композита по сравнению с прогнозом в рамках INA.

Потери на рассеяние на микродефектах в керамиках $RE_2O_3 - MgO$ были оценены в рамках модели независимых рассеивателей (расчёты по теории Ми), так как их концентрация сравнительно мала.

Методика оценки оптического качества структуры композиционных керамик $RE_2O_3 - MgO$

Важным для оптимизации процессов получения высокопрозрачной композитной керамики является установление вкладов рассеяния на зёрновой структуре (γ_a) композита и на её дефектах пористости (γ_p) в снижение пропускания композита.

Для этого спектр потерь на рассеяние:

$$\gamma(\lambda) = -\ln(T/T_0)/h \quad (4)$$

аппроксимировался зависимостью вида

$$\gamma(\lambda) = \sum_i a_i \lambda^{-p_i} \quad (5)$$

где λ - длина волны; a_i и p_i - параметры аппроксимации.

Основным признаком для идентификации в спектре межзёренного рассеяния является наличие составляющей «аномального» рассеяния $\gamma_d \sim \lambda^{-p}$ (где параметр $p > 4$ и в упорядоченных системах достигает величин 8-9). Этот признак достаточен, так как появление спектра аномального рассеяния возможно только в концентрированных дисперсных системах, то есть при рассеянии на зёрненной структуре композита.

В основу идентификации в спектрах пропускания рассеяния на дефектах положен спектральный характер избыточных потерь на рассеяние: для полидисперсной системы дефектов $\gamma_D \sim \sum \lambda^{-p}$ (где $0 \leq p < 4$).

Аппроксимация спектров велась для керамик, полученных при разной температуре горячего прессования. Результаты определения среднего размера зёрен и дефектов пористости для данных образцов приведены в таблице 5, соответствующие спектры пропускания приведены на рис. 25.

Таблица 5. Результаты дисперсионного анализа образцов композитов Y_2O_3 - MgO (50 : 50), полученных при различных температурах ГП

$T_{ГП}, ^\circ C$	d , нм	D , мкм	N , $см^{-3}$	$\gamma(\lambda)$, $см^{-1}$
1350	125	-	$>10^5$ (локально**)	$\frac{15}{\lambda^{3,7}} + \frac{2}{\lambda^{0,5}} + 0,6$
1400	140	20	$1.2 \cdot 10^4$	$\frac{15}{\lambda^{6,5}} + \frac{2}{\lambda} + 0,5$
1450	185	15	$1 \cdot 10^4$	$\frac{40}{\lambda^{6,5}} + 0,4$

Согласно анализу спектров оптических потерь, увеличение температуры спекания сопровождается ростом потерь на межзёренное рассеяние и снижением величины потерь на дефектах. Это хорошо согласуется с результатами СЭМ и ИК микроскопии исследуемых образцов: при увеличении температуры спекания с

1350 до 1450 °С наблюдается увеличение среднего размера зерна композитов со 125 до 185 нм, а также уменьшение на порядок концентрации дефектов и их средних размеров (до уровня 15 мкм).

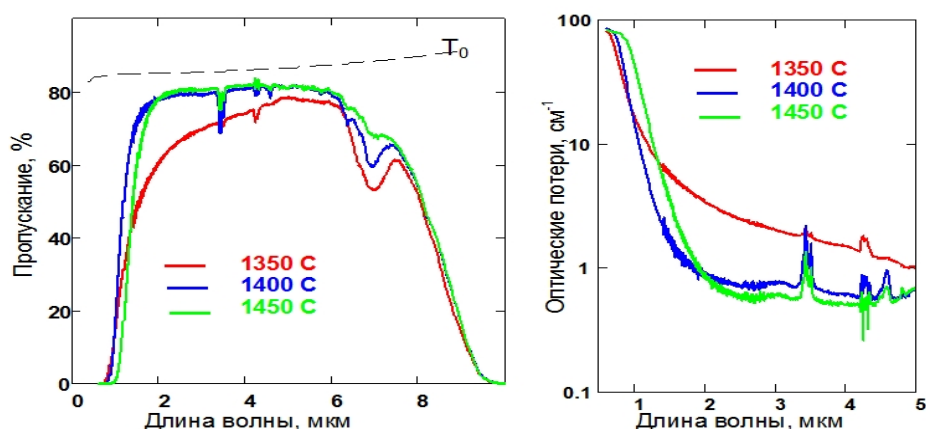


Рисунок 25. Спектры пропускания ($h = 1$ мм) и спектры оптических потерь композитов $Y_2O_3 - MgO$ (50 : 50), полученных при температурах спекания 1350, 1400 и 1450 °С

В образцах, полученных при 1350 °С, наблюдаемые потери полностью обуславливает рассеяние на дефектах структуры ($\gamma = \gamma_D \gg \gamma_d$). В частности, оно лимитирует коротковолновую границу пропускания этих образцов. По мере снижения уровня потерь на дефектах (увеличения температуры ГП) в спектрах потерь образцов, полученных при 1400 и 1450 °С появляется «аномальная» составляющая межзёренного рассеяния $\gamma_d \sim \lambda^{-6,5}$.

Рассеяние на зёрненной структуре композита становится основным источником потерь в коротковолновой области целевого диапазона длин волн ($\lambda < \sim 2$ мкм), ограничивая коротковолновые границы пропускания этих образцов. На длинах волн ~ 2 мкм вклады межзёренного рассеяния и рассеяния на дефектах сравнимы. В длинноволновой области ($\lambda > \sim 2$ мкм) доминирующий вклад в полные потери образцов вносят потери на дефектах, ограничивая достижение теоретического максимума пропускания. Причём основную роль играет «серая» составляющая этих потерь ($\gamma_D \sim \lambda^0$), соответствующая рассеянию на дефектах размерами $> \sim 10 - 100$ мкм. Дефекты таких размеров обнаруживает ИК микроскопия в исследуемых образцах. Формально наилучшее оптическое качество образцов (наименьшие потери на дефектах γ_D) достигается при температуре спекания 1450 °С. Однако для оптических применений композита

оптимальной является температура ГП 1400 °С, т.к. диапазон оптической прозрачности более мелкозернистых образцов, полученных при 1400 °С, несколько шире.

Заключение

Разработаны фундаментальные основы технологии нового класса ИК-материалов – нанокпозиционных керамик оксид магния – оксид редкоземельного элемента. Установлены оптимальные условия получения высокодисперсных порошков и консолидации керамик RE_2O_3 - MgO для обеспечения высокой прозрачности в средневолновом ИК-диапазоне длин волн. Определено влияние природы редкоземельного элемента, метода и условий консолидации на фазовый состав, механические свойства и пропускание в инфракрасном диапазоне нанокпозиционных RE_2O_3 - MgO . На основе модели интерференционного приближения установлены вклады рассеяния на базовой структуре и микродефектах в снижение пропускания ИК-композитов. Предложены рекомендации практического применения композиционных материалов в качестве визуализаторов ИК-излучения и вращателей Фарадея.

1. Разработан глицин-нитратный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза высокодисперсных порошков композитов RE_2O_3 - MgO ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Dy}$). Установлены области состава прекурсоров и условия инициирования, обеспечивающие проведение синтеза оксидов магния и редкоземельных элементов в самоподдерживающемся режиме. Показано, что предложенный подход позволяет в широком интервале менять состав смешанных химически однородных высокодисперсных оксидов РЗЭ, морфология продукта синтеза характеризуется наличием рыхлых агломератов с хорошо различной структурой оксид РЗЭ – оксид магния и размером первичных частиц 20 - 50 нм;
2. Оптимизированы технологические параметры консолидации керамик RE_2O_3 - MgO методами горячего прессования, микроволнового спекания и электроимпульсного плазменного спекания с целью достижения высокого

пропускания в среднем ИК-диапазоне длин волн. Установлено, что горячее прессование с резистивным нагревом позволяет сформировать наиболее плотную микроструктуру при сохранении размера зёрен в диапазоне 100 - 200 нм; дополнительная деагломерация порошков до уровня размеров частиц 200 - 300 нм, наряду со снижением среднего размера зёрен, позволяет повысить однородность распределения макрокомпонентов в керамике и обеспечивает расширение коротковолнового окна пропускания ($> 80 \%$) до 2 мкм;

3. Установлена практически важная зависимость свойств композиционных материалов $Y_2O_3 - MgO$ от соотношения макрокомпонентов и примесного состава порошков для спекания. Выявлено существенное увеличение микротвёрдости полученных композитов (11 ГПа) по сравнению с однофазными керамиками оксидов редкоземельных элементов, наиболее высокое пропускание ($84,9 \% @ 5$ мкм) получено в материале с объёмными долями фаз MgO и Y_2O_3 50 % и суммарной концентрацией примесей металлов на уровне < 100 ppm;

4. Выявлены основные источники светорассеяния в композиционных керамиках $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu, Dy$). На базе модели интерференционного просветления разработан спектрометрический метод позволяющий выделить вклады базовой структуры и дефектов пористости в полные оптические потери, провести теоретическую оценку корреляции концентрации дефектов и пропускания керамики в ближнем ИК-диапазоне;

5. Установлено, что в матрице композиционных керамик ионы Er^{3+} , Tm^{3+} , No^{3+} , Yb^{3+} встраиваются в структуру оксида РЗЭ основы. Это обуславливает схожесть основных спектральных характеристик люминесценции керамик Er^{3+} , Tm^{3+} , $No^{3+}:RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu$) с индивидуальными оксидами иттрия, гадолиния скандия и лютеция. Показано существование интенсивной антистоксовой люминесценции ионов пары Er/Yb при возбуждении в области длин волн 1 и 1,5 мкм, а также ионов No при возбуждении излучением 2 мкм, что делает композиты $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu$) перспективными материалами основы визуализаторов ИК-излучения;

6. Впервые описан магнитооптический эффект Фарадея в композиционной керамике $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$; измеренная константа Верде на длине волны 1,8 мкм пропорциональна содержанию оксида диспрозия и составляет $7,0 \pm 0,3$ рад/(Т·м). В совокупности с высокими значениями микротвердости и теплопроводности, это обуславливает перспективность применения данного материала в оптических изоляторах при условии дальнейшего улучшения микроструктуры.

Список цитируемой литературы

1. Chaika M., Balabanov S., Permin D. Optical Spectra and Gain Properties of $\text{Er}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ Ceramics for Eye-Safe 1.5- μm Lasers // Opt. Mater., 2021. Vol. 112. P. 110785. DOI:10.1016/j.optmat.2020.110785
2. Wu N. et al. Fabrication of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Nanocomposite Optical Ceramics with Varied Crystallographic Modifications of Gd_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc., 2018. Vol. 101, № 11. P. 4887-4891. DOI:10.1111/jace.15884
3. Ma H. J. et al. Influence of Microstructure Control on Optical and Mechanical Properties of Infrared Transparent $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Nanocomposite // J. Eur. Ceram. Soc., 2017. Vol. 37, № 15. P. 4902-4911. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.049
4. Aung Y.L. et al. Magneto-optical Dy_2O_3 ceramics with optical grade // Opt. Lett., 2020. Vol. 45. № 16. P. 4615-4617. DOI:10.1364/OL.396397

Благодарности

Автор выражает благодарность за многолетнюю поддержку и полезное обсуждение результатов д.х.н. Е.М. Гаврищуку, за помощь в проведении исследований сотрудникам ИХВВ РАН к.х.н. А.В. Беляеву, В.А. Кошкину, к.х.н. В.В. Дроботенко, д.х.н. Л.А. Кетковой, С.В. Курашкину, к.х.н. О.В. Тимофееву, к.х.н. С.С. Балабанову, к.х.н. А.В. Новиковой, к.х.н. О.Н. Ключик, к.х.н. И.И. Евдокимову, к.х.н. П.А. Отопковой, к.х.н. А.М. Потапову, к.х.н. Е.Е. Росточкиной, д.х.н. А.М. Кутьину, к.х.н. А.Д. Плеховичу; за плодотворное сотрудничество коллегам из ННГУ, ИПФ РАН к.ф.-м.н. М.С. Болдину, к.х.н. И.В. Ладенкову, А.А.

Мурашову, М.Д. и Т.С. Назмутдиновым, О.Н. Постниковой, А.А. Атопшеву, С.В. к.ф.-м.н. С.В. Егорову, д.ф.-м.н. И.Л. Снеткову; за ценные замечания при подготовке рукописи диссертации д.х.н. проф. А.В. Князеву и д.х.н. проф. А.В. Маркину.

Основные публикации по теме диссертации
Публикации в рецензируемых тематических журналах из перечня ВАК
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и
систем цитирования Web of Science и Scopus:

1. Fabrication and luminescent properties of erbium-doped Y_2O_3 -MgO and Gd_2O_3 -MgO nanocomposite ceramics/ Balabanov S.S., **Permin D.A.**, Normani S. [et al.] // J.Am.Ceram.Soc.- 2025. – Vol. 108. - № e20330.
2. Effect of SHS powder processing on structure formation and optical transmittance of MgO- Y_2O_3 composite ceramic / **D. A. Permin**, L. A. Ketkova, V. A. Koshkin, S. S. Balabanov // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, No. 16. – P. 28947-28954.
3. Оптическая керамика MgO, полученная горячим прессованием с использованием LiF / С. Балабанов, А. В. Беляев, В. А. Кошкин, **Д. А. Пермин** // Неорганические материалы. – 2024. – Т. 60, № 9-10. – С. 1136-1145.
4. Dy_2O_3 -MgO composite ceramics: Fabrication and properties / **D. A. Permin**, V. A. Koshkin, S. S. Balabanov [et al.] // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, No. 7 Part A. – P. 10940-10946.
5. Erbium-Doped Lu_2O_3 -MgO and Sc_2O_3 -MgO IR-Transparent Composite Ceramics / **D. Permin**, A. Belyaev, V. Koshkin [et al.] // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13, No. 10. – P. 1620.
6. Influence of SHS Precursor Composition on the Properties of Ytria Powders and Optical Ceramics / **D. Permin**, O. Postnikova, S. Balabanov [et al.] // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 1. – P. 260.
7. Mid-infrared laser operation of $(Er_{0.07}La_{0.10}Y_{0.83})_2O_3$ sesquioxide ceramic / S. Balabanov, P. Loiko, L. Basyrova, **D. Permin** [et al.] // Laser Physics Letters. – 2023. – Vol. 20, No. 4. – P. 045801.
8. Microwave sintering of IR-transparent Y_2O_3 -MgO composite ceramics / **D. A. Permin**, S. V. Egorov, A. V. Belyaev [et al.] // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49, No. 5. – P. 7236-7244.
9. Влияние состава композиционной керамики MgO/ Y_2O_3 на ее структуру и свойства / **Д. А. Пермин**, А. В. Беляев, С. С. Балабанов [и др.] // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58, № 6. – С. 666-673.
10. Fabrication and Magneto-Optical Property of $(Dy_{0.7}Y_{0.25}La_{0.05})_2O_3$ Transparent Ceramics by PLSH Technology / D. Zhou, X. Li, T. Wang, **D. Permin** [et al.] // Magnetochemistry. – 2020. – Vol. 6, No. 4. – P. 70.
11. Chaika, M. Optical spectra and gain properties of Er^{3+} : Lu_2O_3 ceramics for eye-safe 1.5- μm lasers / M. Chaika, S. Balabanov, **D. Permin** // Optical Materials. – 2021. – Vol. 112. – P. 110785.

12. Влияние условий горячего прессования на микроструктуру и оптические свойства композиционной керамики $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ / **Д. А. Пермин**, А. В. Беляев, В. А. Кошкин [и др.] // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57, № 8. – С. 901-909.
13. Сравнение свойств композиционных керамик $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-Gd}_2\text{O}_3$, полученных методом горячего прессования / Д. А. Пермин, А. В. Беляев, В. А. Кошкин [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2022. – Т. 95, № 6. – С. 1624-1632.
14. Hot pressing of $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ laser ceramics with LiF sintering aid / S. Balabanov, **D. Permin**, T. Evstropov [et al.] // Optical Materials. – 2021. – Vol. 119. – P. 111349.
15. IR-transparent $\text{MgO-Gd}_2\text{O}_3$ composite ceramics produced by self-propagating high-temperature synthesis and spark plasma sintering / **D. A. Permin**, A. V. Belyaev, S. S. Balabanov [et al.] // Journal of Advanced Ceramics. – 2021. – Vol. 10, No. 2. – P. 237-246.
16. IR-transparent $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ ceramics by self-propagating high-temperature synthesis and spark plasma sintering / **D. A. Permin**, A. V. Belyaev, S. S. Balabanov [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, No. 10. – P. 15786-15792.
17. Синхронный термоанализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков оксида скандия / **Д. А. Пермин**, Е. М. Гавришук, А. М. Кутын [и др.] // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 168-174.
18. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков Lu_2O_3 для оптической керамики / **Д. А. Пермин**, А. В. Новикова, Е. М. Гавришук [и др.] // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 12. – С. 1359-1364.
19. Self-propagating high-temperature synthesis of Sc_2O_3 nanopowders using different precursors / **D. A. Permin**, E. M. Gavrishchuk, O. N. Klyusik [et al.] // Advanced Powder Technology. – 2016. – Vol. 27, No. 6. – P. 2457-2461.
20. Термодинамический анализ условий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошков оксидов скандия и лютеция / Е. М. Гавришук, О. Н. Ключик, А. М. Кутын, **Д. А. Пермин** // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 9. – С. 1039.

Патент

Патент № 2838172 С1 Российская Федерация, МПК С09К 11/78, С09К 11/55, С04В 35/053. Способ изготовления люминофора для визуализаторов мощного ИК-излучения : заявл. 17.12.2023 : опубл. 11.04.2025 / Д. А. Пермин, М. Д. Назмутдинов, М. С. Болдин [и др.]