

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н. И. Лобачевского»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН

На правах рукописи

Пермин Дмитрий Алексеевич

**Наноконпозиционные керамические материалы на основе оксидов магния и
редкоземельных элементов для инфракрасной техники**

1.4.1. – Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Нижний Новгород – 2025

Оглавление

| | |
|---|----|
| Введение..... | 8 |
| Глава 1. Наноструктурированные композиционные материалы для функциональных оптических сред (литературный обзор) | 18 |
| 1.1 Общие сведения о кристаллической структуре и фазовых диаграммах оксида магния и оксидов редкоземельных элементов..... | 18 |
| 1.2 Материалы ближнего и среднего ИК-диапазона..... | 22 |
| 1.3 Основные оптические характеристики ИК-материалов | 24 |
| 1.4 Механические и термические свойства ИК-материалов | 29 |
| 1.4.1 Микротвёрдость | 29 |
| 1.4.2 Теплопроводность и устойчивость к термоудару..... | 31 |
| 1.5 Сравнение свойств нанокomпозиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с однофазными материалами..... | 32 |
| 1.6 Потенциальные области применения композиционных материалов..... | 35 |
| 1.6.1 Пропускная оптика средневолнового ИК-диапазона..... | 35 |
| 1.6.2 Лазерные материалы и люминофоры..... | 36 |
| 1.6.3 Визуализаторы лазерного излучения | 37 |
| 1.6.4 Изоляторы Фарадея..... | 39 |
| 1.7 Требования к структуре и химической чистоте ИК-прозрачных композиционных материалов | 40 |
| 1.8 Основные подходы к получению ИК-прозрачных композиционных материалов | 46 |
| 1.8.1 Получение порошков для спекания композиционной керамики..... | 46 |
| 1.8.2 Спекание ИК-прозрачных композиционных материалов..... | 55 |
| 1.9 Заключение к главе 1 | 61 |

| | |
|--|----|
| Глава 2. Экспериментальные методики синтеза и исследования свойств порошков и керамики $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) | 64 |
| 2.1 Методика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 65 |
| 2.1.1 Исходные материалы и реактивы | 65 |
| 2.1.2 Синтез прекурсоров | 71 |
| 2.1.3 Проведение синтеза порошков методом СВС..... | 73 |
| 2.1.4 Деагломерация порошков..... | 75 |
| 2.2 Физико-химическое исследование процесса синтеза порошков | 76 |
| 2.2.1 Синхронный термоанализ разложения прекурсоров СВС | 76 |
| 2.2.2 Термодинамические расчёты | 76 |
| 2.3 Методики исследования свойств порошков..... | 81 |
| 2.3.1 Электронно-микроскопические исследования..... | 81 |
| 2.3.2 Определение гранулометрического состава порошков методом динамического светорассеяния..... | 82 |
| 2.3.3 Рентгенофазовый анализ порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 83 |
| 2.3.4 Адсорбционно-структурный анализ | 83 |
| 2.3.5 Синхронный термоанализ продукта СВС | 84 |
| 2.3.6 Регистрация ИК-спектров пропускания порошков и керамик | 84 |
| 2.4 Методы консолидации керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 85 |
| 2.4.1 Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) | 85 |
| 2.4.2 Горячее прессование | 86 |
| 2.4.3 Микроволновое спекание | 87 |
| 2.5 Методики исследования свойств композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 88 |
| 2.5.1 Механические и термические свойства | 88 |

| | |
|---|-----|
| 2.5.2 Фазовая структура и комбинационное рассеяние света | 89 |
| 2.5.3 Оптическое пропускание и потери на рассеяние керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$)..... | 89 |
| 2.5.4 Исследование люминесцентных свойств керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$) | 93 |
| 2.5.5 Магнитооптические свойства керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 95 |
| 2.6 Заключение к главе 2 | 95 |
| Глава 3. Физико-химическое исследование СВС порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$) | 97 |
| 3.1 Синхронный термоанализ разложения прекурсоров СВС оксидов иттрия и скандия | 97 |
| 3.1.1 Термолиз компонентов прекурсоров СВС | 97 |
| 3.1.2 Термодеструкция смесей нитрат скандия – горючее | 102 |
| 3.2 Влияние вида горючего и его соотношения с окислителем на адиабатическую температуру и термодинамически обусловленный состав продуктов реакций синтеза RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}$) и $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$) | 104 |
| 3.2.1 Система $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | 104 |
| 3.2.2 Реакционные системы на основе $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ с разным типом горючего | 105 |
| 3.2.3 Система $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - 2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ | 107 |
| 3.3 Заключение к главе 3 | 109 |
| Глава 4. Морфологические и структурные свойства порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$) | 111 |
| 4.1 Электронно-микроскопическое исследование морфологии частиц $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$) | 111 |

| | |
|---|-----|
| 4.2 Гранулометрический состав порошков $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ в зависимости от условий деагломерации | 113 |
| 4.3 Фазовый состав продуктов СВС $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ | 117 |
| 4.3.1 Материалы на основе оксидов иттрия и диспрозия | 117 |
| 4.3.2 Материалы на основе оксида гадолиния | 121 |
| 4.3.3 Материалы на основе твёрдых растворов редкоземельных элементов..... | 122 |
| 4.4 Дисперсность продуктов синтеза $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ | 126 |
| 4.5 Синхронный термоанализ СВС-порошков $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ | 129 |
| 4.6 ИК-спектроскопия порошков $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ | 131 |
| 4.7 Примесный состав СВС-порошков $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ | 132 |
| 4.8 Заключение к главе 4 | 134 |
| Глава 5. Формирование микроструктуры $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ при консолидации разными методами..... | 135 |
| 5.1 Электроимпульсное плазменное спекание..... | 135 |
| 5.2 Микроволновое спекание | 140 |
| 5.2.1 Поведение компактов $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ при микроволновом нагреве до температур спекания..... | 140 |
| 5.2.2 Влияние условий получения порошков на микроволновое спекание керамики $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ | 142 |
| 5.2.3 Влияние температуры микроволнового спекания на микроструктуру, механические свойства и светопропускание керамики $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ | 145 |
| 5.3 Горячее прессование..... | 150 |
| 5.4 Заключение к главе 5 | 155 |
| Глава 6. Оптимизация состава и условий горячего прессования керамики $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ | 157 |

| | |
|--|-----|
| 6.1 Влияние соотношения компонентов на микроструктуру и оптическое пропускание керамики $Y_2O_3 - MgO$ | 157 |
| 6.2 Влияние химической чистоты исходных порошков на пропускание керамики $Y_2O_3 - MgO$ | 161 |
| 6.3 Оптимизация условий обработки порошков и горячего прессования керамики $Y_2O_3 - MgO$ | 163 |
| 6.3.1 Влияние деагломерации порошков $Y_2O_3 - MgO$ на микроструктуру композитной керамики при горячем прессовании | 163 |
| 6.3.2 Исследование центров рассеяния в композитах $Y_2O_3 - MgO$ методом инфракрасной микроскопии..... | 166 |
| 6.3.3 Влияние микроструктуры на ИК-спектры пропускания керамики $Y_2O_3 - MgO$ | 168 |
| 6.4 Заключение к главе 6 | 171 |
| Глава 7. Спекание и свойства керамик $RE_2O_3 - MgO$ с другими оксидами РЗЭ.. | 173 |
| 7.1 Керамика на основе оксида гадолиния | 173 |
| 7.1.1 Спекание керамики $Gd_2O_3 - MgO$ и исследование фазового состава..... | 173 |
| 7.1.2 Микроструктура и оптическое пропускание керамики $Gd_2O_3 - MgO$ | 175 |
| 7.1.3 Сравнение механических свойств $Y_2O_3 - MgO$ и $Gd_2O_3 - MgO$ | 176 |
| 7.2 Композиционные керамики $RE_2O_3 - MgO$ ($RE=Y, Sc, Lu, Gd$), активированные ионами редкоземельных элементов | 181 |
| 7.2.1 Керамики $RE_2O_3 - MgO$ ($RE=Y, Sc, Lu, Gd$), легированные ионами эрбия | 182 |
| 7.2.2 Композиционные керамики $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Sc, Lu, Gd$), легированные ионами Ho^{3+} и Tm^{3+} | 200 |
| 7.2.3 Композиционная керамика $(Er, Yb):Y_2O_3 - MgO$ | 204 |
| 7.3 Магнитооптическая керамика на основе композита $Dy_2O_3 - MgO$ | 205 |
| 7.3.1 Микроструктура композитной керамики $Dy_2O_3 - MgO$ | 205 |

| | |
|--|-----|
| 7.3.2 Механические свойства композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 208 |
| 7.3.3 Теплопроводность композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 208 |
| 7.3.4 Оптические свойства композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 209 |
| 7.4 Заключение к главе 7 | 211 |
| Глава 8. Прогнозирование спектрального характера потерь на рассеяние на зёрненной наноструктуре и микродефектах в композитах $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 213 |
| 8.1 Количественные оценки уровня и спектра потерь на рассеяние на базовой структуре композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 214 |
| 8.2 Потери на рассеяние на микродефектах в керамиках $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 218 |
| 8.3 Методика оценки оптического качества структуры композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 219 |
| 8.4 Заключение к главе 8 | 223 |
| Заключение | 225 |
| Список обозначений | 228 |
| Список литературы | 232 |
| Приложение 1 | 250 |

Введение

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 [1 – 8]. 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 [9, 10].

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 [11, 12].

Исходя из конкретного применения, предпочтение отдаётся в пользу керамик на основе алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4) [13], оксинитрида алюминия (AlON) [14], оксида иттрия (Y_2O_3) [15], оксида магния (MgO) [16], поликристаллов селенида или сульфида цинка (ZnSe , ZnS) [17, 18] 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 [19]. 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) [20 – 22] и циркония (ZrO_2) [23], фторапатита (FAP , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) [24, 25] 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 керамкам $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 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 наноконпозиционных 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 $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sc}, \text{Lu}$) для формирования плотной композиционной микроструктуры с размером зёрен фаз-компонентов на уровне 100 нм;
3. Оптимизация режимов консолидации композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, 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 $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 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 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и концентрации дефектов пористости; разработка методики спектрального определения вида рассеивающих центров в композиционных материалах $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$;
6. Получение новых композитов на основе $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sc}, \text{Lu}$), легированных ионами Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} , и магнитооптической керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$; 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 межзёренного 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 $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu, Dy$) 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 $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu, Dy$), имеющих пропускание в средневолновом ИК-диапазоне на уровне монокристаллов – индивидуальных оксидов магния и РЗЭ;
- На основе анализа экспериментальных спектров пропускания образцов композитов $RE_2O_3 - MgO$ и данных их дисперсионного анализа разработана методика идентификации потерь на межзёренное рассеяние (MgO / RE_2O_3) и рассеяние на дефектах, позволяющая выделить их вклады в полные оптические потери материала;
- На основе композитов $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu$) легированных ионами Er^{3+} / 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 $Dy_2O_3 - MgO$ 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 $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd, Sc, Lu, Dy}$) 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 $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd, Sc, Lu, Dy}$) 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.

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 печатные работы, 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.

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. Ростокиной, 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.

Глава 1. Наноструктурированные композиционные материалы для функциональных оптических сред (литературный обзор)

1.1 Общие сведения о кристаллической структуре и фазовых диаграммах оксида магния и оксидов редкоземельных элементов

Оксид магния (MgO) кристаллизуется в кубической решетке типа NaCl (сF8, пространственная группа Fm3m, No. 225) [26, 27], которая является единственной его кристаллической модификацией (периклаз), имеет высокие температуры плавления и кипения (~ 2800 и 3600 °C соответственно), благодаря чему широко применяется как огнеупор. В оптической промышленности используется в качестве монокристаллов и керамики для некоторых применений, в частности как материал дозиметров [28 – 31].

Полиморфизм оксидов РЗЭ хорошо изучен. К примеру, в [32, 33] приводится диаграмма (рисунок 1), отражающая устойчивость той или иной фазы в зависимости от температуры и радиуса катиона RE^{3+} . Оксиды редкоземельных элементов с общей формулой RE_2O_3 могут формировать пять типов кристаллических структур: А -, В -, С -, Н - и Х - RE_2O_3 . При нормальных условиях гексагональная А-форма является стабильной структурой для $RE = La, Ce, Pr, Nd$, в то время как Sm_2O_3 , Eu_2O_3 и Gd_2O_3 могут существовать как в моноклинной В -, так и в кубической С - форме. Структура С - типа (рисунок 2) характерна для $RE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ и Sc. За исключением Lu_2O_3 и Sc_2O_3 , А -, В - и С - RE_2O_3 превращаются в гексагональную Н - фазу при достаточно высоких температурах.

Рассматриваемые в данной работе оксиды иттрия (Y), лутеция (Lu), скандия (Sc), диспрозия (Dy) и гадолиния (Gd) при комнатной температуре имеют структуру С - типа, изоморфную минералу биксбииту $(Mn, Fe)_2O_3$. Ионы RE^{3+} образуют два типа катионных слоев в кристаллической решетке. Один из них состоит из ионов R^{3+} с точечной симметрией C_2 , в то время как другие содержат равное количество ионов R^{3+} с точечной симметрией C_2 и C_{3i} (S_6).

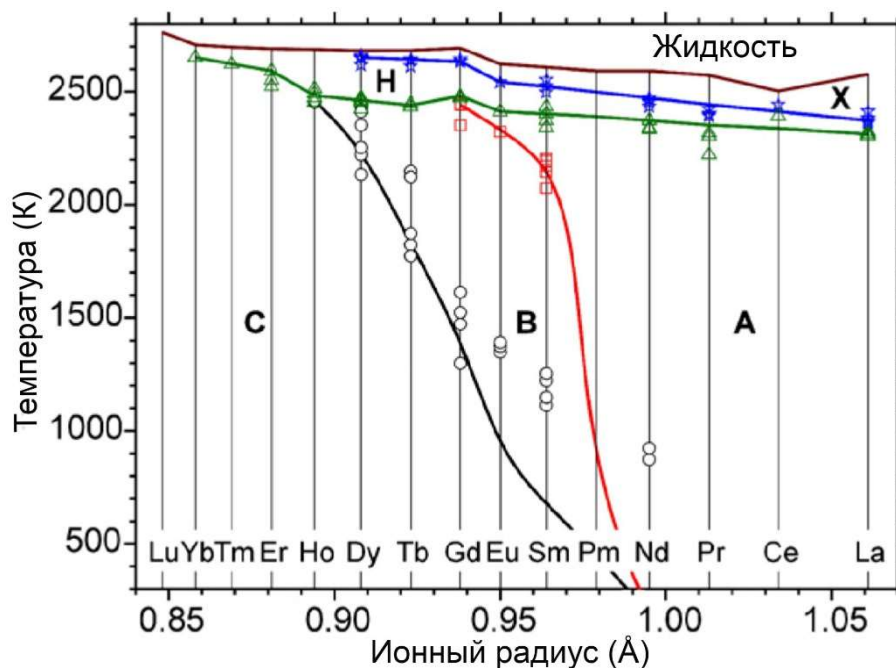


Рисунок 1. Зависимость устойчивости фазы А -, В -, С -, Н - и Х - RE_2O_3 от ионного радиуса RE^{3+}

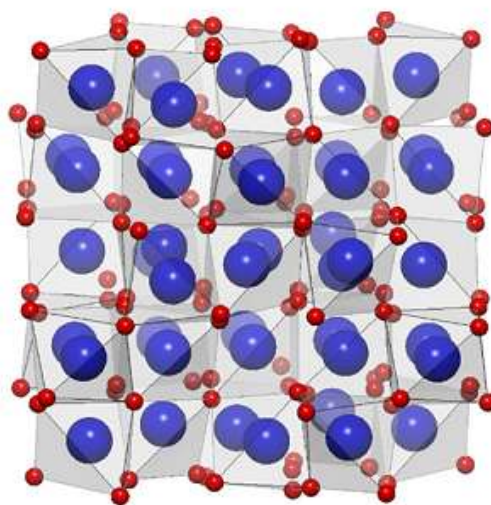


Рисунок 2. Изображение полиэдров кубической структуры RE_2O_3 С - типа. Большая и маленькая сферы обозначают атомы RE и O соответственно

Только для оксида гадолиния, имеющего больший ионный радиус при температурах 1200 – 1300 °С, характерных для спекания ИК-прозрачных композиционных материалов, наблюдается фазовый переход с формированием моноклинной В - фазы Gd_2O_3 .

Оксиды редкоземельных элементов, как сами по себе, так и в виде компонентов сложных оксидов, широко используются для изготовления активных

лазерных сред, магнитооптических элементов изоляторов Фарадея, в качестве проходной оптики [34 – 41]. При этом, их температуры плавления, так же, как и для оксида магния, велики: для оксидов иттрия, лютеция и скандия их значения составляют более 2400 °С.

Это делает затруднительным выращивание качественных монокристаллов традиционным методом Чохральского, и можно сказать, что именно благодаря керамической технологии за последние 15 – 20 лет удалось раскрыть потенциал этих материалов для использования в лазерной технике.

Высокотемпературные фазовые равновесия в системах оксид магния – оксид РЗЭ были предметом изучения [42 – 44] в 60-е годы прошлого века и их результаты, в целом, подтверждаются более поздними исследованиями [45, 46].

На рисунке 3 представлены высокотемпературные фазовые диаграммы состояния оксида магния с некоторыми оксидами РЗЭ. На всех диаграммах наблюдается образование эвтектики в районе содержания $\text{MgO} \sim 50$ мол. %. Общим также является отсутствие образования химических соединений между выбранными оксидами РЗЭ и оксидом магния. Для систем с оксидами иттрия, гадолиния и диспрозия при температурах выше 2100 °С характерно наличие фазовых переходов аналогично соответствующим индивидуальным оксидам. Стоит отметить, что фазовый переход $\text{C} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{B} - \text{Dy}_2\text{O}_3$ имеет место при температуре 1920 °С, что ниже температуры солидуса, в связи чем наблюдается для широкого диапазона составов.

В условиях получения ИК-прозрачных композиционных материалов фазовый переход можно ожидать для системы $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ при температурах 1250 – 1300 °С.

Наиболее яркое различие в представленных фазовых диаграммах проявляется в растворимости MgO в фазе RE_2O_3 . Для системы $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ даже при температурах менее 1500 °С наблюдается существование твёрдых растворов, что связано с относительно небольшой разницей ионных радиусов скандия и магния. Более того, в максимуме растворимость оксида магния в оксиде скандия достигает 30 мол. %. Для оксида иттрия, по данным [42], максимум изоморфной ёмкости

наблюдается около 2100 °С. При этом фаза Y_2O_3 содержит 7 мол. % MgO , а фаза MgO – 1 мол. % Y_2O_3 . При снижении температуры взаимная фазовая растворимость падает и при 1600 °С уменьшается практически до нуля. Для оксидов диспрозия и гадолиния, ионы которых имеют ещё больший радиус, подобный эффект наблюдается ещё более заметно.

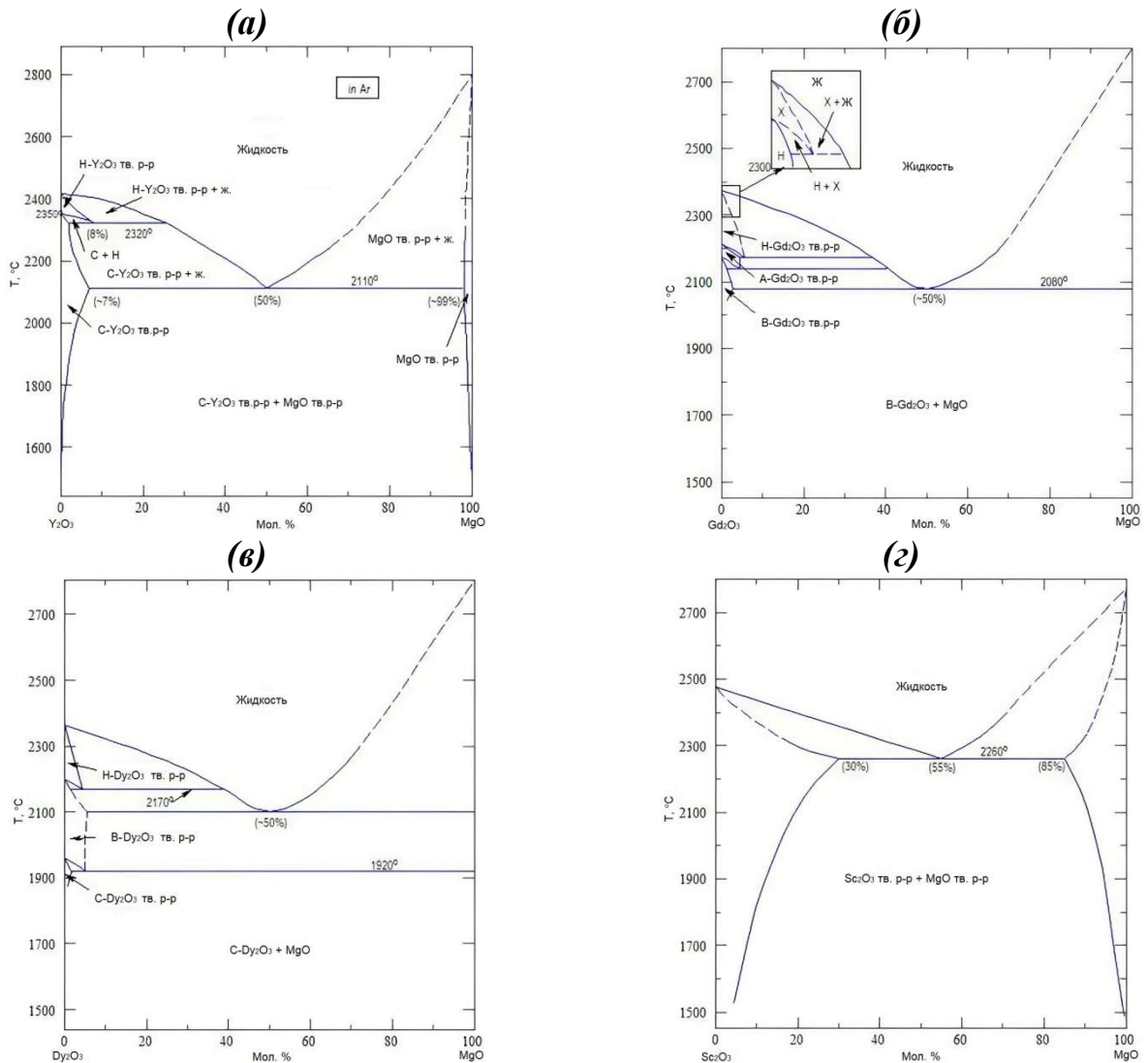


Рисунок 3. Высокотемпературные фазовые диаграммы $RE_2O_3 - MgO$: $Y_2O_3 - MgO$ (а), $Gd_2O_3 - MgO$ (б), $Dy_2O_3 - MgO$ (в) и $Sc_2O_3 - MgO$ (г)

В целом отсутствие химического взаимодействия и низкая растворимость фаз MgO в фазе RE_2O_3 способствуют образованию композиционной двухфазной структуры при спекании и дают возможность сформировать плотный материал с субмикронным размером зёрен.

1.2 Материалы ближнего и среднего ИК-диапазона

Инфракрасное излучение широко используется в разных областях науки и техники в устройствах ночного видения, тепловизионных камерах, системах обнаружения, наблюдения и наведения на цель, в ИК-термометрах и хирургической лазерной технике в медицине, в мониторинге окружающей среды и промышленных объектов, системах беспроводной связи, спектроскопии и др.

Существует несколько способов разделения излучения ИК-диапазона на несколько областей. Согласно стандарту международной организации по стандартизации *ISO (ISO: 20473:2007)* [47], инфракрасный диапазон (см. таблицу 21) делится на ближний (*NIR*, 0,7 – 3 мкм), средний (*MIR*, 3 – 50 мкм) и дальний (*FIR*, 50 – 1000 мкм). Однако из-за особенностей, связанных с различиями в технике обнаружения и измерения излучения в каждом участке, ИК разделяется на несколько меньших подобластей, приведённых в таблице 1.

Таблица 1. Разделение инфракрасного диапазона на подобласти [47]

| Подобласть | Диапазон длин волн, мкм |
|---|-------------------------|
| Ближний ИК (<i>Near-infrared, NIR</i>) | 0,75 – 1,4 |
| Коротковолновый ИК (<i>Short-wavelength infrared, SWIR</i>) | 1,4 – 3 |
| Средневолновый ИК (<i>Mid-wavelength infrared, MWIR</i>) | 3 – 8 |
| Длинноволновый ИК (<i>Long-wavelength infrared, LWIR</i>) | 8 – 15 |
| Дальний ИК (<i>Far-infrared, FIR</i>) | 15 – 1000 |

В таблице 2 перечислены наиболее используемые материалы для инфракрасных окон доступные в виде монокристаллов, поликристаллических материалов или стекол [9].

Большинство материалов представляют из себя диэлектрики, но Ge, Si, GaAs и GaP обладают достаточно малыми значениями ширины запрещенной зоны (0,7; 1,1; 1,4 и 2,2 эВ) и являются полупроводниками, в связи с чем, их оптические свойства ухудшаются при температурах, значительно ниже пределов их химической стабильности.

Таблица 2. Основные классы материалов инфракрасной техники

| Монокристаллы | Поликристаллы | Стёкла |
|------------------|---|----------------------------------|
| LiF | MgF ₂ | Кальций алюминатные (Ca-Al-Ba-O) |
| NaCl | ZnS | As ₂ S ₃ |
| KCl | CaF ₂ | Кварцевое (SiO ₂) |
| AgCl | ZnSe | Германатные (Ge-Al-Ca-Ba-Zn-O) |
| MgF ₂ | MgO | Фторидные (Zr-Hf-Ba-F) |
| CaF ₂ | CdTe | Халькогенидные (Ge-Si-S-Se-Te) |
| BaF ₂ | MgAl ₂ O ₄ (шпинель) | AMTIR® (Ge-As-Se) |
| CsI | 9Al ₂ O ₃ · 5AlN (AlON) | |
| Si | Y ₂ O ₃ | |
| Ge | (YLa) ₂ O ₃ | |
| Кварц | Si | |
| Лейкосапфир | Ge | |
| GaAs | GaAs | |
| | GaP | |

Следует отметить условность подобного разделения, поскольку одни и те же вещества могут существовать в форме кристалла, поликристалла или даже аморфном (стеклообразном) состоянии. Так монокристаллы оксида кремния SiO₂ проявляют анизотропные свойства и используются, например, в качестве пьезоэлементов. При быстром охлаждении расплава двуокиси кремния образуется так называемый плавленый кварц, или кварцевое стекло.

Каждый из трёх классов имеет как достоинства, так и недостатки. К примеру, монокристаллы и керамики обладают рекордными механическими и теплофизическими характеристиками, но сложность, а в ряде случаев невозможность их изготовления в виде крупногабаритных оптических элементов, зачастую определяет выбор в пользу стёкол.

Для объединения высоких свойств кристаллических материалов и технологичности изготовления стёкол в настоящее время интенсивно развиваются методы получения стеклокерамических материалов, в которых благодаря подбору показателей преломления удаётся обеспечить высокое оптическое пропускание [48, 49].

Схожий принцип улучшения свойств оптических керамик лежит в основе использования композиционных материалов. Традиционное определение композиционного материала (композита) подразумевает материал, изготовленный из двух или более компонентов с существенно различными физическими и/или химическими свойствами, которые, в сочетании, приводят к появлению нового материала с характеристиками, отличными от характеристик отдельных компонентов и не являющимися простой их суперпозицией [50, 51].

Нужно отметить, что в лазерной технике также под термином композит обычно понимают градиентно легированные или диффузионно связанные кристаллы, объединённые в один оптический элемент для улучшения его термооптических или генерационных свойств [52 – 54]. То есть речь идёт об однофазных макроскопических средах.

В данной работе обсуждаются условия получения и свойства материалов, состоящих из равномерно распределённых субмикронных зёрен оксида магния и оксидов редкоземельных элементов (как одного, так и в виде твёрдого раствора). Объединение данных компонентов в плотный материал определяет формирование специфического спектра оптического пропускания, повышенных механических и теплофизических свойств. Таким образом, объектом исследования являются классические композиционные материалы.

Рассматриваемые материалы наиболее востребованы для средневолновой инфракрасной области спектра (MWIR - диапазона), тем не менее, при должном уровне однородности микроструктуры, они являются прозрачными начиная с длин волн $\sim 1,5$ мкм, что потенциально позволяет использовать их для более широкого круга применений.

1.3 Основные оптические характеристики ИК-материалов

Для применения в инфракрасной технике необходимо учитывать как собственно оптические свойства, так и комплекс механических и теплофизических параметров.

Диапазон прозрачности

Фундаментальная область оптической прозрачности ИК материалов располагается между коротковолновой границей поглощения и длинноволновым краем пропускания. В этом диапазоне пропускание подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.

Коротковолновый край поглощения определяется переходом электронов при возбуждении из валентной зоны в зону проводимости. При достаточно большой энергии (частоте) фотонов происходит их непосредственное взаимодействие с валентными электронами, приводящее к межзонным переходам [55 – 57].

В идеале поглощение происходит при равенстве энергии фотона и энергии перехода, однако ряд механизмов уширения приводят к некоторому размыванию границы прозрачности [56]. В материалах, в которых ширина запрещенной зоны $E_g \geq 2\text{эВ}$, такие переходы вызываются лишь фотонами УФ или видимого диапазона. Такие переходы принято называть оптическими. С уменьшением ширины запрещенной зоны край фундаментального поглощения материала смещается в длинноволновую область. Так, для кремния, для которого ширина запрещенной зоны составляет 1,1 эВ, край коротковолнового пропускания приходится на 1,1 – 1,2 мкм (ближняя ИК область).

В длинноволновой области прозрачность ограничена поглощением, обусловленным собственными колебаниями кристаллической решетки. Резонансную частоту колебаний вещества можно приблизительно оценить из простейшей модели колебаний линейной двухатомной молекулы, состоящей из двух точечных масс m_1 и m_2 и представляющей собой гармонический осциллятор. В соответствии с этой классической моделью частота ν_0 колебаний линейной полярной двухатомной молекулы определяется по формуле (1).

$$\nu_0 = \frac{1}{2} \pi \left(\frac{f}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (2)$$

где μ – приведенная масса, рассчитанная по формуле (2), а f – силовая постоянная.

Это выражение может быть использовано при оценке собственных (характеристических) частот поглощения как для многих полярных двухатомных молекул, так и для некоторых многоатомных молекул и даже гомополярных систем. Для оксидов магния и редкоземельных элементов длинноволновый край пропускания соответствует области 8 – 9 мкм.

Отражение

Отражение материалов определяется показателем преломления n и количественно характеризуется через коэффициент отражения R – при однократном (3) и многократном (4) отражениях:

$$R_1 = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2, \quad (3)$$

$$R_2 = \frac{2R_1}{1 + R_1}, \quad (4)$$

Соответственно, при отсутствии остальных видов оптических потерь, максимальное пропускание $T_{\text{макс}}$ можно рассчитать из соотношения (5):

$$T_{\text{макс}} = 1 - R_2 = \frac{2n}{n^2 + 1}. \quad (5)$$

Рассеяние

Пропускание, особенно в области коротких длин волн, может быть существенно ограничено в виду рассеяния излучения, вплоть до смещения края прозрачности. Собственно, это и является причиной полной непрозрачности большинства традиционных керамических материалов. Тем не менее, при ограничении концентрации рассеивающих центров (в первую очередь пор) до уровня $10^{-2} - 10^{-4}$ об. % возможно добиться прозрачности поликристаллической структуры керамики аналогичной монокристаллам того же состава [58 – 60].

Обычно в прозрачных керамиках рассматривают рассеяние Рэлея и Рэлея-Ганса-Дебая (РГД) [56]. Рэлеевское рассеяние возникает в случае, если размер случайно распределённых неоднородностей значительно меньше длины волны (λ) проходящего света (точечный дефект). Пропускание $T_{Рэл}$ в этом случае пропорционально λ^4 и может быть записано в виде (6):

$$T_{Рэл} = \exp(-K_{Рэл} \lambda^{-4} l), \quad (6)$$

где $K_{Рэл}$ – параметр, определяющийся геометрией и концентрацией рассеивающих центров, а также показателями преломления среды и неоднородности, l – длина оптического пути.

Данная модель ранее использовалась для описания оптических потерь на остаточной пористости и потерь на двулучепреломление [23, 61] в оптических керамиках на основе оксидов циркония и алюминия, а также алюмоиттриевого граната.

Механизм Рэлея-Ганса-Дебая предполагает, что более крупные частицы равномерно подвергаются воздействию излучения, и каждый элемент объема материала действует как источник рэлеевского рассеяния. Интерференция при этом уменьшает рассеяние в одних направлениях и усиливает рассеяние в других. Итоговые спектры пропускания при этом характеризуются затуханием пропорционально λ^2 в виде (7):

$$T_{РГД} = \exp(-K_{РГД} \lambda^{-2} l), \quad (7)$$

По аналогии с рэлеевским рассеянием, $K_{РГД}$ зависит от геометрии и показателя преломления рассеивающих центров, а также их распределения по объёму среды.

На основании данных моделей в ряде источников проведена аппроксимация спектров пропускания анизотропных поликристаллов, таких как Al_2O_3 [62 - 65], MgF_2 [65, 66], $Ca(Sr)_5(PO_4)_3F$ и $Ca(Sr)_5(PO_4)_3OH$ [67, 68]. В частности, в [62] приводятся данные по сравнению оптических свойств монокристаллов лейкоапфира и поликристаллической керамики оксида алюминия.

Экспериментальные данные хорошо согласуются с модельными расчётами. На рисунке 4а приведена полученная авторами зависимость пропускания керамики $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на длине волны 645 нм от среднего размера зёрен, из которой видно, что для обеспечения прозрачности необходимо ограничить рост размера зёрен при спекании на субмикронном уровне. При этом, в спектре пропускания керамики $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером зёрен 0,5 мкм (рисунок 4б) даже при таком малом размере зерна наблюдаются существенные потери на рассеяние как в видимом, так и в ближнем ИК-диапазоне.

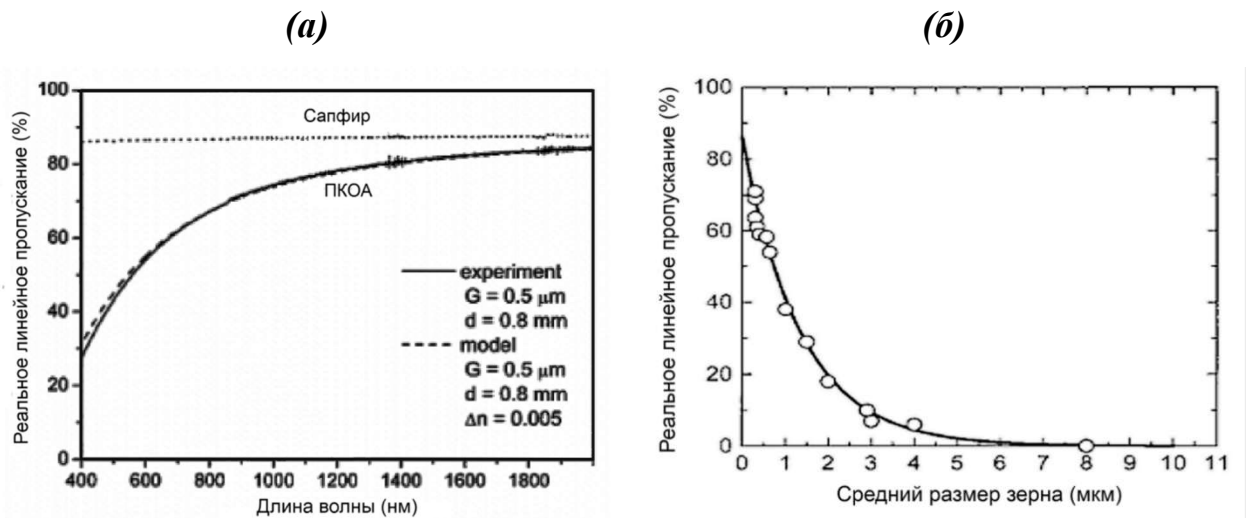


Рисунок 4. Спектр пропускания поликристаллического оксида алюминия с размером зёрен 0,5 мкм (а), зависимость пропускания керамики оксида алюминия от среднего размера зерна (б)

В целом, несмотря на хорошие результаты, показанные на керамике оксида алюминия, в остальных случаях результаты аппроксимации вызывают ряд вопросов, связанных с физическим смыслом найденных параметров, а также с отсутствием возможности описания зависимости оптических потерь при показателе степени больше, чем «-4».

Оптическое пропускание при повышенных температурах

Важным ограничением эксплуатации оптических элементов при высокой температуре является смещение длинноволновой границы поглощения материала в сторону более коротких длин волн. Данный эффект проявляется тем больше, чем

больше собственное поглощение на данной длине волны. В связи с этим, изменение длинноволнового края пропускания максимально для лейкосапфира и уменьшается в ряду $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgAl}_2\text{O}_4 > \text{MgO} > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{MgF}_2$.

К примеру, на рисунке 5 приведен коэффициент поглощения керамики алюмомагниевого шпинели при разных температурах [9]. Как видно, нагрев на ~ 500 К приводит к трехкратному увеличению оптических потерь, что может сделать невозможным использование материалов для некоторых применений.

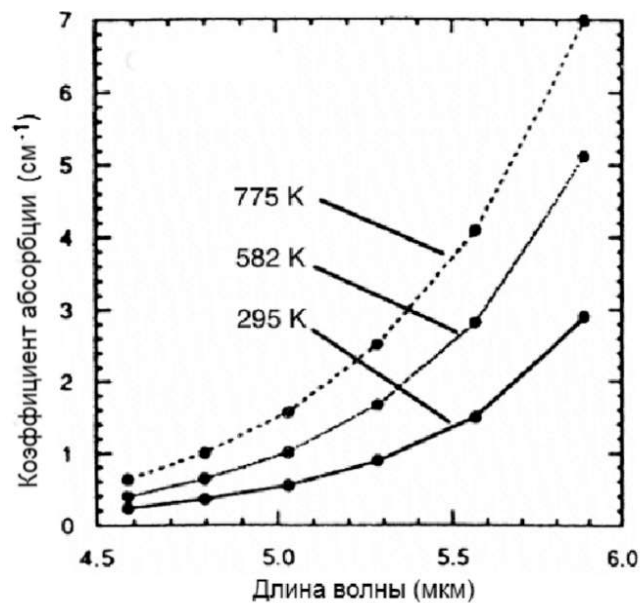


Рисунок 5. Температурная зависимость длинноволнового края поглощения керамики алюмомагниевого шпинели

1.4 Механические и термические свойства ИК-материалов

1.4.1 Микротвёрдость

Важнейшей характеристикой, определяющей уровень механических свойств керамики, является твердость. Твердость — это способность материала сопротивляться внедрению в него другого, более твердого тела под действием нагрузки или, другими словами, мера реакции материала на тип действующей силы. Для исследования твердости керамики преобладающим испытанием является метод статического индентирования по Виккерсу.

Как правило, механические свойства материалов повышаются с уменьшением размера зёрен, что согласуется с законом Холла-Петча, которое связывает предел текучести σ_T поли- и монокристаллов (8):

$$\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (8)$$

где σ_0 – предел макроупругости, K – коэффициент зернограницного упрочнения, характеризующий вклад границ зерен в упрочнение, d – размер зёрен [71].

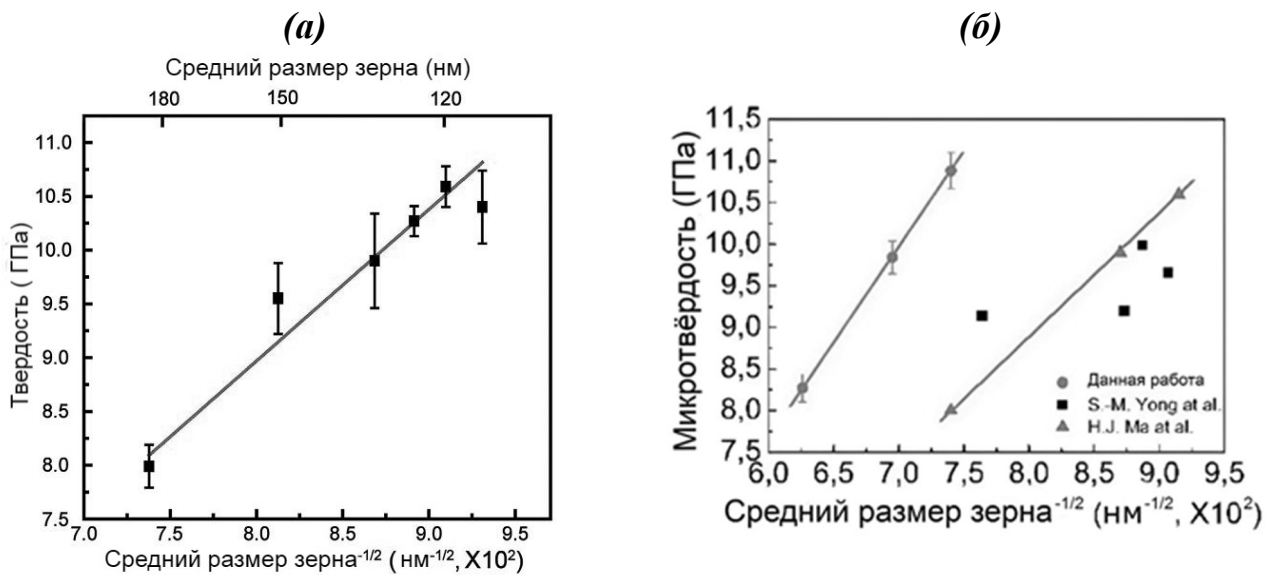


Рисунок 6. Литературные данные по зависимости микротвёрдости керамики алюмомагниевого шпинели [69] (а) и – $Y_2O_3 - MgO$ [70] (б) от среднего размера зёрен

Аналогично, микротвёрдость керамических материалов (HV) должна увеличиваться пропорционально уменьшению квадратного корня среднего диаметра зёрен. Подтверждающие это соотношение корреляции размера зёрен и микротвёрдости оптических материалов, включая композиционные керамики $RE_2O_3 - MgO$ приводятся в целом ряде публикаций. Так, на рисунке 6 приведены зависимости HV от $d^{-1/2}$ для алюмомагниевого шпинели [69] и для композита $Y_2O_3 - MgO$ [70].

В обоих случаях наблюдается линейная зависимость и хорошее соответствие закону Холла-Петча. Стоит отметить, что на механические свойства оказывает влияние большое количество факторов, и, как видно из рисунка 6б некоторые

данные (обозначенные чёрными квадратами) отклоняются от теории, вероятно, по причине неплотной структуры материала.

Таким образом, получение наноструктурированных материалов, независимо от состава, является важной целью для обеспечения максимальных эксплуатационных характеристик оптических изделий.

1.4.2 Теплопроводность и устойчивость к термоудару

При схожих механических и оптических свойствах оптических сред на первый план выходят их теплофизические характеристики. В частности, для лазерных материалов 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.

Для материалов проходной оптики локальный перегрев также может вызвать разрушение оптического элемента. При быстром нагреве оптического окна часть его нагревается и расширяется, в то время как другие части остаются холодными. Если нагрев происходит достаточно быстро, напряжения между теплой и холодной областями достаточно, чтобы произошло формирование трещины.

Величину R' , характеризующую относительную устойчивость к разрушению при термическом воздействии, то есть максимально допустимую разницу температур, рассчитывают из выражения (9) [72]:

$$R' = \frac{\sigma (1-\nu)k}{KTP \times E}, \quad (9)$$

где σ – предел текучести материала, ν – коэффициент Пуассона, k – коэффициент теплопроводности, KTP – коэффициент теплового расширения и E – модуль Юнга.

Устойчивость к термоудару обеспечивается высокой прочностью, высокой теплопроводностью, низким тепловым расширением и низким модулем упругости.

1.5 Сравнение свойств нанокomпозиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с однофазными материалами

Прежде всего, необходимо отметить, что для конкретного приложения выбор материала определяется комплексом свойств, а также экономической эффективностью производства. Для сравнения мы выбрали конкурентные материалы, широко используемые в качестве проходной оптики ближнего и среднего инфракрасного диапазона (таблица 3).

Таблица 3. Оптические свойства некоторых ИК-материалов [11]

| Материал | n | Коротковолновый край, мкм | $T @ 0,6 \text{ мкм, \%}$ | Длинноволновый край, мкм |
|---|------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ монокр. | 1,77 | 0,14 | 86 | 6,5 |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ поликр. | 1,77 | 0,35 | 86 | 6,3 |
| MgAl_2O_4 | 1,72 | 0,15 | 87 | 6,2 |
| AlON | 1,79 | 0,21 | 85 | 5,8 |
| ZnAl_2O_4 | 1,79 | 0,35 | 85 | 7,0 |
| YAG | 1,82 | 0,30 | 84 | 6,3 |
| Y_2O_3 | 1,94 | 0,21 | 82 | 8,0 |
| $\text{Y}_2\text{O}_3 (\text{La})$ | 1,97 | 0,25 | 82 | 8,0 |
| c-ZrO ₂ (Y) | 2,17 | 0,35 | 76 | 7,5 |
| t-ZrO ₂ | 2,17 | 0,45 | 76 | 7,5 |
| 65:35 PLZT | 2,79 | 0,35 | 64 | 11,0 |
| $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ | 1,63 | 0,25 | — | — |
| Алмаз (CVD) | 2,42 | 0,21 | 75 | > 50 |
| GaP (CVD) | 2,95 (ИК) | 0,54 | — | 11,0 |
| ZnS | 2,36 | 0,36 | 73 | 14,5 |
| CaF_2 | 1,49 | 0,13 | — | 12 |
| MgF_2 | 1,37 | 0,41 | 90 | 3,0 |
| KBr | 1,56 | 0,25 | 92 | 40 |
| a-SiO ₂ | 1,46 | 0,16 | 92 | 4,2 |
| $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 1,7 | 1 – 2 | — | 8,0 |

Исходя из оптических свойств, можно отметить, что композиты $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ априори имеют худшее пропускание в видимом диапазоне, чем однофазные оптические керамики и монокристаллы. Более того, спекание композиционных

керамик, прозрачных при длинах волн менее 1 мкм, представляется на сегодняшний день практически невозможным. Длинноволновый край окна прозрачности керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ определяется поглощением колебаний $\text{Y} - \text{O}$ и $\text{Mg} - \text{O}$ и находится в области 8 – 9 мкм, что несколько выше по сравнению с материалами на основе оксида алюминия и заведомо меньше по сравнению с халькогенидными и галогенидными материалами, такими как ZnSe и KBr [11].

Важно отметить, что оксиды магния и иттрия имеют одни из самых низких коэффициентов собственного поглощения в средневолновом ИК-диапазоне, в связи с чем, нагрев композиционной керамики гораздо меньше влияет на пропускание керамики по сравнению с лейкосапфиром и другими оксидными материалами. Иллюстрацией такого различия является приведённое в [73] сравнение прозрачности оптических элементов Al_2O_3 и $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ при высоких температурах. Как видно из рисунка 7, с повышением температуры качество изображения, проходящего через сапфир, постепенно ухудшается, что приводит к полной потере прозрачности при температуре 400 °С, в то время как керамика $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ при данных температурах сохраняет четкость изображения.

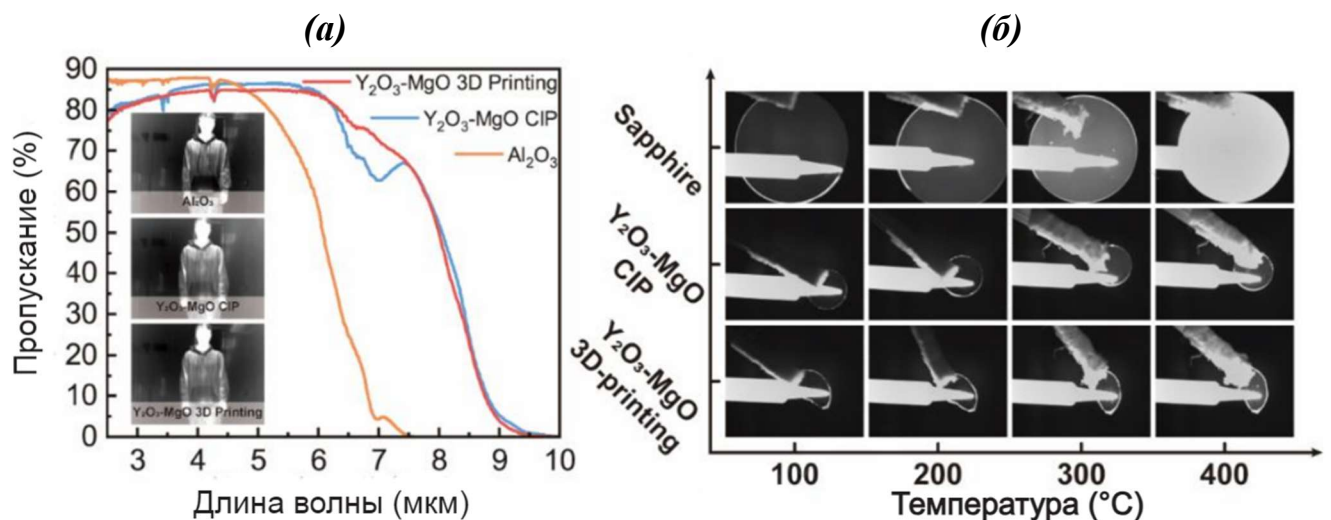


Рисунок 7. Сравнение характерных спектров пропускания в ИК-диапазоне при комнатной температуре (а) и прозрачность при нагревании до 400 °С (б) композиционной керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и лейкосапфира

Механические и теплофизические свойства ИК-материалов широко изучены и обсуждаются, в частности, в работах [9, 11, 74]. В таблице 4 приводится сравнение литературных данных по прочности, теплопроводности и некоторых других характеристик композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с наиболее известными материалами ИК-техники.

Таблица 4. Механические и теплофизические свойства композита $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в сравнении с однофазными материалами

| Материал | σ , МПа | ν | K , $\text{Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$ | КТР, ppm/K | E , ГПа | R' , 10^3 Вт/м |
|-------------------------------------|----------------|-------|---|------------------------|-----------|-------------------------------|
| Лейкосапфир | 600 | 0,27 | 36 | 5,3 | 344 | 8,6 |
| $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 660 | 0,26 | 16,5 | 9,2 | 230 | 3,8 |
| AlON | 300 – 600 | 0,24 | 13 | 5,8 | 323 | 1,6 – 3,2 |
| MgO | 100 – 250 | 0,18 | 51 | 11,8 | 310 | 1,1 – 2,9 |
| MgAl_2O_4 | 100 – 200 | 0,27 | 18 | 5,6 | 272 | 0,9 – 1,7 |
| Y_2O_3 | 120 – 160 | 0,30 | 14 | 6,6 | 173 | 1,0 – 1,4 |
| MgF_2 | 120 – 150 | 0,27 | 15 | 10,4 | 142 | 0,9 – 1,1 |

Можно видеть, что рассматриваемые композиты не обладают рекордными значениями механических характеристик. Тем не менее, за счёт высокого содержания оксида магния, композиты имеют достаточно высокий коэффициент теплопроводности. В совокупности это обеспечивает одну из самых высоких устойчивости к термическому удару. Значения R' нанокompозита $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ среди этих материалов, проигрывает только лейкосапфиру и существенно превосходит широко известные керамические материалы, такие алюмомагниева шпинель и оксинитрид алюминия.

Подводя итог сравнению свойств, можно сказать, 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 методам их получения и исследованию свойств.

1.6 Потенциальные области применения композиционных материалов

1.6.1 Проходная оптика средневолнового ИК-диапазона

Как видно из рисунка 8, в целевой спектральный диапазон попадает одно из «окон прозрачности» атмосферы (от 3 до 5 мкм). В спектральных окнах прозрачности лазерное излучение может распространяться на большие расстояния. Это позволяет использовать их для дистанционного оптического зондирования наземных объектов, гражданских и военных применений, таких как средства противодействия [75] и устройства связи на больших открытых расстояниях [76].

В настоящее время основным материалом для изготовления окон и обтекателей техники ближнего ИК-диапазона является лейкосапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), поскольку он обладает комплексом высоких оптических и механических свойств, а технология монокристаллов Al_2O_3 хорошо проработана. Тем не менее, по некоторым свойствам даже лейкосапфир не удовлетворяет современным требованиям, а гексагональная кристаллическая решётка не позволяет использовать для производства оптических элементов поликристаллический $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Более того, защитные окна инфракрасных устройств в будущем, вероятно, будут подвергаться еще более жестким механическим и тепловым воздействиям, чем сегодня.

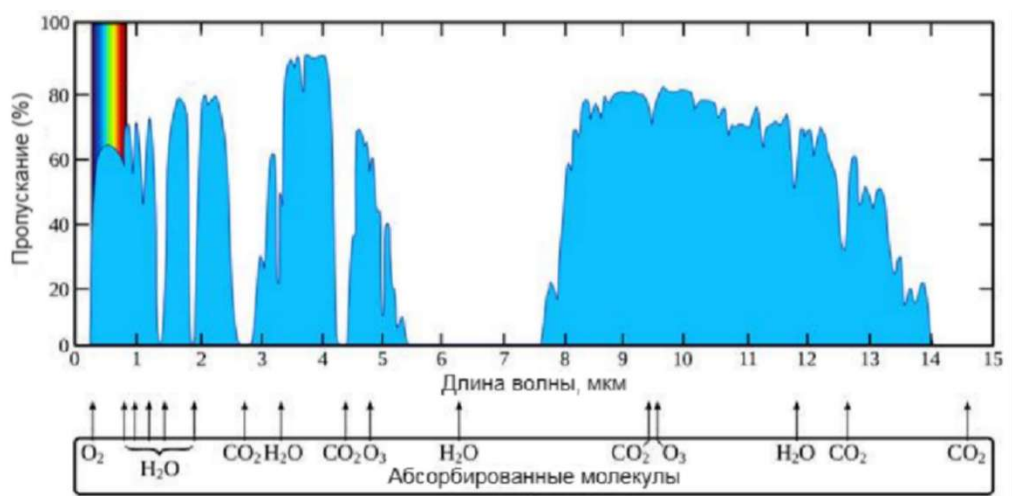


Рисунок 8. Спектр пропускания атмосферы Земли в диапазоне длин волн 0,2 – 15 мкм

Альтернативой материалам на основе оксида алюминия может быть оксид иттрия (Y_2O_3), обладающий превосходными оптическими свойствами в диапазоне 0,5 – 5 мкм. Однако существующие методы позволяют получать керамику оксида иттрия с размером зерен > 100 мкм, что негативно сказывается на механической прочности оптических элементов, хотя и не влияет на их оптические свойства. В экстремальных условиях также важна повышенная устойчивость к эрозии. Более подробно, данные вопросы рассматриваются в обзорах [77 – 79].

1.6.2 Лазерные материалы и люминофоры

Работа большого количества оптических устройств, таких как технологические и медицинские лазеры, спектрометры, и др. осуществляется области длин волн 1 – 3 мкм. Особый интерес в этой связи представляет возможность использования композиционных керамик не в качестве проходной оптики, а как люминесцентных или лазерных материалов.

В диапазон прозрачности подобных композитных материалов попадают длины волн излучения лазерных сред на ионах тулия, гольмия и эрбия (2 – 3 мкм). Лазеры данного диапазона востребованы для изготовления высокочувствительных лидаров [80], элементов спектрометров (излучение $\sim 2,3$ мкм попадает в окно прозрачности атмосферы и совпадает с областью поглощения молекул оксида углерода (II) (CO), формальдегида (H_2CO) и метана (CH_4) [81]), прецизионной обработки пластиков [82], тонкого химического синтеза [83], медицинских приложений и косметологии [84, 85]. Преимущества в механических и теплофизических свойствах нанокompозитов $RE_2O_3 - MgO$ потенциально способны привести к увеличению мощности и надёжности лазерных систем диапазона 2 – 3 мкм.

В статье [86] коротковолновый край пропускания керамики Er: $Y_2O_3 - MgO$ составляет менее 1 мкм, а начиная с длин волн $\sim 1,7 - 1,8$ мкм пропускание соответствует однофазным материалам на основе оксида иттрия ($> 80\%$). В этой же статье авторы заявляют о перспективности данного материала для использования в безопасных для глаз лазерах (с излучением на длинах волн $\sim 1,5$

мкм). В работе [87] был получен аналогичный материал Er: Y₂O₃ – MgO (хотя и худшего оптического качества) и отмечены его высокие люминесцентные свойства. Авторы [88, 89] впервые получили керамику Ho³⁺: Y₂O₃ – MgO и на основании сечения поглощения при 1931 нм ($\sigma_{abs} = 0,51 \cdot 10^{-20}$ см²) и сечения люминесценции при 2118 нм ($\sigma_{em} = 0,29 \cdot 10^{-20}$ см²) показали, что наноккомпозит Ho³⁺: Y₂O₃ – MgO может быть перспективным материалом для мощных безопасных для глаз лазеров, работающих на длинах волн ~ 2 мкм.

Кроме этого, в последнее время появляются публикации о легировании композитных керамик ионами других РЗЭ, к примеру, в [90] сообщается об изготовлении нового люминофора Eu: Y₂O₃ – MgO с высоким квантовым выходом и теплопроводностью.

1.6.3 Визуализаторы лазерного излучения

Визуализатор ИК-излучения – это изделие, преобразующее ИК-излучение в видимый человеческому глазу диапазон за счёт люминесцентных свойств материала визуализатора. Визуализаторы применяются для первоначальной юстировки, настройки хода лазерного луча и наладки станков лазерной резки и сварки.

Наиболее распространёнными являются визуализаторы инфракрасного излучения, работающие на эффекте ап-конверсии (антистоксовой люминесценции). По сравнению с полупроводниковыми приборами они отличаются низкой стоимостью и простотой эксплуатации. В качестве активного компонента, определяющего люминесценцию, зачастую используются кристаллические материалы, солегированные двумя или более редкоземельными элементами. К примеру, одним из наиболее популярных сочетаний лигатуры является добавка иттербия и эрбия в количестве 0,1 – 1 %, а в качестве матрицы для активных ионов могут выступать оксиды, оксосульфиды, фториды РЗЭ и др [91 – 94].

Для эффективной работы материал должен быть устойчив к действию влаги и воздуха, нагреву и действию лазерного излучения, обладать невысокой

стоимостью изготовления. Обычно для визуализации предпочтительно, чтобы материал был в виде дисперсии для обеспечения рассеяния излучения.

В зависимости от решаемых задач люминофор может быть изготовлен в разном исполнении. Обычно, для изготовления визуализаторов используются компакты порошков люминофора [95]. Соответствующий предел разрушения таких изделий обычно невысок – порядка 300 Вт/см^2 при работе лазера в непрерывном режиме, либо при энергии импульсов более 1 Дж/см^2 . по всей видимости, такие характеристики обусловлены низкой механической прочностью прессовок, отсутствием прочных химических связей между частицами, высокой удельной площадью поверхности. Увеличение устойчивости к действию лазерного излучения может быть достигнуто путём спекания порошков люминофора в керамические образцы. Примером такого материала могут служить визуализаторы в виде керамического диска в оправе [96]. Тем не менее, из-за остаточной пористости и неоптимального зёрненного состава керамические матрицы обладают низкой прочностью и не позволяют существенно повысить пороги лазерного пробоя визуализатора.

Еще одним способом изготовления визуализатора является нанесение слоя порошка люминофора на подложку из бумаги/пластика [97]. Спектральный диапазон таких материалов достигает $760 - 2050 \text{ нм}$, характерные пороги разрушения под действием лазерного излучения $-1,44 \text{ кВт/см}^2$ 972 нм ; $1,92 \text{ кВт/см}^2$ 1532 нм ; 3 кВт/см^2 1912 нм . Недостатком такого подхода следует считать низкую устойчивость к механическим воздействиям на карточку с люминофором, способную вызвать его выкрашивание и деградацию.

Авторы [98] разработали метод получения материала для визуализации лазерного излучения ближнего ИК-диапазона спектра ($1800 - 2150 \text{ нм}$) на основе тонких прозрачных полимер-неорганических композитных пленок, содержащих ап-конверсионные частицы $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ при $x = 0,06 - 0,08$, нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) и метилцеллюлозы. Пленки обладают высоким порогом лазерной прочности при возбуждении лазером 1912 нм $7,265 \text{ кВт/см}^2$. Кроме того,

пленки пропускают излучение в отличие от порошков, что бывает необходимо при юстировке лазерных систем.

Керамические, в первую очередь композиционные материалы имеют высокий потенциал к использованию в качестве ап-конверсионных визуализаторов. Например, визуализатор [99] представляет собой композиционную керамику матрица-люминофор, где в качестве матрицы применяется алюмомагниева шпинель (MgAl_2O_4), а в качестве люминофора смешанные оксиды $((\text{Tm}_{0,005}\text{Yb}_{0,05}\text{Y}_{0,1}\text{Gd}_{0,845})_2\text{O}_3)$ или оксосульфиды редкоземельных элементов $((\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,08}\text{Y}_{0,93})\text{O}_2\text{S})$ и $(\text{Tm}_{0,005}\text{Yb}_{0,05}\text{Y}_{0,1}\text{Gd}_{0,845})\text{O}_2\text{S}$). Плотность полученных керамических образцов составляет не менее 95 % от теоретической, что обуславливает механическую устойчивость к действию лазерного излучения. В частности, авторы отмечают, что материалы не разрушаются и не теряют свойств при действии лазера мощностью 100 Вт в непрерывном режиме при диаметре лазерного пучка ~ 1 мм.

1.6.4 Изоляторы Фарадея

Одним из ключевых элементов ряда лазерных систем, помимо резонатора, является поляризационный оптический изолятор или изолятор Фарадея. Это оптический прибор, пропускающий излучение в прямом направлении, но не пропускающий в обратном, другими словами, это эквивалент обратного клапана или диода в оптических схемах. К примеру, оптические изоляторы применяются в линиях связи для защиты резонаторов лазерных передатчиков от отражённых сигналов, а также как входной элемент оптических усилителей.

Его принцип действия основан на вращении плоскости поляризации излучения в магнитоактивном кристалле, помещённом в магнитное поле. Эффект Фарадея вызван разницей в показателях преломления света с правой и левой круговой поляризацией при воздействии магнитного поля на материал. За счёт вращения на плоскости поляризации на 90° можно организовать однонаправленное прохождение излучения через устройство и предотвратить

нежелательную обратную связь между различными частями оптической схемы лазера.

Угол вращения (θ) плоскости поляризации в магнитооптической среде записывают уравнением (10):

$$\theta = V' B l, \quad (10)$$

где B – это индукция внешнего магнитного поля, l – длина оптического пути, V' – коэффициент пропорциональности, называемый постоянной Верде, характеризующий эффективность вращения плоскости поляризации света. Соответственно, чем больше величина V' , тем меньшей толщины может быть оптический элемент, используемый в качестве изолятора Фарадея.

Среди магнитооптических материалов, керамика в основном представлена полупрозрачными оксидами редкоземельных элементов (оксид тербия [100], оксид гольмия [101], оксид диспрозия [102], оксид эрбия [103]), материалами со структурой граната (иттрий-железный гранат [104], тербий-галлиевый гранат [105], тербий-алюминиевый гранат [106] и т. д.), пирохлора (гафнат тербия [107]), флюорита (цирконат тербия [108]) и т. д.

Рекордным значением константы Верде для изоляторов Фарадея лазеров ближнего ИК-диапазона, работающих в области длин волн ~ 1 мкм (например Nd: YAG, Yb-волоконные лазеры) обладает оксид тербия. Тем не менее, сильное резонансное поглощение делает материалы на его основе непрозрачными в области 1,5 – 6 мкм. В связи с этим, при рассмотрении композиционных керамик $RE_2O_3 - MgO$ в качестве магнитооптических сред наиболее целесообразным является использование в качестве парамагнитного компонента оксида диспрозия, имеющего окно прозрачности в районе ~ 2 мкм, в котором излучают лазеры на активных ионах тулия и гольмия.

1.7 Требования к структуре и химической чистоте ИК-прозрачных композиционных материалов

Обычно в керамических материалах потери на поглощение и рассеяние излучения на структурных несовершенствах материала и микровключениях

(частицах) существенно превышают величину собственных потерь [57]. Традиционно, к факторам, ухудшающим прозрачность керамических материалов, относят поглощение примесями и светорассеяние на остаточных порах, границах зерен, вторичных примесных фазах, а также двулучепреломление в анизотропных материалах. Для композиционных материалов дополнительным требованием является ограничение среднего размера зёрен, как будет показано ниже.

Пористость и фазовые включения

Наиболее важным фактором, влияющим на прозрачность керамики, является остаточная пористость, поскольку различие показателей преломления пор и материала основы определяет интенсивное отражение и рассеяние света. По литературным данным, присутствие 0,01 – 0,02 об. % пор в заметной степени влияет на прозрачность керамики [109 – 111]. Схожая ситуация наблюдается при наличии включений примесной фазы. Другим источником рассеяния света могут являться границы зерен. Обычно, для лазерных керамик видимого и ближнего ИК-диапазона ширина границ зёрен не должна превышать 0,5 – 1 нм [111].

Примесный состав

Причиной ухудшения оптических свойств керамик могут являться также остаточные примеси. Источниками их поступления являются загрязнения исходных реагентов, связующих веществ и технологических жидкостей, а также материалы аппаратуры. Влияние примесей определяется не только их суммарной концентрацией, но также неоднородностью их распределения в матрице и взаимодействием с точечными и объемными дефектами структуры. В результате такого взаимодействия может происходить, например, самокомпенсация примесей, приводящая к уменьшению их эффективной концентрации [57].

Примеси могут влиять на целевые свойства оптической керамики, либо препятствовать образованию плотной однородной структуры керамики при спекании. По аналогии с близкими по свойствам однофазными материалами, можно ожидать значительного влияния примесей начиная с уровня концентрации

0,01 %. К примеру, первый прозрачный керамический материал на основе оксида алюминия (Лукалокс) был получен, в том числе, благодаря легированию исходной шихты 0,5 масс. % оксида магния [112], а в последующих работах указывается на возможность снижения содержания добавок до 0,03 % [113] для формирования плотной микроструктуры. Очевидно, что подобное влияние может быть как положительным, так и отрицательным [114], поэтому содержание максимально большого круга примесей должно быть ограничено уровнем в 100 ppm.

При рассмотрении возможности использования композиционных керамик $RE_2O_3 - MgO$ для люминесцентных и лазерных приложений, необходимо контролировать содержание примесей переходных металлов (Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Cu) и РЗЭ (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), влияющих на оптические и люминесцентные свойства материалов видимого и ближнего ИК-диапазона. Переходные элементы имеют полосы поглощения в рабочей области спектра и, даже при небольшом содержании ($> n \cdot 10^{-4}$ масс. %) могут сильно влиять на оптические свойства материала [115 – 117]. Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют схожие энергетические уровни с активными ионами, в связи с чем, их присутствие может приводить к снижению квантовой эффективности люминесценции вследствие переноса энергии на атомы примесных РЗЭ. Концентрация этих элементов не должна превышать $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ масс. % [115, 118].

Примеси распространенных элементов (S, Si, Ca, K, Na и др.), привнесённые в процессе синтеза, могут формировать вторичные фазы, аналогично порам, вызывая светорассеяние. Обычно лимитирование таких примесей на уровне менее 10^{-2} масс. % позволяет исключить образование гетерогенных включений, влияющих на прозрачность материала [118,119].

Газообразующие примеси удаляются из порошков по мере увеличения температуры во время спекания. Несмотря на это, они также могут быть инкапсулированы в матрице спекаемого компакта при наличии плотных агломератов или существования в компактах закрытой пористости. Например, в порошках оксида лутеция и иттрий-алюминиевого граната, синтезированных

методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), ранее отмечалось присутствие гидроксильных групп и углеродсодержащих примесей. Согласно данным [120] полосы поглощения гидроксильных групп наблюдаются в ИК-спектрах порошков $\text{Tb}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, прокаленных при температурах до 1500 °С. Авторы [121] также отмечают наличие остаточных гидроксильных групп в полученных методом СВС смешанных порошков иттрия, скандия и лютеция. По-видимому, OH^- 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.

Влияние углеродсодержащих примесей на оптические свойства композиционных керамик неоднократно обсуждалось в публикациях [122, 123]. В этих и других работах подчёркивается важность выбора условий термообработки исходных порошков и окислительного отжига керамики для снижения оптических потерь, вызванных присутствием карбонатных и гидроксигрупп, а также моно- и диоксида углерода. В частности, предлагается проводить предварительный отжиг порошков перед спеканием при температуре не менее 1000 °С на воздухе, а также проводить длительный отжиг при температуре 1100 °С керамики после спекания. Несмотря на очевидную важность контроля газообразующих примесей, количественные требования к их содержанию не сформулированы.

В связи с вышесказанным для обеспечения требуемых свойств керамики необходимо использовать вещества высокой степени чистоты.

Размер зёрен

В дополнение ко всем требованиям, которые сформулированы для однофазных изотропных материалов, к композиционным материалам, состоящим минимум из двух фаз, предъявляются дополнительные требования к микроструктуре, касающиеся размера зёрен компонентов керамики [124].

На рисунке 9 приведена схема рассеяния в композиционной керамике оксид магния – оксид иттрия в зависимости от пористости и размера зёрен компонентов основы.

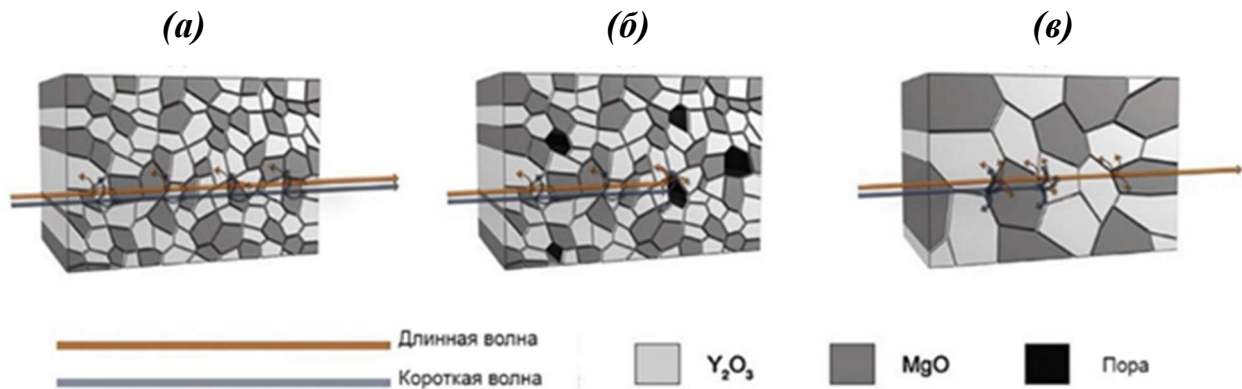


Рисунок 9. Схема рассеяния излучения в нанокompозите $Y_2O_3 - MgO$ с (а) мелким размером зерна с полной плотностью (б) мелким размером зерна с большими порами и (в) большим размером зерна с полной плотностью [124]

При малом размере зёрен обеих фаз и высокой плотности (рисунок 9а) керамика прозрачна. При наличии пор (рисунок 9б) происходит рассеяние и длинноволнового и коротковолнового излучения, и керамика становится непрозрачной. Если керамика плотная, но размер зёрен больше длины волны, как показано на рисунке 9в, то материал может частично пропускать длинноволновое излучение, в то время как со снижением длины волны рассеяние будет сохраняться.

Таким образом, средний размер зёрен композита должен быть значительно меньше длины волны падающего света. При создании прозрачных композитов следует также учитывать разницу в показателях преломления между двумя фазами: чем она больше, тем меньшие требуются размеры зёрен для снижения потерь на рассеяние.

По некоторым оценкам, для композита $Y_2O_3 - MgO$ ($n(Y_2O_3) = 1,8428$ и $n(MgO) = 1,6420$ на длине волны 4,85 мкм [125, 126]) предпочтительным является сохранение средних размеров зерна не более чем $\lambda/20$. В этом случае, при размере зёрен керамики $Y_2O_3 - MgO \sim 100$ нм, можно прогнозировать изготовление

композиционного материала с уровнем оптического пропускания аналогичным монокристаллам компонентов, начиная с длины волны ~ 2 мкм.

В литературе встречаются сведения о получении композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с ещё меньшим размером зёрен. К примеру, в [127] за счёт использования высокого давления при электроимпульсном плазменном спекании этот параметр удалось снизить до 74 нм. Тем не менее, это не привело к существенному улучшению пропускания в ближнем ИК-диапазоне, по всей видимости, в виду неоднородности распределения компонентов по объёму материала.

Более того, в последнее время появилось сообщение об изготовлении керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ прозрачной в видимом диапазоне длин волн. Для этого использовался метод горячего прессования при экстремально высоких давлениях вплоть до 4 ГПа [128], схожий по условиям с синтезом алмазов. Однако оптические элементы, изготавливаемые данным способом, ограничены размерами ~ 5 мм в диаметре и 1 мм толщиной. Более того, одновременно с высокой прозрачностью в видимом диапазоне, дефектность материала приводит к ограничению края поглощения длинами волн 2,5 – 3 мкм.

В найденной литературе имеется несколько попыток моделирования положения коротковолновой границы пропускания на основании теории Ми [74, 124, 129] в зависимости от размера зёрен. Тем не менее, данные расчёты проведены без учета влияния остаточной пористости и в предположении независимости рассеивающих центров, что ставит под сомнение их прогнозные возможности. В этой связи важным видится решение вопроса об уточнении вкладов рассеяния на базовой структуре и порах, а также описание оптических свойств композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с позиций современных представлений о рассеянии излучения.

1.8 Основные подходы к получению ИК-прозрачных композиционных материалов

1.8.1 Получение порошков для спекания композиционной керамики

Получение функциональной керамики начинается с синтеза исходных порошков, которые затем формуют и спекают при высокой температуре. Таким образом, свойства порошков оказывают непосредственное влияние на микроструктуру и, следовательно, на характеристики готовой керамики.

Для исходных порошков ИК-прозрачной керамики $RE_2O_3 - MgO$ определяющими характеристиками являются размер зерен/частиц, распределение по размерам, форма, морфология, степень агломерации, химический состав и чистота.

Диффузионные процессы спекания сопровождаются ростом зёрен, в связи с этим, первичные частицы порошка должны иметь размер не более 100–200 нм. Кроме этого, предпочтительно использовать сферические или равноосные частицы, образующие наиболее плотную однородную упаковку в компакте. При этом важно отсутствие крупных включений, то есть распределение частиц по размерам должно быть как можно более узким. В противном случае даже в плотном материале после спекания возможно образование центров рассеяния.

То же касается однородности распределения компонентов-оксидов по объёму материала. Если в исходном порошке будут присутствовать области, обогащённые оксидом магния или редкоземельного элемента, даже при условии малого размера частиц, спекание их будет происходить с образованием крупных зёрен одной из фаз.

Не менее важной характеристикой порошков $RE_2O_3 - MgO$ является степень агломерации частиц. Принято разделять агломераты на мягкие и жёсткие [19, 130, 131]. Мягкие агломераты образуются под действием слабых Ван-дер-Ваальсовых сил и в условиях компактирования разрушаются до первичных частиц. Напротив, жёсткие агломераты состоят из частиц, объединённых химическими связями. Присутствие таких агломератов вызывает неоднородности упаковки частиц в компакте и во время спекания приводит к образованию

микроструктурных дефектов – пор и трещин. Поэтому для получения оптической керамики необходимо использовать порошки низкой степени агломерации. Стоит отметить при этом, что не существует общепринятой методики оценки степени агломерации порошков.

Открытым остается вопрос влияния примесного состава порошков $Y_2O_3 - MgO$ на процесс спекания и оптические свойства спекаемой керамики. В отношении примесей металлов, в найденных публикациях, в большинстве случаев, авторы ограничиваются указанием марки и квалификации исходных реактивов.

Для получения композиционных порошков $Y_2O_3 - MgO$ использовано достаточно большое количество методов. В наиболее ранней работе, касающейся ИК-прозрачного композита $Y_2O_3 - MgO$ [132, 133], для получения исходных порошков было использовано плазменное распыление порошковой смеси оксидов-компонентов, морфология порошков при этом не обсуждается. Из свойств порошков авторы отмечают только метастабильную фазовую структуру продукта, которая формируется при плазменной обработке.

Дальнейшие работы сфокусированы на двух принципиально разных подходах – использование изначально высокодисперсных порошков RE_2O_3 и MgO с дальнейшим размолотом для однородного распределения компонентов по объёму и приготовление максимально однородных по составу порошков при помощи химических методов синтеза.

1.8.1.1 Совместный помол оксидов-компонентов

Традиционная керамическая технология подразумевает создание смеси компонентов материала и её измельчение в мельницах разных типов. Главным преимуществом этого варианта следует считать отсутствие большого количества технологических операций, сопряжённых с синтезом, простоту сохранения стехиометрии компонентов и доступность исходного сырья в виде коммерческих порошков RE_2O_3 и MgO .

Тем не менее, однородное распределение компонентов смеси на уровне размеров 100 нм подразумевает подбор большого количества параметров деагломерации – от скорости вращения и времени помола до оптимизации содержания дисперсантов и условий их удаления.

В ряде случаев, недостаточная проработка этих вопросов [134, 135] не позволила обеспечить эффективное разрушение агломератов частиц Y_2O_3 и MgO , что привело к формированию крупных зёрен в результате спекания керамики.

В [136] указывается, что размол в планетарной мельнице в течение 48 часов смеси порошков Y_2O_3 и MgO при оптимизации среды размола и дисперсанта позволяет уменьшить средний размер частиц в суспензии до 59 нм. Данная суспензия была далее использована для приготовления шликера и получения керамического материала методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Несмотря на то, что средний размер зёрен в итоговом композиционном материале составил ~ 360 нм, авторы не приводят оптическое пропускание керамики, возможно по причине его ухудшения вследствие загрязнения материалом размольной гарнитуры.

В [137] наряду с вопросами формирования гранулометрического состава порошков при помоле, обсуждается выбор материала мелющих тел. Для этого смесь исходных порошков размалывают шарами из оксида алюминия, оксида циркония и нитрида кремния. Все три выбранных материала обеспечивают примерно одинаковый средний размер частиц Y_2O_3 и MgO на уровне 100 нм. Однако на основании измерения элементного состава порошков после размола авторы установили, что наименьший намол (0,06 масс. % Zr) происходит при использовании мелющих тел из оксида циркония. При использовании шаров из Al_2O_3 и Si_3N_4 доля примесного компонента составляет $\sim 0,2$ масс. %. В то же время, наибольшим пропусканием (71 % в интервале длин волн 3 – 7 мкм) обладала керамика, полученная из порошков, измельченных шарами из нитрида кремния. Авторы объясняют подобный результат через рассчитываемый коэффициент перемешивания, то есть отношение числа общих границ с одноименной и разноименной фазой. Тем не менее, представляется важным учёт

суммы причин – влияние примесей на процесс спекания, так и неоднородность распределения компонентов.

Наилучших результатов по ИК-пропусканию керамики $Y_2O_3 - MgO$ добились авторы [138, 139] при помощи оптимизации условий коллоидного помола коммерческих порошков оксидов иттрия и магния. К сожалению, в работе подробно не указаны условия обработки порошков, упоминается только, что деагломерация проводилась путем измельчения в неводном растворителе с использованием гарнитуры из ZrO_2 . Для стабилизации суспензии частиц использовали полиэтиленимин (PEI) в количестве до 7 масс. %. В результате, как утверждают авторы, была получена однородная смесь наночастиц оксидов иттрия и магния. Спекание приготовленных порошков методом ЭИПС при одноосном давлении до 300 МПа позволило достичь рекордных значений размера зёрен в керамике $Y_2O_3 - MgO$ (~ 74 нм), но не привело к увеличению пропускания керамики в области 2 – 3 мкм, по всей видимости, в виду локальных неоднородностей состава и помола оксида циркония, который авторы также регистрируют по результатам энергодисперсионного анализа.

Таким образом, на сегодняшний день, даже оптимизация большого количества параметров совместного помола порошков оксидов иттрия и магния не позволяет гарантировать формирование близкого к идеальному распределению фаз на уровне размеров первичных частиц, а проведение длительного высокоэнергетического помола неизбежно ведёт к загрязнению композитов $Y_2O_3 - MgO$ материалами размольной гарнитуры.

1.8.1.2 Синтез однородных по составу порошков $RE_2O_3 - MgO$

Применение такого подхода основано на создании растворов или прекурсоров, в которых ионы редкоземельных элементов и магния распределены гомогенно, с последующим их разложением в условиях обеспечивающих минимальную сегрегацию фаз компонентов.

Термическое разложение солей

В наиболее простом варианте гомогенное распределение ионов магния и редкоземельных элементов можно обеспечить приготовлением раствора солей соответствующих металлов. Дальнейшее высушивание и прокаливание, при условии отсутствия дробной кристаллизации, должно привести к образованию однородной по составу смеси MgO и RE_2O_3 .

Тем не менее, такой подход зачастую не обеспечивает должной степени агломерации продукта. К примеру, авторы [140] для синтеза порошков $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ использовали высушивание с последующим прокаливанием азотнокислых солей иттрия и магния. Для получения ИК-прозрачной керамики авторам пришлось проводить размол продукта синтеза в течение 72 часов, что, по-видимому, привело к загрязнению порошков и в итоге не позволило достичь высокого пропускания излучения, особенно в ближнем ИК-диапазоне.

Осаждение из растворов

Осаждение в виде нерастворимых солей с последующим прокаливанием является наиболее часто применяемым методом синтеза порошков оксидов редкоземельных элементов для изготовления традиционных оптических керамик [141 – 146]. Это обусловлено технологической гибкостью данного метода при управлении дисперсностью и морфологией порошков, а также возможностью масштабирования.

Однако различие в условиях осаждения гидроксидов и карбонатов редкоземельных элементов и магния затрудняют соблюдение соотношения компонентов в продукте синтеза и нарушают однородность их распределения. Наиболее заметно это прослеживается в [147], где доля фазы оксида иттрия лимитируется значением 10 %. Решением данных проблем может быть дополнительная гидротермальная обработка осадков, как описано в [148], либо проведение осаждения гидроксида магния на частицы оксида РЗЭ, например гадолиния [149], с формированием структуры оболочка – ядро. Но, несмотря на

некоторое улучшение пропускания, достигнутое в упомянутых публикациях, (до 80 % в интервале 5 – 6 мкм), качество керамик проигрывает материалам, получаемым другими методами.

Метод Печини

Метод Печини (цитратный метод; метод полимерных комплексов) – метод синтеза высокодисперсных порошков оксидов металлов, основанный на комплексообразовании солей с лимонной кислотой и гликолями. Образование цитратных комплексов металлов нивелирует разницу в индивидуальном поведении катионов в растворе, что способствует более полному смешению и позволяет избежать сегрегации компонентов в прекурсор. Термообработка подобных соль-полимерных составов приводит к образованию целевых сложных оксидов с сохранением высокой степени гомогенности состава.

Данный метод хронологически является одним из первых, благодаря которому удалось получить ИК-прозрачную композиционную керамику $Y_2O_3 - MgO$ [150]. Для синтеза авторы использовали классическую схему с использованием хлоридов иттрия и магния, этиленгликоля и лимонной кислоты. Нагрев раствора до температуры 200 °С вызывал гелеобразование, а дальнейшее прокаливание при температуре 1000 °С приводило к формированию однородных порошков, состоящих из кристаллитов размером менее 50 нм. Горячее прессование полученных порошков при 1300 °С и окислительный обжиг позволили достичь пропускания керамики свыше 80 % в диапазоне 4 – 6 мкм.

В более поздних работах [151, 152] подробно изучаются вопросы влияния технологических параметров на свойства синтезируемых порошков, что, тем не менее, не позволило существенно улучшить оптическое пропускание итогового материала. В работе [153] авторам благодаря тщательно подобранным условиям синтеза и деагломерации порошков в планетарной мельнице удалось добиться прозрачности керамики $Gd_2O_3 - MgO$ выше 80 % в интервале 2 – 6 мкм. Примечательно, что в этой публикации впервые было показано, что оксид

гадолиния претерпевает фазовый переход в процессе спекания композиционной керамики.

Недавние работы [89, 154, 155], в целом, подтверждают применимость метода Печини для синтеза высокодисперсных однородных порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, в том числе легированных ионами гольмия для создания люминесцентных материалов.

В то же время, данный подход не лишён существенных недостатков. Поскольку синтез проводится с использованием большого количества органических добавок, трудно лимитировать содержание органических примесей в приготовленных порошках и спечённой керамике. Это проявляется как в серой окраске керамических образцов [150], так и в интенсивных полосах поглощения в области длин волн 6–8 мкм. Кроме этого, неочевидным представляется возможность масштабирования технологии.

Флейм-спрей пиролиз

Строго говоря, используемый подход нельзя назвать пиролизом, так как традиционно под пиролизом подразумевают термическое разложение без доступа воздуха, суть же используемого авторами метода сводится к сжиганию в пламени кислородо-водородной горелки водно-спиртовых растворов солей металлов. Однако мы не нашли эквивалента названия данного метода в отечественной литературе и поэтому приводим в авторской редакции.

Отсутствие контакта между частицами в аэрозоле обеспечивает синтез практически неагломерированных частиц сферической морфологии дисперсностью $\sim 45 \text{ м}^2/\text{г}$ или средним размером менее 50 нм. Благодаря этому спекание методами ЭИПС [156] или горячего изостатического прессования [74] позволило авторам достичь высокого пропускания композита $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Более того, в работе [74] приведено наиболее полное описание механических и термодинамических свойств композиционных керамик $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

При всех достоинствах, метод достаточно сложно автоматизировать, что подтверждается тем фактом, что только одна группа успешно применила флейм-

спрей пиролиз для получения порошков, отвечающих требованиям для спекания плотной композиционной керамики. Кроме этого, судя по микроснимкам, приведённым авторами, даже для лучших порошков не удалось достичь мономодального распределения частиц по размерам, что потенциально также может ухудшать условия спекания материала.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

На наш взгляд, наиболее точно самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) можно охарактеризовать как химический процесс горения, протекающий с выделением тепла в автоволновом режиме и приводящий к образованию целевых твердых продуктов.

Академик Мержанов в монографии «40 лет СВС» [157] выделяет следующие направления применения метода СВС для синтеза нанопорошков:

- СВС с подавленной кристаллизацией
- газофазный СВС
- СВС, стимулированный горением углерода
- растворное горение
- СВС в многослойных наноразмерных плёнках

Для высокодисперсных оксидов редкоземельных элементов наиболее применяемым способом синтеза является «растворное горение» [158 – 160], которое также основано на протекании экзотермических реакций, однако реакционная среда представляет собой не смесь порошков, а содержит молекулярный раствор исходных компонентов. Реакции горения в растворном варианте СВС инициируются обычно нагреванием всего объёма реакционной смеси 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.

Необходимо сделать оговорку о том, что, по сути, тот же способ получения порошков в литературе, особенно зарубежной, обозначается разными терминами:

золь-гель горение или горение геля, синтез из топлива [161 – 164], по используемому типу горючего: глицин-нитратный [165 – 167] или цитрат-нитратный синтез [168, 169] и др. Во избежание путаницы мы будем использовать термин СВС.

Ключевым параметром, определяющим свойства продукта СВС, является выбор окислителя и горючего, а также их соотношение в реакционной смеси. К примеру, от состава реакционной смеси напрямую зависит температура в зоне горения. Для низкоэнергетических систем получение высокодисперсных слабоагломерированных порошков не происходит в виду 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.

Для синтеза композиционных порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в качестве окислителя традиционно используются нитраты магния и редкоземельных элементов, в качестве горючего – ацетатные соли, лимонная и аминоексусная кислота (глицин), глюкоза и др.

Ацетатные прекурсоры, использованные в работах [170 – 172], обеспечили получение высокодисперсных порошков с требуемым фазовым составом, однако недостаточная проработка вопросов влияния условий синтеза и, вероятно, достаточно высокая степень агломерации продукта не позволили получить керамику с конкурентными характеристиками пропускания в ИК-диапазоне.

Гораздо более высокого оптического качества удалось добиться авторам [73, 173 – 176] при использовании в качестве горючего лимонной кислоты и глюкозы. По всей видимости, это является следствием меньшей агломерации частиц синтезированных порошков. Кроме того, в работах [173] и [176] проведено дополнительное исследование влияния соотношения окислитель/горючее, что также способствовало улучшению результатов спекания керамик $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ соответственно.

Наилучшие результаты по оптическому пропусканию композиционных керамик независимо от метода получения порошков удалось получить с использованием глицин-нитратной методики СВС. В частности, в [124] приводятся результаты исследования состава прекурсора СВС и температуры спекания на пропускание, теплопроводность и микротвердость керамики $Y_2O_3 - MgO$. Однако приведенные данные носят сугубо эмпирический характер и не касаются таких важных аспектов как способ и условия деагломерации порошков, влияние остаточных примесей и режима консолидации на свойства композиционной керамики $Y_2O_3 - MgO$. Частично данные вопросы обсуждаются в более поздних публикациях этих и других авторов [86, 88, 123, 129, 177], однако приведенные данные являются разрозненными, и детальный анализ всех перечисленных факторов до сих пор не проведен.

Учитывая достигнутые высокие характеристики порошков и спекаемых на их основе керамик, метод СВС представляется нам наиболее подходящим для использования в технологии ИК-прозрачной композиционной керамики $RE_2O_3 - MgO$. Более того, данный метод успешно использовался нами ранее при получении прозрачных керамик оксидов РЗЭ [178 – 180].

1.8.2 Спекание ИК-прозрачных композиционных материалов

Спекание керамических материалов, по сути, является результатом термически активируемых конкурирующих диффузионных процессов уплотнения и роста зёрен. То есть достижение в спеченном изделии высокой плотности с минимальным размером зерен возможно при условии снижения скорости роста зерен и/или увеличения скорости уплотнения. Для этого могут быть использованы легирующие добавки; введение мелких инертных частиц второй фазы; формирование однородной упаковки мелких частиц с узким распределением по размерам; проведение спекания под действием внешнего приложенного давления; использование высоких скоростей нагрева; внесение частиц вторых фаз, образующих в процессе спекания жидкую фазу.

Для композиционных материалов автоматически выполняется условие наличия вторичной инертной фазы, распределенной случайным образом в поликристаллическом твердом теле, в котором они нерастворимы и неподвижны. В этом случае, если граница зерна, перемещающаяся под действием движущей силы, связанной с ее кривизной, наталкивается на включение, она будет им удерживаться до тех пор, пока её граница в другой области не продвинется достаточно далеко для того, чтобы она могла оторваться от включения [181].

Таким образом, микроструктура композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ сама по себе даёт предпосылки к замедлению скорости роста зёрен по сравнению с однофазными материалами. При этом, считается, что оптимальными свойствами должны обладать материалы с равной объёмной долей фаз MgO и RE_2O_3 , так как в этом случае эффект замедления роста зёрен будет максимальным. Тем не менее, влияние соотношения компонентов на микроструктуру и пропускание керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ обсуждается только в одной публикации [133], где не приводится прямого сравнения с керамиками оксида иттрия и оксида магния.

Более того, действие одного этого фактора не является достаточным. Так, авторы [135, 147, 182], использовавшие вакуумное спекание для консолидации керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, в итоге не достигли требуемой плотности при сохранении малого размера зёрен. В связи с этим, для получения ИК-прозрачных керамик оксид магния – оксид РЗЭ применяются методы, обеспечивающие приложение внешнего давления и/или высокие скорости нагрева.

На сегодняшний день методы консолидации ИК-прозрачных композиционных керамик можно разделить на три группы: горячее прессование (ГП) и электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС), свободное спекание в сочетании с горячим изостатическим прессованием (ГИП), а также микроволновое спекание.

1.8.2.1 Горячее прессование (ГП)

Горячее прессование (ГП) – это метод консолидации порошковых материалов, объединяющий термообработку и приложение внешнего одноосного

давления. В традиционном методе ГП нагрев осуществляется резистивно, обычно от графитовых нагревателей. В качестве материалов оснастки (пресс-форм) также используется графит, сохраняющий устойчивость к действию внешнего давления при температурах свыше 1600 °С. Максимальное давление на пресс-форму обычно ограничено 70 – 80 МПа, что связано с пределом прочности графита.

Всего опубликовано порядка десяти статей, посвященных получению керамик $Y_2O_3 - MgO$ и $Gd_2O_3 - MgO$ методом горячего прессования. Главным образом, фокус этих публикаций находится в области поиска условий подготовки исходных порошков и температуры спекания на микроструктуру и пропускание керамик в ИК-диапазоне. Оптимальная температура проведения процесса в зависимости от источника лежит в интервале 1200 – 1450 °С. Такое различия можно связать как с разной степенью дисперсности использованных исходных порошков, так и точностью измерения температуры в зоне спекания.

Примечательно, что для композитов $Y_2O_3 - MgO$ неэффективными оказались приемы улучшения спекаемости связанные с введением добавок, ранее успешно использованные для однофазных керамик MgO [16, 183 – 185] и Y_2O_3 [36, 186 – 189]. К примеру, введение фторида лития (LiF), существенно улучшающего прозрачность керамики на основе Y_2O_3 , приводит к небольшому ухудшению пропускания керамики оксид иттрия – оксид магния [190].

Также отдельно необходимо отметить публикацию [191] в которой авторы получили визуально прозрачные образцы керамики $Y_2O_3 - MgO$ Ø 12 мм обработкой компактов при температуре 300 °С и давлении 3 ГПа. Несмотря на несомненный локальный успех, такие экзотические условия, на наш взгляд, не обеспечат изготовления изделий требуемых размеров. Более того, микротвердость полученной керамики ухудшается в результате, так называемого, обратного эффекта Холла-Петча.

Существенной модификацией метода горячего прессования является электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС, SPS). В этом случае нагрев производится пропусканием через пресс-форму со спекаемым образцом последовательностей импульсов постоянного тока [192, 193]. Это дает

возможность проводить спекание со скоростью нагрева до нескольких сотен °С/мин, что, несомненно, является весомым преимуществом такого метода спекания над традиционными методами консолидации порошков. В ранних работах утверждалось, что в процессе ЭИПС между частицами порошка проскакивает искра большой мощности, что приводит к локальному разогреву в зоне контакта двух частиц и активации процессов диффузии, но к настоящему времени большинство исследователей соглашались с отсутствием эффекта «Spark plasma», а повышение температуры, особенно для керамических диэлектрических материалов, объясняют опосредованным нагревом через материал оснастки [194].

ЭИПС материалов в большинстве случаев осуществляется в пресс-формах из графита, т.к. графит является хорошим проводником и сохраняет свою прочность даже при высоких температурах нагрева в вакууме или инертной среде. В ряде случаев, используется также карбид кремния.

Благодаря современным конструкторским решениям и уникально высокому уровню автоматизации и контроля процесса спекания данный метод активно используется для широкого спектра материалов. В том числе в большинстве публикаций по получению рассматриваемых композитов в качестве метода консолидации используется электроимпульсное плазменное спекание.

Характерные температуры спекания ЭИПС несколько ниже по сравнению с ГП и составляют 1100 – 1250 °С. При этом анализ результатов затруднён в виду неопределённости способа измерения температуры спекаемого образца. Обычно для этого используют пирометр, сфокусированный на поверхности пресс-формы, что в совокупности с высокими скоростями нагрева (50 – 100 °С), может приводить к отклонению от реальной температуры на 200 – 250 °С.

Отдельного внимания заслуживает возможность использования для ЭИПС оснастки из карбида кремния. По данным [127] это позволило увеличить давление прессования до 300 МПа, тем самым снизить температуру и получить плотную керамику $Y_2O_3 - MgO$ с рекордно малым размером зёрен ~ 70 нм.

1.8.2.2 Горячее изостатическое прессование

В отличие от одноосного горячего прессования, в методе горячего изостатического прессования (ГИП, HIP) давление создается инертным газом, обычно аргоном. Соответственно, в этом случае керамический образец напрямую не контактирует с оснасткой, что потенциально способствует получению более химически чистых материалов. Кроме этого, давление, создаваемое современными серийными изостатическими прессами, достигает 300 МПа, что гораздо больше по сравнению со стандартным оборудованием ГП. За счет этого возможно достичь консолидации плотной структуры при пониженной температуре. Не менее важным фактором является возможность обработки оптических деталей произвольной формы, что также недостижимо для ГП и ЭИПС.

Для газостатической обработки необходимо использование компактов, не содержащих открытую пористость, в противном случае давление газа внутри пор будет компенсировать внешнее давление. Поэтому на предварительной стадии необходимо провести термическую обработку до уровня относительной плотности 90 – 95 %. В случае композиционной керамики $Y_2O_3 - MgO$ для этих целей используют спекание в вакууме или на воздухе. После чего керамические образцы подвергают баротермической обработке в ГИП для достижения плотности близкой к теоретической.

Весомые преимущества метода горячего изостатического прессования в большой степени нивелируются сложностью и дороговизной как самого оборудования, так и его эксплуатации. На наш взгляд, применение ГИП-обработки целесообразно только при получении габаритных оптических элементов сложной формы.

1.8.2.3 Микроволновое спекание

Перспективным методом консолидации керамики $Y_2O_3 - MgO$ является спекание при микроволновом или СВЧ-нагреве [195 – 197].

Перспективы использования микроволнового нагрева для получения лазерной керамики обусловлены следующими факторами:

- отсутствие нагревательных элементов в рабочих камерах обеспечивает спекание в чистых вакуумных условиях, что является одной из необходимых предпосылок получения оптически прозрачной керамики. Загрязнение границ зерен материалом испаряющихся нагревательных элементов (вольфрамом, молибденом, углеродом) является одной из главных проблем спекания оптической керамики в традиционных печах;
- присущее объемному микроволновому нагреву, инверсное по сравнению с традиционным, температурное распределение внутри спекаемого изделия определяет специфику эволюции пористой структуры, способствующей получению керамики с максимальной плотностью;
- микроволновой нагрев керамики позволяет существенно уменьшить температурный градиент в объеме материала, что обеспечивает получение высокой однородности плотности и микроструктуры спекаемого материала практически при любой скорости нагрева.

Например, авторы [198] показали возможность формирования субмикронной плотной микроструктуры $Y_2O_3 - MgO$ и сделали вывод о существенных перспективах микроволнового спекания для получения наноструктурированных инфракрасных прозрачных окон из $Y_2O_3 - MgO$. Оптические свойства материалов в этих публикациях не обсуждались. В более поздней работе [196] было указано, что керамические образцы с пропусканием $\sim 82\%$ при длине волны 800 нм и толщине 0,5 мм были получены методом спекания с резистивным и микроволновым нагревом. В этих работах керамика нагревалась не только за счет поглощения микроволновой энергии объемом образца, но и за счет внешнего нагрева, как в стандартных резистивных печах. Скорость нагрева в этом случае ограничена теплопроводностью образца, которая остается очень низкой до тех пор, пока керамика не достигнет высокой плотности.

Более перспективным методом является сверхбыстрое микроволновое спекание (UFMS), основанное на реализации значительного удельного

энерговклада в материал и целенаправленного контролируемого использования возникающей при этом тепловой неустойчивости для интенсификации массопереноса. Микроволновое спекание позволяет равномерно нагревать образец со скоростью более 100 °С/мин.

Реализация таких режимов позволяет резко сократить продолжительность высокотемпературной стадии спекания, в некоторых случаях до единиц секунд. Помимо экономической значимости, в ряде случаев это позволяет сформировать микроструктуру материалов с нестабильными фазами или экстремально малым размером зёрен. Такие режимы спекания недавно были продемонстрированы для многих оксидных керамик – оксида алюминия [199], оксида цинка [200], гидроксиапатита [201], MgAl_2O_4 , легированного Y_2O_3 [202].

1.9 Заключение к главе 1

Подводя итог обзора литературных источников, нужно отметить, что материалы инфракрасной техники используются для целого ряда приложений, часть из которых предъявляет особые требования не только к светопропусканию оптического элемента в требуемом диапазоне, но также к его механическим свойствам и теплопроводности.

Наилучшим образом этим требованиям удовлетворяют монокристаллы, такие как лейкосапфир, и оптические керамические материалы (MgAl_2O_4 , AlON, Y_2O_3 и др.). Причем керамическая технология характеризуется более простым масштабированием изготовления изделий и экономически более эффективна.

Традиционно для изготовления оптической керамики используются материалы с кубической кристаллической решёткой, изотропность которой обеспечивает отсутствие зависимости пропускания от размера зерна. Соответственно круг потенциально пригодных материалов ограничен, а свойства их практически исчерпаны. К примеру, на рисунке 10 приведена фотография обтекателя из алюмомагниевого шпинели, разрушенного после азротермического теста при скорости 4,5 скорости звука [203].

Альтернативой существующим однофазным материалам являются композиционные керамики на основе оксида магния и оксидов редкоземельных элементов, в которых при формировании мелкозернистой структуры возможно снижение потерь на рассеяние и достижение пропускания в средневолновом ИК-диапазоне наравне с монокристаллами оксидов компонентов. Существенными преимуществами предлагаемых материалов является сочетание высокой микротвёрдости и пропускания при повышенных температурах.

Основной интерес представляет изготовление на основе композитов оксидов магния и редкоземельных элементов проходной оптики среднего ИК-диапазона.

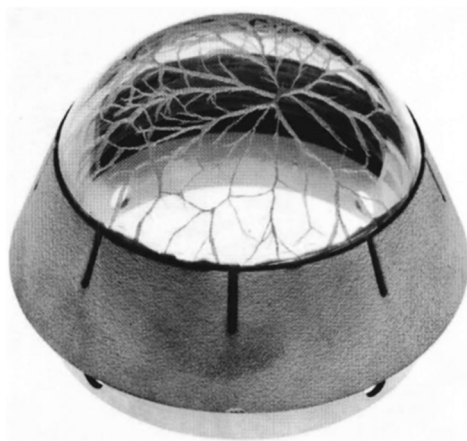


Рисунок 10. Разрушенный прозрачный инфракрасный обтекатель из Mg-шпинели после аэротермического испытания на скорости 4,6 Маха

Также в последнее время обсуждается возможность использования нанокomпозиционных материалов в качестве активных лазерных сред, привлекательной выглядит возможность использования высоких свойств композиционных материалов для новых применений, таких как изготовление визуализаторов ИК-излучения и изоляторов Фарадея.

Основной объём публикаций по ИК-прозрачным композитам посвящен керамике $Y_2O_3 - MgO$ с объёмным содержанием фаз 50 %. При этом, нерешенными остаются вопросы влияния химического состава, метода и условий спекания на микроструктуру и свойства получаемого материала. Кроме того, до сих пор отсутствуют чёткие теоретические представления о зависимости спектров

пропускания композитов от размера зёрен фаз-компонентов, а также о физической природе и учёте вкладов неоднородностей в величину потерь на рассеяние.

Для остальных выбранных оксидов редкоземельных элементов имеются единичные публикации, из которых невозможно сделать вывод об особенностях формирования фазовой и зёрненной структуры, оптических свойствах, а также перспективности их использования в инфракрасной технике.

Глава 2. Экспериментальные методики синтеза и исследования свойств порошков и керамики $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Dy}$)

На разных этапах работы был проведен синтез порошков и керамик композитов оксида магния с пятью оксидами редкоземельных элементов, а также с твёрдыми растворами на их основе.

Первый этап выполнения работ включал разработку методики получения высокодисперсных порошков для спекания. Для выбора условий проведения синтеза были установлены условия инициирования реакций горения и общие термодинамические закономерности протекания реакций СВС. Ввиду того, что химическое взаимодействие горючего с нитратом магния происходит интенсивнее по сравнению с редкоземельными элементами, эта часть работ выполнена на реакционных системах на основе оксидов иттрия, лютеция и скандия.

Наибольшее внимание среди композиционных материалов уделено керамике оксид иттрия – оксид магния, как наиболее разработанному и потенциально востребованному материалу ИК-техники. Для порошков данного композита подробно исследованы свойства в зависимости от состава и условий его получения, оптимизированы параметры процесса деагломерации частиц, проведён анализ влияния метода и температурных режимов спекания на микроструктуру, механические и оптические свойства керамик $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

Полученные результаты позволили расширить круг рассматриваемых материалов и дополнить их керамиками на основе оксидов гадолиния, скандия, лютеция и диспрозия. Для этого было важно установить особенности формирования фазового состава и микроструктуры керамик, оценить перспективу их использования для возможных новых применений. Полученные керамические материалы также охарактеризованы по оптическому пропусканию и основным механическим и теплофизическим свойствам – микротвердости и теплопроводности.

Кроме этого, проведено исследование люминесценции керамик на основе оксидов иттрия, гадолиния, лютеция и скандия при легировании ионами эрбия, гольмия и тулия; измерена магнитооптическая константа Верде для композитов на

основе оксида диспрозия. Для корректного сопоставления свойств с однофазными аналогами, изготовлены оптические керамики Y_2O_3 , MgO , $(Er_{0,07}La_{0,02}Lu_{0,91})_2O_3$, $(Er_{0,07}La_{0,1}Y_{0,83})_2O_3$, $(Dy_{0,7}La_{0,05}Y_{0,25})_2O_3$.

2.1 Методика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков $RE_2O_3 - MgO$

2.1.1 Исходные материалы и реактивы

Исходными материалами для синтеза прекурсоров СВС являлись оксид магния MgO разной квалификации, оксид лютеция Lu_2O_3 (99,99 %, Полирит, Россия), оксид иттрия Y_2O_3 (99,999 %, ООО Полирит, Россия), оксид скандия Sc_2O_3 (99,99 %, ООО Полирит, Россия), оксид иттербия Yb_2O_3 (99,999 %, Полирит, Россия), оксид эрбия Er_2O_3 , оксид диспрозия Dy_2O_3 , азотная кислота HNO_3 (ОСЧ 27-4, Химреактив, Россия), уксусная кислота CH_3COOH (ХЧ Ледяная, Химреактив, Россия), лимонная кислота $C_6H_8O_7$ (99,9 %, Химреактив, Россия), глицин NH_2CH_2COOH (99,9 %, Вектон, Россия), 2,4-пентадион (ацетилацетон) $C_6H_{11}O_2$ (ХЧ, Химреактив, Россия), деионизованная вода (8N).

Используемые кристаллические органические материалы дополнительно очищали от примесей массовой кристаллизацией из водного раствора. Например, для глицина 50 г вещества растворяли в деионизованной воде в стакане из кварцевого стекла в 100 мл воды и нагревали до 80 °С. Для удаления механических примесей проводили горячее фильтрование на обеззоленном фильтре «Синяя лента». После остывания полученного раствора до 70 °С происходило формирование крупных игольчатых полупрозрачных кристаллов глицина. После этого раствор повторно фильтровали и проводили упаривание фильтрата до 2/3 от исходного объема. Далее раствор медленно остужали до 20 °С. При этом на дне стакана сформировалась фракция белых игольчатых кристаллов. Полученные кристаллы фильтровали, промывали деионизованной водой и сушили на воздухе при температуре 60 °С.

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

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

Содержание примесей в глицине и азотной кислоте определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (*АЭС-ИСП*) на оборудовании *iCAP 6300* (Thermoscientific, США). Перед анализом пробы разбавляли деионизованной водой до концентрации 1 масс. %. Полученные в результате очистки (таблица 5) реактивы соответствовали требованиям по примесному составу для получения оптических материалов на основе оксидов магния и редкоземельных элементов. Примеси редкоземельных элементов в пробах не приведены в таблице, поскольку их концентрация находится на уровне ниже предела обнаружения ($< 10^{-5}$ масс. %).

Примеси в исходных порошках оксидов скандия и гадолиния также определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Образцы для анализа растворяли в соляной кислоте при температуре 210 °С и повышенном давлении в автоклаве. Перед введением в плазму растворы разбавляли до концентрации ≈ 1 мас. %. Вода и соляная кислота были дополнительно очищены перегонкой без кипения непосредственно перед использованием. Содержание металлических примесей в реагентах было ниже 10^{-8} мас. %. Растворение образцов в автоклаве и дальнейшее разбавление растворов образцов проводили в лабораторном оборудовании PFA (перфторалкоксиполимер) (Saville, США). Относительная неопределенность измерения концентрации не более 25 %.

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. Измерение примесного состава оксида магния (таблица 6) и остальных оксидов РЗЭ (таблица 7) проводили на масс-спектрометре высокого разрешения

Таблица 5. Результаты определения примесей в азотной и уксусной кислотах методом АЭС-ИСП

| | Образец | |
|---------|---------------------------|--------------------------------------|
| | HNO ₃ | NH ₂ CH ₂ COOH |
| Примесь | Концентрация примеси, ppm | |
| Ag | $< 2 \cdot 10^{-4}$ | — |
| Al | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $< 0,2$ |
| As | $< 5 \cdot 10^{-3}$ | $< 0,7$ |
| Au | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | — |
| B | $< 3 \cdot 10^{-3}$ | — |
| Ba | $< 3 \cdot 10^{-5}$ | $< 0,003$ |
| Bi | $< 3 \cdot 10^{-3}$ | — |
| Ca | $7,0 \cdot 10^{-4}$ | 0,6 |
| Cd | $< 3 \cdot 10^{-3}$ | $< 0,03$ |
| Co | $< 2 \cdot 10^{-3}$ | $< 0,1$ |
| Cr | $< 5 \cdot 10^{-4}$ | $< 0,1$ |
| Cu | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $< 0,05$ |
| Fe | $< 3 \cdot 10^{-4}$ | 0,6 |
| Hf | $< 1 \cdot 10^{-2}$ | — |
| Hg | $< 2 \cdot 10^{-3}$ | — |
| K | $< 2 \cdot 10^{-3}$ | 0,36 |
| Li | $< 7 \cdot 10^{-5}$ | — |
| Mg | $< 2 \cdot 10^{-5}$ | — |
| Mn | $< 1 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 |
| Mo | $< 2 \cdot 10^{-3}$ | — |
| Na | $< 6 \cdot 10^{-4}$ | 1,4 |
| Ni | $< 5 \cdot 10^{-4}$ | $< 0,2$ |
| P | $< 1 \cdot 10^{-2}$ | < 5 |
| Pb | $< 3 \cdot 10^{-3}$ | $< 0,3$ |
| Sb | $< 5 \cdot 10^{-3}$ | — |
| Si | $< 0,03$ | 3 |
| Sn | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | — |
| Sr | $< 9 \cdot 10^{-6}$ | — |
| Ta | $< 3 \cdot 10^{-2}$ | — |
| Ti | $< 2 \cdot 10^{-4}$ | — |
| V | $< 4 \cdot 10^{-4}$ | — |
| W | $< 3 \cdot 10^{-3}$ | — |
| Zn | $< 3 \cdot 10^{-4}$ | $< 0,05$ |
| Zr | $< 1 \cdot 10^{-2}$ | $< 1 \cdot 10^{-2}$ |

*Относительная неопределенность измерения концентрации не более 25 %

Таблица 6. Примесный состав исходных порошков оксида магния

| | Классификация чистоты MgO | | | |
|---------|---------------------------|---------------|-------------|-------------|
| | «ХЧ для люминофоров» | «Ч» | «ОСЧ 11-2» | «ЧДА» |
| Примесь | Концентрация примеси, ppm | | | |
| Al | <0,5 | 23±2 | <0,5 | 26±2 |
| As | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| Cd | 0,020±0,002 | <0,005 | 0,09 | <0,002 |
| Ce | <0,005 | 0,014±0,003 | <0,005 | 0,037±0,004 |
| Co | <0,02 | <0,02 | <0,02 | 0,029±0,004 |
| Cr | 0,77±0,02 | 3,2±0,2 | 0,5±0,2 | 4,2±0,3 |
| Cu | 0,16±0,01 | 0,17±0,01 | 0,25±0,02 | 0,13±0,01 |
| Dy | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 |
| Er | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Eu | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Eu | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Fe | 0,6±0,1 | 25,5±0,5 | 2,4±0,2 | 21±1 |
| K | 4,8±0,2 | 32±1 | 1,1±0,1 | 44±3 |
| Li | <0,1 | 0,4±0,1 | <0,1 | 0,9±0,1 |
| Mn | 2,7±0,1 | 13,4±0,4 | 1,9±0,3 | 11±1 |
| Na | 14,4±0,4 | 70±3 | 3,7±0,2 | 120±15 |
| Ni | 0,31±0,01 | 0,90±0,02 | 0,78±0,03 | 1,3±0,1 |
| P | <2 | 3±1 | <2 | 4,5±0,5 |
| Pb | 0,8±0,1 | 0,051±0,001 | 0,19±0,02 | 0,024±0,001 |
| Pr | <0,005 | <0,005 | <0,005 | 0,006±0,001 |
| S | 22±4 | 350±50 | <18 | 300±50 |
| Sn | <0,01 | 0,022±0,002 | 0,076±0,005 | <0,01 |
| Tb | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Ti | <0,04 | 0,6±0,1 | 0,5±0,1 | 0,4±0,1 |
| U | <0,0003 | 0,0071±0,0003 | <0,0003 | 0,007±0,001 |
| V | <0,04 | 0,04±0,01 | <0,04 | 0,05±0,01 |
| Yb | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Ba | 0,15±0,01 | 0,09±0,01 | 0,1 | 0,20±0,02 |
| Ca | 2,3±0,6 | 360±30 | 4±1 | 700±100 |
| Si | <30 | <30 | <30 | <30 |
| Zr | <0,005 | 0,12±0,01 | <0,005 | 0,04±0,01 |
| Zn | 3,6±0,2 | 0,15±0,02 | 7±1 | 0,20±0,05 |

Таблица. 7. Примесный состав исходных порошков оксидов РЗЭ

| | Образец | | | | | | | |
|---------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Y ₂ O ₃ | Gd ₂ O ₃ | Sc ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | Lu ₂ O ₃ | Tm ₂ O ₃ | Er ₂ O ₃ | Dy ₂ O ₃ |
| Примесь | Концентрация примеси, ppm | | | | | | | |
| Al | <0,6 | 40±5 | <1 | <1 | <1 | 2,4±0,3 | 1,5 | 0,3 |
| As | <0,2 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | < 0,3 | <0,1 |
| Cd | <0,01 | <0,03 | 0,04±0,01 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | < 2 | <0,02 |
| Ce | 0,20±0,03 | 8,0±0,5 | 40±10 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | < 1 | 0,05 |
| Co | <0,004 | <0,03 | 0,06±0,01 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | < 0,2 | < 0,2 |
| Ca | – | 7,4 | 5 | 5 | – | 40 | 5 | 1 |
| Cr | 0,06±0,01 | 0,09±0,01 | 0,05±0,01 | <0,03 | 0,034±0,002 | 0,06±0,01 | < 0,3 | 0,01 |
| Cu | <0,06 | 0,19±0,03 | 3,6±0,3 | <0,1 | <0,1 | 2,2±0,2 | < 0,5 | 0,05 |
| Dy | 0,8±0,1 | 8,0±0,5 | 0,14±0,02 | 0,13±0,02 | <0,1 | 0,09±0,02 | < 3 | – |
| Er | 0,20±0,01 | <0,5 | <0,3 | 0,6±0,1 | <0,03 | 10,5±0,5 | – | <0,5 |
| Eu | 0,020±0,003 | 1,9±0,2 | 0,05±0,01 | <0,02 | 0,24±0,02 | <0,02 | < 2 | < 2 |
| Fe | 0,43±0,03 | 1,7±0,4 | 1,0±0,1 | 0,3±0,1 | 0,44±0,04 | 26±2 | < 15 | 2 |
| K | <1 | <2 | 13±2 | <1 | <1 | 30±3 | 2 | 0,2 |
| Li | <1 | <0,2 | <0,2 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Mg | <0,2 | <3 | <2 | <2 | <2 | 1,7±0,2 | 0,3 | 0,1 |
| Mn | <0,04 | <0,05 | 1,7±0,2 | <0,03 | 0,05±0,01 | 0,12±0,02 | 0,3 | 0,01 |
| Na | <2 | 3,4±0,2 | 7±2 | <2 | <2 | 25±2 | 0,7 | 0,7 |
| Nd | – | 1,8±0,5 | 80±5 | <2 | <2 | <2 | < 3 | 0,2 |
| Ni | <0,2 | <3 | <2 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | < 0,3 | 0,1 |
| P | <4 | <10 | <7 | <4 | <4 | <4 | 4 | <4 |
| Pb | 2,4±0,3 | 0,53±0,03 | 13±1 | 0,16±0,01 | 0,15±0,02 | 3,6±0,2 | < 3 | 0,1 |
| Pr | 0,052±0,002 | 0,17±0,01 | 2,7±0,2 | <0,01 | 0,021±0,005 | 0,14±0,02 | < 1 | 0,1 |

Продолжение таблицы 7

| | Образец | | | | | | | |
|---------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Y ₂ O ₃ | Gd ₂ O ₃ | Sc ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | Lu ₂ O ₃ | Tm ₂ O ₃ | Er ₂ O ₃ | Dy ₂ O ₃ |
| Примесь | Концентрация примеси, ppm | | | | | | | |
| S | <20 | <30 | <25 | <30 | <30 | 400±30 | 40 | <30 |
| Sm | – | <0,2 | 0,9±0,1 | <0,1 | 1,8±0,2 | 6,0±0,5 | < 3 | 0,1 |
| Sn | <0,04 | <0,03 | 1,0±0,1 | <0,03 | <0,03 | <0,03 | < 2 | <0,03 |
| Tb | 0,015±0,003 | – | 0,03±0,01 | <0,01 | 3,5±0,2 | 0,05±0,01 | 3 | <0,01 |
| Ti | <0,06 | <1 | 4±1 | <1 | <1 | <1 | < 0,3 | 0,01 |
| U | 0,035±0,005 | 0,007±0,002 | 5,1±0,3 | 0,005±0,001 | 0,006±0,002 | 0,38±0,03 | 0,006±0,002 | 0,007±0,002 |
| V | 0,13±0,01 | 0,30±0,03 | 0,07±0,01 | <0,07 | <0,07 | 0,09±0,02 | <0,07 | 0,01 |
| Y | – | 1,5±0,2 | 0,8±0,1 | 0,21±0,02 | 0,16±0,04 | 4,6±0,2 | 0,5 | 0,2 |
| Yb | 0,30±0,05 | <0,1 | 1,5±0,5 | – | 1,6±0,2 | 62±4 | < 3 | 20 |
| Zn | 3,0±0,2 | 1,5±0,1 | 2,7±0,2 | <0,2 | 0,8±0,1 | 0,6±0,2 | < 0,7 | 0,9±0,1 |

с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) *ELEMENT2* (Thermo Electron Германия).

Навески оксидов РЗЭ (~ 0,2 г) растворяли в пробирке из ПФА в 1 мл концентрированной HNO_3 (64 об. %) при нагревании на водяной бане в течение 5 часов. Измерения проводили на растворах с концентрацией РЗЭ 0,05 мас. %. Концентрации элементов определяли по градуировочной зависимости. Проверку правильности результатов анализа осуществляли сопоставлением результатов, полученных методом ИСП-МС, с результатами, полученными методом лазерной масс-спектрометрии. Для реактивов, не использовавшихся для получения композиционных керамик, примесный состав дополнительно не анализировался.

2.1.2 Синтез прекурсоров

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

Для приготовления раствора нитрата металла соответствующий оксид массой ~ 20 г взвешивали на аналитических весах *Kern EW420-3NM* в колбе из термостойкого стекла, добавляли 200 мл деионизованной воды, после чего дозатором *Sartorius Biohit* приливали расчётное количество азотной кислоты (16 М). Растворение проводили при нагреве и при постоянном перемешивании на магнитной мешалке *Velp Scientifica* до образования прозрачного раствора. Концентрацию растворов нитратов определяли методом гравиметрии. Для этого отбирали аликвоту раствора нитрата лютеция объемом 10 мл и выпаривали на плитке в корундовом тигле при температуре 270 °С, полученный осадок прокаливали в муфельной печи при температуре 1100 °С. Концентрацию раствора устанавливали исходя из массы конечного осадка и объема отобранной аликвоты.

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

Для синтеза прекурсора на основе ацетатов металлов, подобно методике получения нитратов, проводили прямое растворение навески оксида металла массой ~ 20 г в смеси азотной и уксусной кислот, взятых в требуемом соотношении, при нагревании и постоянном перемешивании раствора.

Синтез ацетилацетоната скандия проводили по методике аналогичной получению других ацетилацетонатов металлов 3 группы, в частности алюминия [204]. Раствор ацетилацетона $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ в изопропиловом спирте добавляли к водному раствору нитрата скандия $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ в молярном соотношении 1 : 3,5 в присутствии водного раствора аммиака (до $\text{pH} = 8$). Вторичные электролиты (ионы NH_4^+ и NO_3^-) удаляли путем промывки осадка водой. Сушку проводили при температуре $80 - 100^\circ\text{C}$ в течение 2 ч в вакуумном сушильном шкафу. После удаления растворителя получали ацетилацетонат скандия в виде желтых кристаллов.

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 [205].

Отметим, что стандартный синтез порошков производился из равных объёмных долей фазы оксида магния и фазы оксида редкоземельного элемента. Однако в отдельном исследовании с целью получения ИК-прозрачных керамических образцов с лучшей совокупностью характеристик было установлено влияние соотношения оксидов иттрия и магния на свойства порошков и композиционной керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Для этого была модифицирована методика СВС получения порошков для синтеза серии материалов $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с содержанием оксида магния – 100, 70, 50, 30 и 0 об. %, то есть в работе были получены керамики чистых оксидов иттрия и магния, и композиты трёх составов.

2.1.3 Проведение синтеза порошков методом СВС

Для наглядности был поставлен эксперимент по проведению синтеза не в печи, а на поверхности горячей нагревательной плитки. Покадровый внешний вид тигля с реакционной смесью приведен на рисунке 11.



Рисунок 11. Внешний вид реакционной смеси при протекании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза оксида иттрия с использованием глицин-нитратного прекурсора

В отличие от классического СВС, в варианте так называемого растворного горения, нагреву подвергается не локальная часть, а весь объём прекурсора. Это необходимо, поскольку теплового эффекта реакций без дополнительного источника энергии не хватает для распространения реакции. Тем не менее, аналогично стандартным смесям горючее – окислитель инициирование

экзотермической реакции происходит локально. Далее также формируется волна, фронт которой искажается. После завершения процесса синтеза происходит остывание продукта.

В стандартном варианте проведения выход продукта сокращается из-за уноса части продукта выделяющимися газообразными продуктами реакций. С учётом этого факта, получение порошков проводили на разработанной печи для проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), которая кроме непосредственно нагреваемого реактора включает систему улавливания продукта синтеза в кварцевой колонне с тремя тарелками (рисунок 12).

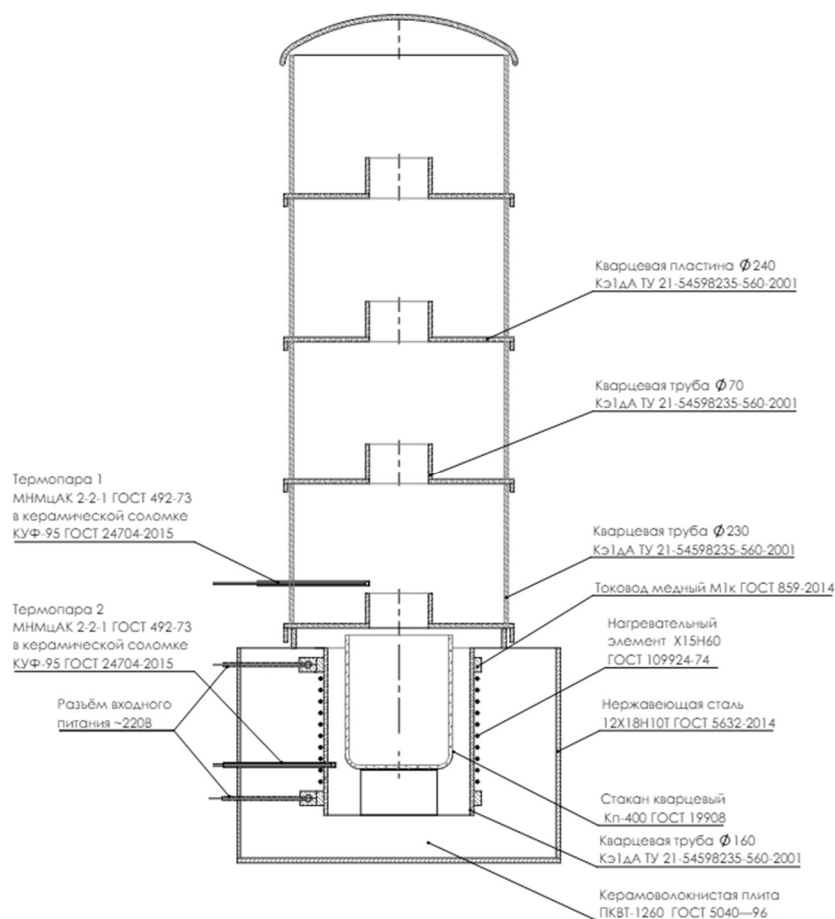


Рисунок 12. Схема установки СВС порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

За счёт исключения стадии высушивания прекурсора и использования дополнительной ловушки для улавливания уносимого потоком газа продукта

синтеза, выход целевых порошков удается увеличить до уровня 90 – 95 % от количественного.

2.1.4 Деагломерация порошков

Оптимизация процессов деагломерации порошков потребовала решения связанных задач – получение порошков с максимальной дисперсностью и поиск условий их тонкого размола до минимального среднего диаметра.

Размол проводили в планетарной мельнице *Retsch PM 100* в размольном стакане из нитрида кремния. В связи с возрастанием склонности частиц размером менее 100 нм к агломерации и формированию вторичных агломератов, достижение минимального среднего размера частиц определяется не только временем помола, но и в большой степени взаимодействием дисперсной фазы с растворителем и наличием поверхностно-активных веществ. Для определения лучших условий размол вели в воде, изопропиловом и этиловом спиртах, дополнительно осушенных гидридом кальция. Стабилизация суспензий достигалась использованием дисперсантов – ацетилаcetона и triton x-100. Для размола использовали порошки $Y_2O_3 - MgO$ прокаленные при температуре 1000 °C для удаления химически связанных гидроксильных, карбонатных групп и других углеродсодержащих примесей. Такая температура является оптимальной, поскольку позволяет удалить основные газообразующие примеси с одной стороны и не приводит к существенному спеканию частиц.

Свежепрокаленный порошок массой 20 г порциями по 2 г добавляли в 25 мл изопропилового спирта с кратковременным диспергированием в мельнице (1 мин) для однородного распределения частиц в жидкости. После добавления всего порошка в размольный стакан, отбирали пробу для гранулометрического анализа, далее мололи порошок (300 об./мин, 10 мин размол, 5 мин пауза) 2 часа шарами из нитрида кремния Ø 10 мм. Большой диаметр размольных шаров способствует разрушению крупных агломератов размером более микрона. После завершения размола вновь отбирали пробу для анализа. Затем гарнитуру из нитрида кремния извлекали и в размольный стакан с суспензией помещали шарики из оксида

циркония YSZ Ø 1 мм для более тонкого помола. Далее суспензию мололи 3 часа (300 об./мин, 10 мин размол, 5 мин пауза). Каждый час отбирали пробу для гранулометрического анализа.

2.2 Физико-химическое исследование процесса синтеза порошков

2.2.1 Синхронный термоанализ разложения прекурсоров СВС

Особенности термического разложения прекурсоров были исследованы с помощью совместной термогравиметрии-дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) на синхронном термоанализаторе *STANetzsch 409 PCLuxx*. Работа была проведена для реакционных смесей ацетат иттрия – нитрат иттрия, ацетат скандия – нитрат скандия, ацетилацетонат скандия – нитрат скандия и глицин – нитрат скандия. 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.

Для интерпретации результатов ТГ/ДСК прекурсоров СВС предварительно были получены и интерпретированы термограммы разложения индивидуальных компонентов реакционных смесей.

2.2.2 Термодинамические расчёты

На разных этапах выполнения диссертационного исследования проведено исследование реакционных систем с окислителем в виде смеси нитратов металлов и с горючим в виде ацетатов металлов, лимонной кислоты, ацетилацетонатных комплексов, глицина.

Определение адиабатической температуры и термодинамически обусловленного состава продуктов синтеза, а также суммарного количества вещества (ν) и объёма газообразных продуктов было выполнено с помощью пакета программ *ИВТАНТЕРМО 3.0*. В результате расчётов были определены параметры, определяющие дисперсность продукта. Базовая информация о термодинамических функциях продуктов СВС взята из банка данных *ИВТАНТЕРМО*.

Для установления корреляций расчетной адиабатической температуры СВС с реально достигаемой в условиях синтеза дополнительно поставлен эксперимент по измерению температуры в зоне реакции для модельной системы нитрат иттрия – ацетат иттрия.

Как известно [206], температура СВС существенно зависит от содержания кристаллизационной воды в реагентах. Поэтому расчёты проводились в предположении, что при нагреве ацетат иттрия дегидратируется полностью, а нитрат теряет три молекулы воды (в соответствии с выводами ТГ/ДСК). С другой стороны, при экспериментальном измерении температуры процесса, нагрев образцов осуществлялся в два этапа: на первом, температура навески доводилась до 160 °С и выдерживалась 30 минут для удаления сорбированной и кристаллизационной воды; на втором - температура увеличивалась до ~ 400 °С со скоростью 10 К/с, что приводило к инициированию СВС. Такая схема максимально приближает условия расчёта и измерения температуры.

Для измерения максимальной температуры СВС от состава прекурсора была собрана установка, схема которой приведена на рисунке 13. В штативе (1) закрепляли кварцевый тигель (3) диаметром 20 и высотой 50 мм с регулируемым резистивным нагревом (4). Температура внутри тигля задавалась изменением напряжения автотрансформатора (5). Масса навески прекурсора СВС, при измерениях температуры, составляла порядка одного грамма. Выбор массы навески определялся тем, что как было установлено на стадии предварительных исследований, при использовании образцов меньшей массы термопара не успеет прогреться до максимальной температуры за время протекания реакций. При

массе навески больше 1,5 г значительная часть прекурсора выбрасывается из тигля выделяющимися газообразными продуктами, в результате чего полученное значение температуры ниже реального. Для измерения температуры использовался двухканальный термоизмеритель *Овен 2ТМО* с термоэлектрическим преобразователем К - типа (хромель-алюмель) \varnothing 0,3 мм (2), который закреплялся непосредственно над навеской ацетатонитрата иттрия. Такое расположение отвечает измерению максимальной температуры в волне реакции.

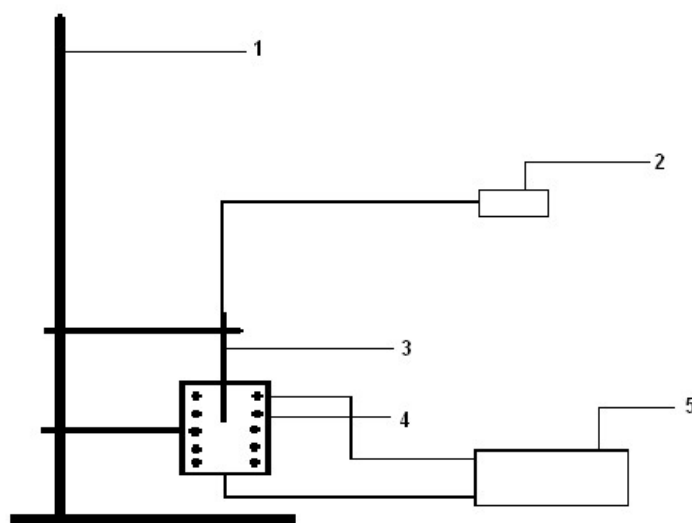


Рисунок 13. Схема установки измерения максимальной температуры в волне реакции СВС: 1 – штатив, 2 – термоэлектрический преобразователь, 3 – кварцевый тигель, 4 – резистивный нагреватель, 5 – автотрансформатор

Если термопара помещена на расстояние более 3 мм выше образца ацетатонитрата иттрия, то происходит занижение результатов измерения в связи с остыванием отходящих газообразных продуктов реакции. С другой стороны, если поместить спай термопары в объём образца прекурсора СВС, то результаты измерения также будут ниже из-за того, что внутренняя часть навески дольше находится в непрогретом состоянии, и, следовательно, на нагрев термопары расходуется только часть массы навески прекурсора.

Исходными данными для расчета параметров адиабатического процесса являлись состав и энтальпия образования реагентов. Сведения об энтальпиях образования ряда прекурсоров отсутствует, поэтому их расчет был проведен с

применением модели валентных состояний атомов в химическом соединении (МВС) [207, 208].

Модель валентных состояний атомов в химическом соединении, принадлежит к категории приближенных, но действенных квантово-химических концепций. Суть метода сводится к расчёту энтальпий образования соединений ($\Delta_f H^\circ_{298}$) исходя из энергетических валентно-орбитальных характеристик её функциональных групп, а именно сродства к электрону и потенциала ионизации.

Основные принципы данной модели можно записать в виде следующих уравнений (11 – 15):

$$\Delta_f H^\circ_{298} = \sum n_i H_i + \sum n_i v_i \delta_i (1 - \delta_i), \quad (11)$$

$$\delta_i = (a'_i - a'_v) / b'_i, \quad (12)$$

$$a'_i = \frac{(\sum n_i v_i a'_i / b'_i)}{\sum n_i v_i / b'_i}, \quad (13)$$

$$a'_i = (I_i + A_i) / 2, \quad (14)$$

$$b'_i = I_i - A_i. \quad (15)$$

С учетом задаваемых валентностей (числа валентных орбиталей (v_i)) потенциал ионизации I_i и сродство к электрону A_i атомов и фрагментов, образующих соединения с прогнозируемой $\Delta_f H^\circ_{298}$, предварительно находили по представительному набору соединений с известными $\Delta_f H^\circ_{298}$. К определенному методом наименьших квадратов набору указанных параметров для фрагментов (функциональных групп) добавлялись соответствующие энтальпии образования (H_i).

Проверка работоспособности модели МВС для определения стандартных энтальпий образования прекурсоров проверялась сравнением расчётных и известных из литературы стандартных энтальпий образования ряда соединений, содержащих функциональные группы, присутствующие в целевых соединениях. Значения потенциалов ионизации и сродства к электрону были взяты в [209].

В таблице 8 приведено сравнение расчётных и известных из литературы стандартных энтальпий образования ряда соединений, содержащих целевые функциональные группы. Относительная погрешность вычисления значений $\Delta_f H^\circ_{298}$ составляла не более 3 %.

Таблица 8. Результаты расчёта $\Delta_f H^\circ_{298}$ соединений целевых функциональных групп

| Соединение | $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль | Соединение | $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль |
|--|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| H ₂ O (ж) | -289,6 (-286,0) | Al(NO ₃) ₃ 6H ₂ O (к) | -2862,7 (-2850,1) |
| H ₂ O ₂ (ж) | -187,5 (-187,8) | Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O (к) | -3745,4 (-3758,8) |
| HNO ₃ (ж) | -174,3 (-174,1) | Sc(NO ₃) ₃ (p-p) | -1231,4 (-1234,3) |
| CH ₃ COOH (ж) | -417,5 (-431,8) | ScF ₃ (к) | -1652,7 (-1648,9) |
| (CH ₃ COOH) ₂ (ж) | -535,8 (-535,1) | ScCl ₃ 6H ₂ O(к) | -2810,3 (-2803,3) |
| AlF ₃ (к) | -1515,3 (-1510,4) | Sc(OH) ₃ (p-p) | -1305,0 (-1304,6) |
| Al(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ (к) | -1789,0 (-1789,0) | Sc(CH ₃ COO) ₃ (p-p) | -2065,7 (-2071,4) |
| AlCl ₃ 6H ₂ O (к) | -2636,7 (-2645,5) | Y(OH) ₃ (к) | -1417,3 (-1430,0) |
| Al(OH) ₃ (к) | -1292,4 (-1276,1) | Y(OH) ₂ Cl (к) | -1236,2 (-1240,1) |
| Al(CH ₃ COO) ₃ (к) | -1900,2 (-1890,7) | YCl ₃ 6H ₂ O (к) | -2898,9 (-2892,8) |
| Lu(OH) ₃ (к) | -1405,5 (-1387,4) | LuF ₃ (к) | -1659,4 (-1700,8) |
| LuCl ₃ 6H ₂ O (к) | -2848,0 (-2837,0) | Lu(NO ₃) ₃ 4H ₂ O (к) | -2413,0 (-2431,0) |
| Lu(NO ₃) ₃ 5H ₂ O (к) | -2711,0 (-2738,0) | Lu(CH ₃ COO) ₃ (p-p) | -2066,0 (-2125,0) |

*В скобках указано справочное значение стандартной энтальпии образования вещества [210]

Методика расчета была использована для установления характеристик реакционных систем Y(NO₃)₃ – Y(CH₃COO)₃, Sc(NO₃)₃ – Sc(CH₃COO)₃, Sc(NO₃)₃ – Sc(C₅H₇O₂)₃, Sc(NO₃)₃ – (NH₂CH₂COOH).

При более поздних расчётах, выполненных для реакционных систем Lu(NO₃)₃ – Lu(CH₃COO)₃, Lu(NO₃)₃ – NH₂CH₂COOH, Lu(NO₃)₃ – C₆H₈O₇ и Y(NO₃)₃ - Mg(NO₃)₂ – NH₂CH₂COOH для вычисления стандартных энтальпий образования реагентов была использована аддитивная схема, предполагающая расчёт

энтальпии образования реакционной системы как среднее арифметическое значений для окислителя и горючего с учетом их доли в исходной смеси. В качестве источника исходных значений (таблица 9) также была использована база данных [210].

Таблица 9. Стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) исходных веществ для расчёта термодинамических характеристик реакций СВС

| Соединение | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль |
|---|-------------------------------|
| $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \text{ р}$ | -1291,64 |
| $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \text{ р}$ | -2125,0 |
| $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}_{\text{кр}}$ | -537,23 |
| $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \text{ кр}$ | -1543,8 |
| $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ | -286,336 |
| $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \text{ кр}$ | -1070,71 |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \text{ кр}$ | -792,78 |

Состав выражался варьируемым параметром φ , равным мольной доле нитрата металла (окислителя) в прекурсор СВС (16):

$$\varphi = \frac{v_{ox}}{v_{ox} + v_{red}}, \quad (16)$$

где v_{ox} – количество вещества нитрата металла в смеси, v_{red} – количество вещества используемого восстановителя (горючего).

2.3 Методики исследования свойств порошков

2.3.1 Электронно-микроскопические исследования

Микроструктуру композитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе *Auriga* (СЭМ, SEM) (Carl Zeiss, Германия), работающем при ускоряющем напряжении 3 кэВ с использованием детектора вторичных электронов. Средний размер зерен был определен путем измерения ширины как минимум 200 зерен. Коэффициент формы не применялся. Картирование элементов на основе энергодисперсионного анализа (EDX) было получено с

помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа *FEI Scios 2* со сфокусированным пучком ионов галлия (FESEM-FIB).

При подготовке порошков для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовали стандартные медные сетки с аморфной углеродной подложкой. Исследуемый порошок диспергировали в гептане под действием ультразвука частотой 22 кГц в течение 10 минут. Несколько капель полученной суспензии переносили на предметную сетку, изображение структуры оксида иттрия получали на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения *JEM 2100* (Япония). Исследование структуры порошков методом просвечивающей электронной микроскопии проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ. При получении изображения высокого разрешения использовали диафрагму объективной линзы диаметром 40 мкм, что позволяло пропускать через оптическую систему микроскопа достаточное количество дифрагированных пучков. Для пространственной когерентности использовали диафрагму конденсорной линзы диаметром 50 мкм. Средний диаметр пучка при получении изображения составлял приблизительно 100 нм.

2.3.2 Определение гранулометрического состава порошков методом динамического светорассеяния

Гранулометрический состав порошков определяли методом динамического рассеяния света в водной среде с использованием анализатора размеров частиц и дзета-потенциала *NanoBrook 90Plus Zeta*. Измерения проводились в диапазонах размеров частиц от 1 нм до 10 мкм.

Предварительно небольшую часть порошка диспергировали в воде в ультразвуковой ванне в течение 5 мин, после чего для стабилизации частиц в суспензию добавляли раствор ПАВ Dolapix CE 64 и дополнительно подвергали ультразвуковой обработке ещё 5 мин. Показатель преломления частиц был принят равным среднему арифметическому для материалов – компонентов.

2.3.3 Рентгенофазовый анализ порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Рентгенофазовый анализ порошков проводили с использованием дифрактометра *Shimadzu XRD-7000*, ($\text{CuK}\alpha$ -излучение $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 20 до 90° . Шаг сканирования 2θ составил $0,04^\circ$, время экспозиции – 3 с. Углы рассеяния были взяты из базы данных PDF-2. Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР, $D(P\Phi A)$) оценивали из уширения пиков дифрактограммы по уравнению Шеррера (17):

$$D_{P\Phi A} = \frac{0,9 \lambda}{B' \cdot \cos \Theta}, \quad (17)$$

где B' – ширина дифракционного пика на его полувысоте, Θ – угол Брэгга, λ – длина волны рентгеновского излучения.

Количественный фазовый анализ проводили по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения *Topas*. Параметры фаз были взяты из баз данных PDF-2 и ICSD. Теоретическую плотность $\rho(P\Phi A)$ компонентов композиционного материала рассчитывали по результатам рентгенофазового анализа по формуле (18):

$$\rho(P\Phi A) = \frac{Z \cdot M \cdot 1,66}{V}, \quad (18)$$

где Z – количество структурных единиц в элементарной ячейке (16 для кубических оксидов редкоземельных элементов и 4 для кубического MgO), M – средняя молярная масса, V – объем элементарной ячейки.

2.3.4 Адсорбционно-структурный анализ

Удельную площадь поверхности порошков $S(\text{БЭТ})$ измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе *Сорби-М* (Мета, Россия) в соответствии с уравнением Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) (19):

$$\frac{p/p_0}{a''(1 - p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C - 1) p/p_0}{a_m C}, \quad (19)$$

в котором p/p_0 – отношение давления в системе к давлению конденсации, a'' – величина адсорбции, a_m – объем монослоя на поверхности адсорбента, C – отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Эквивалентный диаметр частиц, $D(БЭТ)$, рассчитывали по уравнению (20) с допущением, что порошки имеют сферическую морфологию:

$$D(БЭТ) = \frac{6}{\rho(PФА) \cdot S(БЭТ)}, \quad (20)$$

где $\rho(PФА)$ – теоретическая плотность материала.

2.3.5 Синхронный термоанализ продукта СВС

Термический анализ (ТГ/ДСК) СВС-нанопорошков $Y_2O_3 - MgO$ проводили на синхронном термическом анализаторе *STA Netzsch 409 PC Luxx*. Измерения выполнялись в платиновых тиглях со скоростью нагрева 5 К/мин при скорости потока аргона 60 мл/мин. Для эксперимента были взяты образцы порошка массой ~ 10 мг.

Для порошков оксида магния дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещённая с термогравиметрией, проводилась на синхронном термическом анализаторе *NETZSCH STA 449* в токе воздуха со скоростью нагрева 10 К/мин до температуры 1200 °С в платиновом тигле. Состав отходящих газов анализировался на квадрупольном масс-спектрометре.

2.3.6 Регистрация ИК-спектров пропускания порошков и керамик

Инфракрасные спектры порошков регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра *Bruker Tensor 27* (Bruker, Германия). Порошки $Y_2O_3 - MgO$ смешивали в ступке с бромидом калия в соотношении 1 : 100 по массе и запрессовывали в вакуумируемой пресс-форме $\varnothing 13$ мм при одноосном давлении 500 МПа.

2.4 Методы консолидации керамик $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--MgO}$

2.4.1 Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС)

Спекание образцов методом ЭИПС проводили с использованием системы искрового плазменного спекания *DR. SINTER* модели *SPS-625* (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Внешний вид оборудования приведён на рисунке 14.



Рисунок 14. Внешний вид установки электроимпульсного плазменного спекания SPS-625

Температуру спекания измеряли с помощью пирометра *Chino IR-AHS2*, направленного на внешнюю поверхность графитовой формы с наружным диаметром 30 мм. Перед спеканием порошки отжигали при температуре 800 °С в течение 5 ч и прессовали в форме из нержавеющей стали при давлении ~ 10 МПа в цилиндрах диаметром ~ 15 мм.

Спекание проводили при температурах $T = 1050, 1100, 1150, 1200, 1250$ °С со скоростью нагрева 50 °С/мин. Для удаления адсорбированной влаги и углекислого газа с поверхности частиц порошка использовали промежуточную выдержку при $T = 700$ °С/ $t = 10$ мин. Давление прикладывали перед началом стадии интенсивной усадки и поддерживали постоянным на протяжении всего процесса спекания. Максимальное прикладываемое давление составляло 70 МПа. Спекание проводилось в вакууме при остаточном давлении не более 10 Па. Усадка образцов при нагревании регистрировалась при помощи встроенного датчика

оборудования. После завершения режима спекания образцы охлаждались в режиме выключенной печи. Для удаления примесей углерода композитная керамика была дополнительно подвергнута отжигу при температуре 1100 °С в течение 5 часов в муфельной печи *SNOL 6.7/1300*.

2.4.2 Горячее прессование

Консолидацию порошков методом горячего прессования в вакууме проводили в графитовой пресс-форме Ø 15 мм при максимальной температуре 1300 – 1600 °С и внешнем одноосном давлении 50 МПа на оборудовании, разработанном в институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН (рисунок 15). 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.



Рисунок 15. Внешний вид установки горячего прессования

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

2.4.3 Микроволновое спекание

Для микроволнового спекания порошки одноосно прессовали при давлении 250 МПа в диски диаметром 15 мм и высотой ~ 2 мм. Эксперименты по спеканию образцов $Y_2O_3 - MgO$ в микроволновом поле осуществлялись на специализированном гиротронном комплексе, разработанном в институте прикладной физики им. им. А.В. Гапонова – Грехова РАН, работающем в непрерывном режиме генерации на частоте 24 ГГц с выходной мощностью до 6 кВт (рисунок 16).



Рисунок 16. Внешний вид гиротронного комплекса для микроволнового спекания

Рабочая камера комплекса представляет собой, с точки зрения электродинамики, сверхмногомодовый ненастроенный резонатор (характерный размер камеры $L \approx 50 \cdot \lambda$, где $\lambda = 1,25$ см – длина волны излучения), что обеспечивает однородность в нем электромагнитного поля. Для повышения степени однородности пространственного распределения электромагнитного поля в камере установлен вращающийся отражатель-рассеиватель. Для снижения температурной неоднородности и термических напряжений микроволновое спекание образцов производилось в теплоизоляционном устройстве, представляющем собой цилиндрический кварцевый тигель диаметром 10 см и высотой 10 см, заполненный гранулированным порошком Y_2O_3 (99,95 %).

Температура компактов измерялась неизолированной термопарой В-типа (Pt30 %Rh/Pt6 %Rh), головка которой размещалась в центре образца. На начальной стадии спекания с целью удаления адсорбированной влаги образцы нагревались медленно до 900 °С со скоростью 10 °С/мин. Затем следовала выдержка при этой температуре в течении 20 минут. После выдержки на промежуточной температуре следовал нагрев с очень малой скоростью – 5 °С/мин до 1050 °С, а затем со скоростью 50 °С/мин до максимальной температуры в диапазоне от 1150 до 1550 °С. По достижении максимальной температуры микроволновое питание отключалось, и образцы охлаждались со скоростью приблизительно 100 °С/мин на начальной стадии остывания.

Для измерений электропроводности на постоянном токе на верхней поверхности образца, имеющего форму диска, засверливали два отверстия на глубину 1 мм с расстоянием между ними 3,5 мм. В отверстия были вставлены электроды из платиновой проволоки, на которые через последовательно включённый резистор 100 Ом подавалось напряжение от источника с выходным стабилизированным напряжением 2 В. Ток между электродами определяли по величине падения напряжения на резисторе, измеряемом вольтметром.

Усадку компактов при микроволновом спекании регистрировали при помощи оптической дилатометрии с использованием инфракрасной камеры [211]. Отметим, что такая система позволяет кроме контроля процесса спекания, в режиме реального времени наблюдать за внешним видом спекаемого образца на протяжении всего времени микроволновой обработки.

2.5 Методики исследования свойств композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

2.5.1 Механические и термические свойства

Микротвёрдость (HV) керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ определяли на микротвердомере *Qness Q60* (Qness, Австрия) путем измерения длин диагональных отпечатков индентора на полированной поверхности образца. Исследование влияния приложенной нагрузки на микротвёрдость проводилось в диапазоне от 0,05 до 10

кг. В качестве индентора была выбрана алмазная пирамида с углом при вершине 136° и длиной диагонали 500 мкм. Время нагружения составляло 30 с.

Трещиностойкость керамик (K_{IC}) рассчитывалась по методу Палмквиста (21):

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{P}{\sqrt{c^3}} \right) \cdot \left(\frac{E}{\sqrt{HV}} \right), \quad (21)$$

где P – нагрузка, c – расстояние от центра отпечатка до кончика трещины, HV – микротвёрдость, E – модуль Юнга.

Плотность керамик ($\rho_{\text{эсп}}$) измеряли методом гидростатического взвешивания на весах *Sartorius CPA balance* (Sartorius, Германия) с погрешностью $0,01 \text{ г/см}^3$.

Экспериментальное определение теплопроводности в температурном диапазоне $50 - 300 \text{ К}$ проводилось абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Аппаратура и методика измерений подробно описаны в [212]. Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности не превышала 5% . Исследования теплофизических свойств керамических образцов проводились на брусках размерами $5 \times 5 \times 25 \text{ мм}^3$.

2.5.2 Фазовая структура и комбинационное рассеяние света

Фазовый состав керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ проводился, аналогично исходным порошкам, методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра *Shimadzu XRD-7000* без предварительного перетирания.

Спектры комбинационного рассеяния света измеряли с помощью конфокального микроскопа (*inVia, Renishaw*), оснащенного приставкой регистрации спектров комбинационного рассеяния при возбуждении аргоновым лазером ($\lambda = 457,0 \text{ нм}$).

2.5.3 Оптическое пропускание и потери на рассеяние керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y, Sc, Lu, Gd}$)

Для исследования оптических свойств образцы керамики после спекания были отполированы до толщины 1 или 1,5 мм. Для этого были использованы

водно-гликолевые суспензии поликристаллического алмаза разной зернистости RDDM 6/12, RDDM 2/4, RDDM 1/0, RDDM 0.5/0 и суспензия микропорошка оксида алюминия с размером зерна 100 нм. Эксперименты проводили на полировально-доводочном станке *4ПД-200*. Условия эксперимента: скорость качания верхнего звена (обрабатываемого блока): $\sim 10 - 15$ кач/мин; скорость вращения нижнего звена (полировальника): ~ 20 об/мин; давление: $0,5 - 1$ кгс/см². В качестве полировальной подложки, была использована полировальная смола *Gugolz* №64 и №55.

Спектры пропускания композитной керамики регистрировали с помощью инфракрасных спектрометров с Фурье-преобразованием *FT-801* (SIMEX, Россия), *Bruker Tensor 27* (Bruker, Германия), *ФСМ 1201* (Инфраспек, Россия), а также УФ-вид-ИК спектрофотометра *UV-3600i* (Shimadzu, Япония).

В качестве наиболее подходящего метода контроля дефектов в объеме непрозрачных в видимом диапазоне образцов керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$) была выбрана ИК микроскопия в NIR ($0,7 - 1$ мкм) и SWIR ($0,9 - 1,9$ мкм) диапазонах длин волн. В указанных диапазонах пределы обнаружения по размерам дефектов в объеме образцов композита составляют $\sim 3 - 5$ мкм, минимальные определяемые концентрации дефектов – $\sim 10 - 100$ см⁻³. При невысоких содержаниях дефектов (разбавленная система) оценка обусловленных ими избыточных потерь возможна на базе теории Ми (22):

$$\gamma(\lambda) = N \int C_{sca}(D, \lambda, n_c, n_{in}) f(D) dD, \quad (22)$$

$$C_{sca} = \pi D^2 Q_{sca} / 4, \quad (23)$$

$$Q_{sca} = Q_{sca}(D, \lambda, n_c, n_{in}). \quad (24)$$

где λ – длина волны; N и $f(D)$ – численная концентрация дефектов и их распределение по размерам; D – их эквивалентный диаметр, n_{in} и n_c – показатели преломления дефектов и композита, C_{sca} – сечение рассеяния (23), Q_{sca} – фактор эффективности рассеяния (24).

Входными данными для оценки служили данные ИК микроскопии о концентрации дефектов и их распределении по размерам. Концентрация определялась как число дефектов, обнаруженных в просканированном объёме V_{scan} (25):

$$V_{scan} = S \cdot H, \quad (25)$$

$$H = Z \cdot n \quad (26)$$

где S – площадь изображения; H – реальная глубина сканирования образца (26), Z – оптическая глубина сканирования, n – показатель преломления образца.

Глубина сканирования выбиралась в зависимости от концентрации дефектов в образце, чтобы обеспечить достаточную статистику их числа (не менее 100). Размеры дефектов оценивались как диаметры эквивалентных (по площади изображения) сфер. Предварительные расчёты показали, что потери на рассеяние на достаточно крупных дефектах (размерами более ~ 5 мкм) практически перестают зависеть от их показателя преломления, а также от длины волны («серые» потери). Принималось во внимание, что расчёт потерь на рассеяние в приближении эквивалентных сфер в лучшем случае даёт полуколичественную оценку их величины вследствие неизометричной формы дефектов в реальном композите. Кроме того, это приближение не работает в случае протяжённых и разветвлённых дефектов типа микротрещин, которые наблюдались в некоторых образцах.

Для аппроксимации оптических потерь на рассеяние на зёрненной (базовой) наноструктуре композита использована модель интерференционного приближения (ИТА – Interference approximation). В модели ИТА оптические потери на рассеяние на зёрненной структуре композита даются выражением (27):

$$\gamma_0 = \gamma_{INA} \int_0^\pi S(x, \theta, f) P(x, \theta, m) \sin \theta d\theta \quad (27)$$

$$\gamma_{INA} = \frac{3Q_{sca}f'}{2d}, \quad (28)$$

$$Q_{sca} = Q_{sca}(x, m), \quad (29)$$

$$x = \pi n d / \lambda, \quad (30)$$

$$m = n_1 / n_2, \quad (31)$$

где γ_{INA} – коэффициент рассеяния (потери на рассеяние) в модели ИТА (28); Q_{sca} – фактор эффективности рассеяния, рассчитываемый по теории Ми (29); x – параметр дифракции или параметр размера; m – относительный показатель преломления зёрен; f – объёмная доля зёрен рассеивающей фазы; $S(x, \theta, f)$ – структурный фактор системы, характеризующий степень упорядоченности во взаимном расположении зёрен; θ – угол рассеяния; $p(x, \theta, m)$ – нормированная на единицу индикатриса рассеяния зёрен или фазовая функция. Случай хаотического расположения зёрен в композите описывался структурным фактором в приближении Перкуса-Йевики.

Сравнение теории и эксперимента проводилось с использованием спектров пропускания наиболее прозрачных образцов композитов, как полученных при выполнении данного проекта, так и известных из литературы. Принималось во внимание, что модель ИТА описывает пропускание полностью плотной бездефектной керамики $Y_2O_3 - MgO$, имеющей идеальную структуру из смеси изотропных монодисперсных зёрен сферической формы. Учитывалось, что данные о размерах зёрен, полученные методом секущих по 2D изображениям электронной микроскопии дают заниженные значения реальных 3D размеров зёрен (так называемые «кажущиеся» размеры) и, как следствие, заниженную оценку реальных потерь на рассеяние. Для оценки реальных размеров зёрен d использовался стереологический коэффициент пересчёта для сферических зёрен (32):

$$d = 1,5L', \quad (32)$$

где L' – средняя длина хорд равна, равная $d_{СЭМ}$ – размеру зёрен по СЭМ.

Необходимыми и достаточными критериями для верификации модели ИТА служили следующие признаки, указывающие на доминирующий вклад в рассеяние композита межзёренной интерференции:

- 1). Уровень наблюдаемых потерь на рассеяние значительно ниже, рассчитанного в модели ИТА;
- 2). Спектр потерь носит либо релеевский ($\sim 1/\lambda^4$) либо аномальный ($\sim 1/\lambda^p$, где $p = 5 - 7$) характер.

2.5.4 Исследование люминесцентных свойств керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$)

Спектры люминесценции керамик $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, легированных ионами эрбия, в среднем инфракрасном диапазоне были измерены в Центре исследований ионов, материалов и фотоники (*IMAP*), Канский университет, с помощью оригинального оборудования. Он включал в себя титан-сапфировый лазер (*Mira*), настроенный на длину волны $\sim 0,96$ мкм, ZrF_4 волокно и оптический анализатор спектра (*OSA, Yokogawa AQ6376*), продуваемый азотом для устранения поглощения молекулами водяного пара в воздухе. Эффект остаточного водопоглощения был дополнительно устранен путем калибровки спектрального отклика оптического анализатора с помощью кварцевой лампы мощностью 20 Вт. Затухание люминесценции изучалось при возбуждении оптическим параметрическим генератором (*Horizon, Continuum*), а кривые затухания измерялись с использованием монохроматора (*Oriel 77200 1/4 m, Artisan TG*), InGaAs фотодетектора с предусилителем и цифрового осциллографа с полосой пропускания 8 ГГц (*DSA70804B, Tektronix*).

Анализ люминесцентных свойств керамики $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Lu}$) с добавкой ионов эрбия, а также композиционных керамик, активированных ионами тулия и гольмия проводили на радиофизическом факультете ННГУ им. Н.И. Лобачевского в видимом и ИК-диапазоне с использованием монохроматора (*M833, SOLAR*), оснащенного кремниевым фотодетектором *PDA36A/M* и PbS фотодетектором *PDA30G* (Thorlabs). Люминесценция, легированных эрбием

образцов, изучалась в диапазоне 1300 – 3000 нм при возбуждении непрерывным лазерным диодом на длине волны 975 нм. Для выделения сигнала люминесценции в интересующем спектральном диапазоне применялись пространственная фильтрация возбуждающего излучения перед входной щелью монохроматора, а, также, пластинки из кремния и/или германия для отсека паразитного излучения накачки при высоких порядках дифракции. Время жизни флуоресценции для переходов $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ и $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ измеряли с помощью импульсного лазерного диода с длиной волны 975 нм и PbSe фотодетектора *PDA20H* (Thorlabs) с фиксированным коэффициентом усиления, подключенного к осциллографу. Из-за сильного перепоглощения внутри керамики и заметного эффекта стимулированного излучения время жизни люминесценции было измерено с использованием модифицированного пинхол метода. Пятно излучения накачки на исследуемых образцах не превышало 1 мм в диаметре.

Возбуждение люминесценции образцов, легированных ионами тулия, проводилось диодным лазером на длине волны 797 нм, а образцов, активированных ионами гольмия – излучением Tm: YAP лазера на длине волны 1940 нм. Спектры люминесценции регистрировались в ИК-диапазоне до 2300 нм, а также в видимой области спектра.

Для регистрации времени затухания ИК-люминесценции ионов тулия и гольмия использовались импульсные лазерные источники с длинами волн 808 нм (лазерный диод) и 1940 нм (Tm: YAP лазер). При измерении кинетики люминесценции ионов гольмия проводилась дополнительная спектральная селекция излучения на длине волны 2030 нм с помощью монохроматора *SOLAR M833*. Последовательность лазерных импульсов высокой скважности, сфокусированная в пятно около 1 мм, возбуждала в образцах керамики люминесцентный отклик, который регистрировался фотодетектором *Thorlabs PDA30G*, оснащенным ИК-фильтром, по классической схеме переноса изображения. Сигнал с фотодетектора поступал на цифровой осциллограф *Tektronix* (200 МГц), синхронизированный с импульсным лазерным источником, и, затем, усреднялся по 128 кадрам и записывался в файл.

2.5.5 Магнитооптические свойства керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Постоянная Верде была измерена при длине волны излучения 1940 нм. Для оценки магнитооптических свойств керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ образец помещали в магнитное поле системы постоянных неодимовых магнитов с индукцией 2,8 Тл [213]. Колебания величины магнитного поля по длине образца составляли не более 0,5 %. Магнитная система размещалась между двумя поляризаторами. В качестве одного из поляризаторов использовался лонжеронный клин, обеспечивающий линейную поляризацию проходящего излучения с контрастом $\sim 10^{-6}$. В качестве анализатора использовалась призма Глена, установленная на вращающемся столе. Угол поворота измерялся с точностью ± 1 минута. В качестве источника лазерного излучения использовался тулиевый волоконный лазер (*IPG Photonics*) с длиной волны 1940 нм и максимальной средней мощностью 20 Вт. Излучение визуализировалось с помощью *PyroCam IV (Ophir Optronics)*. Угол поворота плоскости поляризации θ определялся по углу поворота призмы Глена при помещении исследуемого элемента в магнитное поле. Постоянная Верде была рассчитана из значения индукции магнитного поля и длины оптического элемента по уравнению (10).

2.6 Заключение к главе 2

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 $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ был выбран метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, успешное применение которого потребовало исследования условий протекания синтеза методами синхронного термоанализа и термодинамических расчётов 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 $Y_2O_3 - MgO$ с оптимальными оптическими свойствами. Для этого наряду с традиционным методом горячего прессования были использованы электроимпульсное высокотемпературное спекание и микроволновое спекание.

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 в общий уровень оптических потерь.

Для всех полученных керамик измерены спектры пропускания в инфракрасном диапазоне и микротвёрдость. Для материалов, легированных ионами оптически активных редкоземельных элементов (Tm, Ho, Er) также измерены спектры и времена затухания люминесценции, а в магнитооптической керамике $Dy_2O_3 - MgO$ рассчитана постоянная Верде.

Глава 3. Физико-химическое исследование СВС порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$)

Успешное проведение синтеза порошков высокой степени дисперсности невозможно без определения условий протекания химических реакций, в первую очередь температуры в зоне реакции и состава продуктов. Соответственно, для выбора горючего и его соотношения с окислителем в прекурсоре, с одной стороны, это потребовало рассмотрения термодинамического аспекта, заключающегося в определении влияния состава реакционной системы на адиабатическую температуру синтеза и установлении равновесных продуктов взаимодействия окислителя и горючего, с другой стороны – рассмотрения условий инициирования реакций горения в прекурсорах с разным видом горючего и оценки влияния типа горючего на характер протекания реакций синтеза.

В виду схожего протекания процесса СВС часть исследований выполнена на однофазных порошках оксидов редкоземельных элементов. Кроме этого, реакции СВС оксида магния протекают гораздо интенсивнее по сравнению с аналогичными реакциями оксидов РЗЭ, в связи с этим в качестве модельной смеси гораздо более удобно использовать прекурсоры индивидуальных редкоземельных оксидов.

3.1 Синхронный термоанализ разложения прекурсоров СВС оксидов иттрия и скандия

3.1.1 Термолиз компонентов прекурсоров СВС

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

На рисунках 17 и 18 представлены результаты ДСК-анализа кристаллогидратов ацетата и нитрата иттрия.

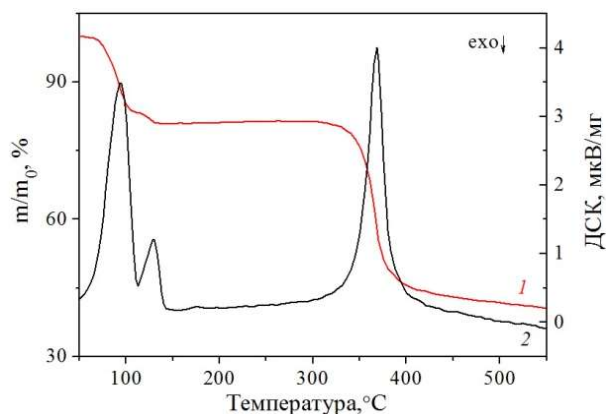


Рисунок 17. ТГ- (1) и ДСК-кривые (2) термического разложения $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$

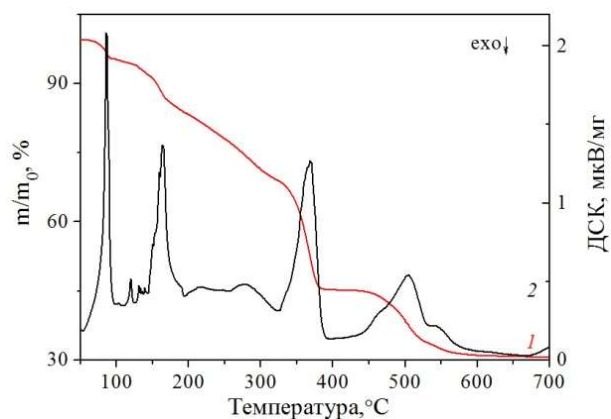
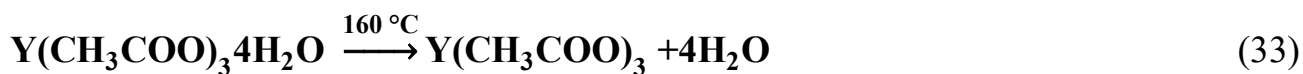


Рисунок 18. ТГ- (1) и ДСК-кривые (2) термического разложения $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Согласно литературным данным [214], подтвержденным также нашими исследованиями, ацетат иттрия полностью дегидратируется при 160 °С согласно реакции (33):



На термограмме это отражено в сдвоенном эндотермическом пике с минимумами при температурах 125,5 и 135,5 °С, а также пиком при 171,9 °С. Безводный ацетат иттрия устойчив до 380 °С, после чего распадается на ацетон и оксокарбонат иттрия (34), который разлагается выше 590 °С на оксид иттрия и углекислый газ (35):



Протекание таких процессов при данных температурах также согласуется с приведённой термограммой.

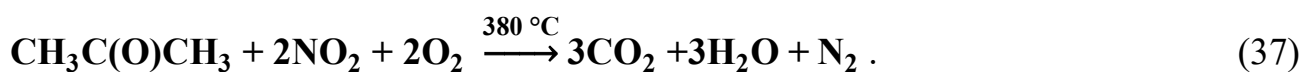
В отличие от ацетата, нитрат иттрия при температуре 160 °С теряет только 3 молекулы воды [215] (36):



Дальнейшее нагревание нитрата иттрия приводит к постепенной дегидратации, сопровождающейся частичной потерей нитратных групп.

Различное поведение нитрата и ацетата иттрия при дегидратации связано с различием в их строении. Если в ацетате все 4 молекулы воды входят во внешнюю координационную сферу и при нагревании удаляются, то для нитрата иттрия характерно присутствие координированных молекул воды во внутренней координационной сфере, что не позволяет получить безводный нитрат иттрия при нагревании. Начинаясь при 310 °С эндотермический пик (рисунок 18) отражает переход нитрата иттрия в основной нитрат, полное разложение которого до оксида иттрия заканчивается при температуре порядка 600 °С.

ТГ/ДСК-кривые смеси ацетата и нитрата иттрия представлены на рисунке 19. В ацетатонитрате иттрия распад нитратных групп также начинается при температуре выше 160 °С, но кроме образования оксида азота и кислорода, происходит еще частичное окисление ацетатных групп, что отражено экзотермическим пиком с максимумом при 320 °С. Однако выделяющейся при этом энергии недостаточно для самораспространения реакции по всему объему. Реакция СВС начинается только при 380 °С и связана с разложением ацетатных групп до ацетона, и взаимодействием последнего с продуктами распада нитратных групп (37):



Как видно из приведённых реакций, протекающих при СВС, в состав продуктов разложения ацетатонитратов иттрия входит оксид иттрия и

газообразные вещества. Этот случай характерен для области составов, в которых окислитель содержится в избытке по отношению к восстановителю. При избытке восстановителя возможно загрязнение оксида иттрия углеродом за счет пиролиза ацетона и промежуточных продуктов его окисления.

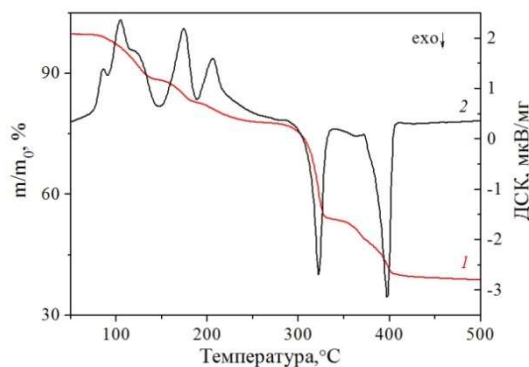
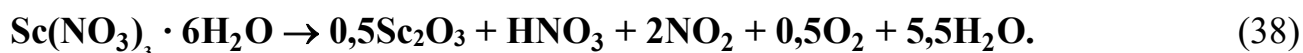


Рисунок 19. ТГ- (1) и ДСК-кривые (2) тремического разложения смеси ацетата и нитрата иттрия

Результаты термоанализа гексагидрата нитрата скандия приведены на рисунке 20а. В соответствии с данными [216] потеря около 30 % массы в интервале температур 34 – 180 °С связана с процессами дегидратации и высокотемпературного гидролиза. Эндотермический эффект с максимумом при 50 °С связан с плавлением кристаллогидрата, 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 [216], 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 (38):



Два совмещенных эндотермических эффекта с максимумами при температурах 187 и 211 °С на ДСК-кривой ацетилацетоната скандия (рисунок 20б) можно отнести к процессам плавления и возгонки. Подтверждением этого является убыль массы после 188 °С.

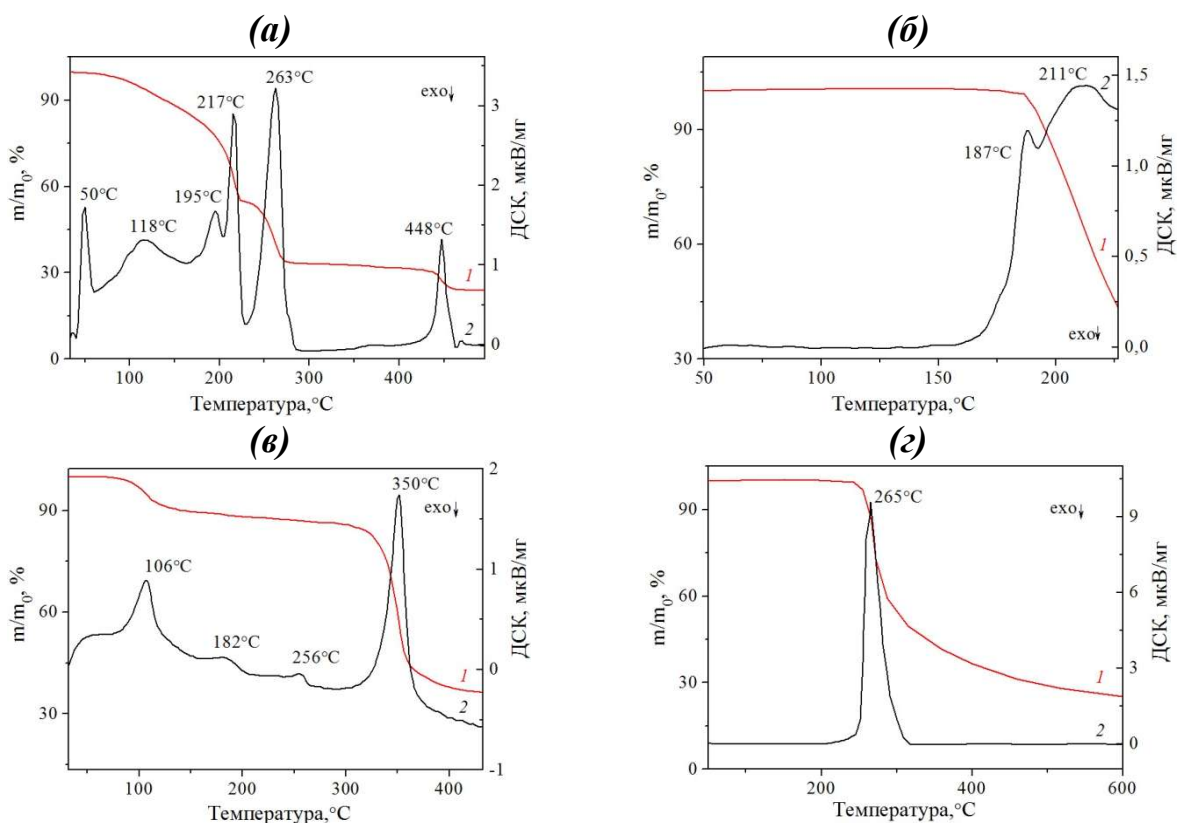
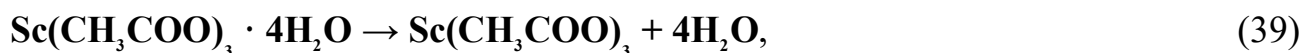


Рисунок 20. ТГ- (1) и ДСК-кривые (2) термодеструкции гексагидрата нитрата скандия $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а); ацетилацетоната скандия $\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)_3$ (б); тетрагидрата ацетата скандия $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (в) и глицина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (з)

Интерпретация ТГ/ДСК-кривых термического разложения ацетата скандия (рисунок 20в) при отсутствии литературных данных проведена по аналогии с термодеструкцией ацетата иттрия [214]. Из ряда последовательных эндотермических эффектов с максимумами при 106, 182, 256 и 350 °С первые три отражают процесс дегидратации ацетата скандия (39), а четвертый пик можно связать с разложением на ацетон, оксокарбонат скандия и углекислый газ (40).



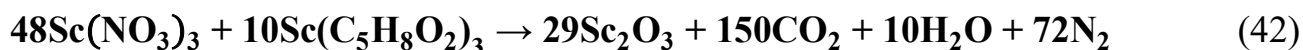
Дальнейшая убыль массы при нагревании свидетельствует о том, что оксокарбонат разлагается на оксид скандия и углекислый газ (41):



ТГ/ДСК-кривые глицина (рисунок 20г) и их интерпретация в соответствии с данными [217, 218] свидетельствуют о том, что с температуры 240 °С начинается 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.

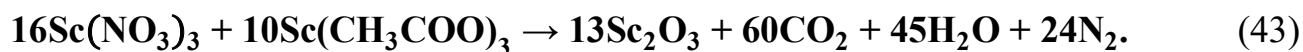
3.1.2 Термодеструкция смесей нитрат скандия – горючее

Взаимодействие нитрата и ацетилацетоната скандия, представленное брутто-реакцией (42), проявляется в виде экзотермического эффекта с пиком при температуре 132 °С (рисунок 21а).

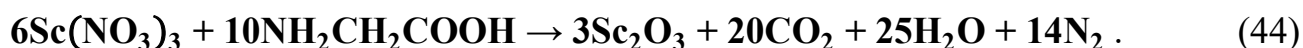


Из результатов ТГ/ДСК-анализа реагентов (рисунок 20а и б) следует, что взаимодействие обусловлено разложением нитрата скандия с образованием азотной кислоты и ее последующей реакцией с ацетилацетонатными группами.

Взаимодействие нитрата и ацетата скандия (43) в виде подобного предыдущему экзотермического пика проявляется при существенно большей температуре 271 °С (рисунок 21б):



На термогравиметрической кривой (рисунок 21в), соответствующей брутто-реакции нитрата скандия с глицином (44), 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:



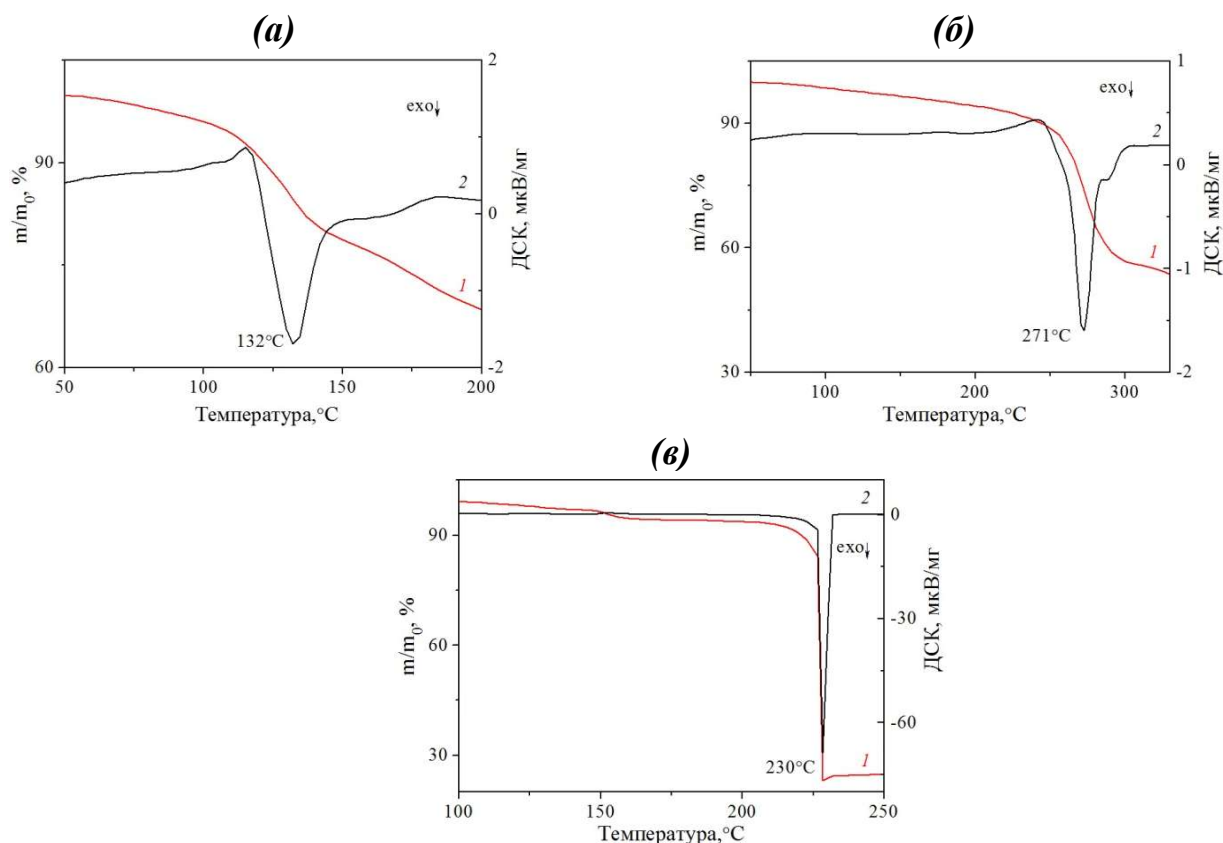


Рисунок 21. ТГ - (1) и ДСК – (2) кривые термодеструкции $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - \text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ (а), $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - \text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (б), $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (в)

Такая температура, согласно данным термоанализа реагентов (рисунок 21в), 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). Разложение прекурсора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 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, наиболее характерное для СВС, наблюдалось при использовании в качестве горючего глицина.

3.2 Влияние вида горючего и его соотношения с окислителем на адиабатическую температуру и термодинамически обусловленный состав продуктов реакций синтеза RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}$) и $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$)

3.2.1 Система $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

В работе были определены значения максимальной температуры СВС для ацетатонитратов общей формулы $\text{Y}(\text{NO}_3)_{3x}(\text{CH}_3\text{COO})_{3(1-x)}3x\text{H}_2\text{O}$ с x равным 0,4; 0,5; 0,61 и 0,7.

Зависимость адиабатической температуры СВС от состава ацетатонитратов иттрия представлена на рисунке 22 в сравнении с экспериментально измеренными температурами. Наблюдается качественное совпадение вида зависимостей, наибольшее значение соответствует области концентраций окислителя и восстановителя ($x \sim 0,61$), необходимой для стехиометрически полного превращения реагентов до оксида иттрия, углекислого газа, воды и азота, являющихся самыми термодинамически выгодными соединениями. В этой точке должна протекать реакция (45):

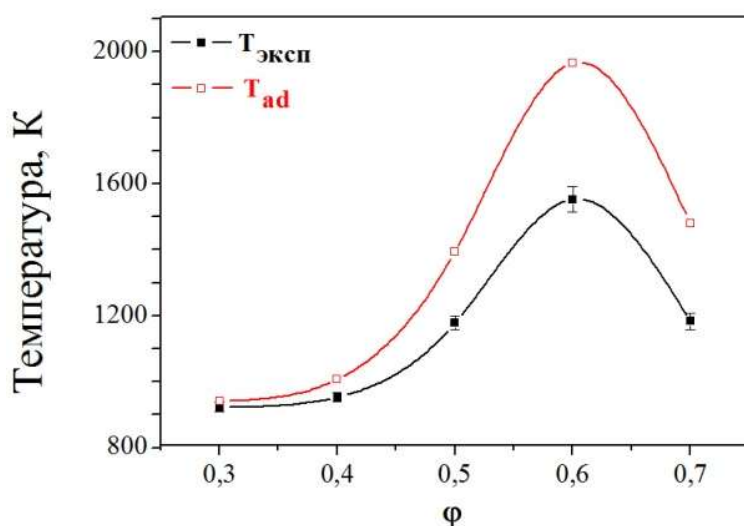
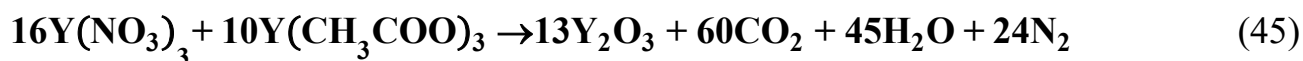


Рисунок 22. Зависимость адиабатической и измеренной температуры СВС Y_2O_3 из смеси ацетата и нитрата иттрия состава $\phi\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - (1-\phi)\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

При отклонении от данного состава в сторону увеличения содержания окислителя в продуктах реакции содержится оксид азота (IV) и кислород, а при избытке восстановителя образуются недоокисленные соединения углерода. Значительная разница адиабатической и экспериментально измеренной температур обусловлена тем, что при быстром протекании процесса первичные продукты распада (NO_2 , O_2 и ацетон) выводятся из зоны реакции не успев прореагировать, шихта, таким образом, не прогревается до расчетной температуры.

3.2.2 Реакционные системы на основе $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ с разным типом горючего

На рисунке 23 представлены результаты расчёта T_{ad} для систем нитрат скандия – ацетат скандия $(\varphi)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, нитрат скандия – ацетилацетонат скандия $(\varphi)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, нитрат скандия – глицин $(\varphi)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$.

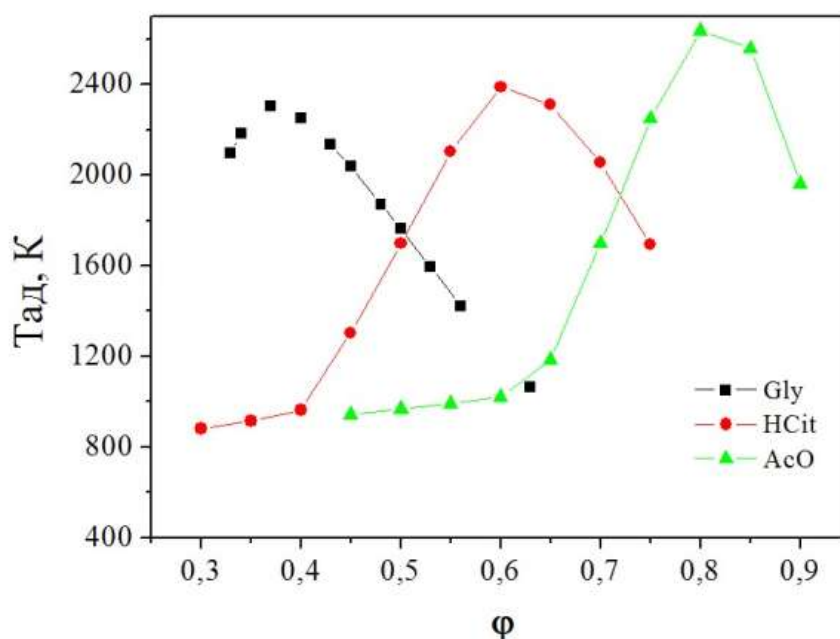


Рисунок 23. Результаты расчёта адиабатической температуры реакций в системах нитрат скандия – ацетат скандия $(\varphi)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, нитрат скандия – ацетилацетонат скандия $(\varphi)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, нитрат скандия – глицин $(\varphi)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-\varphi)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$

При использовании в качестве прекурсора ацетата скандия максимум значений адиабатической температуры лежит в области составов $x \approx 0,6$, где реагенты полностью превращаются в соответствующий оксид, углекислый газ, воду и азот. Соответствующее уравнение химической реакции можно записать в виде (43).

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 $\varphi = 0,775$, 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 $\sim 0,35$, что связано с существенно меньшим количеством атомов углерода.

На рисунке 24 приведены результаты расчета адиабатической температуры горения смесей $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - (1-\varphi)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - (1-\varphi)\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и $\varphi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - (1-\varphi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, а также объема V (л) и количества вещества ν (моль) газообразных продуктов сгорания из расчета на моль Lu_2O_3 . Максимум адиабатической температуры для каждого типа горючего находится в области стехиометрического соотношения окислителя и горючего и соответствует термодинамически наиболее стабильным продуктам: оксиду лютетия, углекислому газу, воде и азоту.

Объём газообразных продуктов реакций в большей степени определяется температурой, а его максимальные значения соответствуют стехиометрическому составу прекурсоров.

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

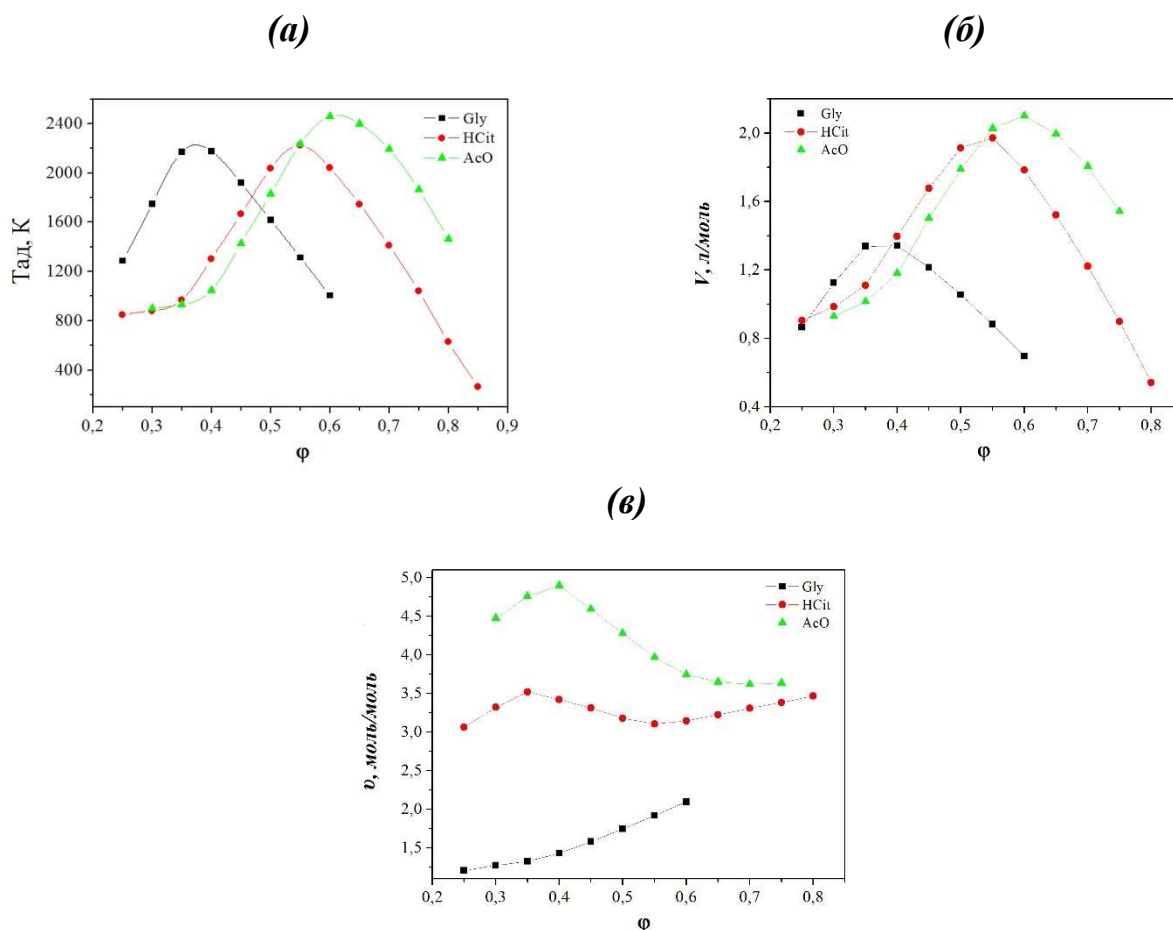


Рисунок 24. Зависимость адиабатической температуры (T_{ad}) – (a), объёма (V) – (б) и количества вещества (v) – (в) основных продуктов реакции от состава прекурсоров $\phi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (HCit), $\phi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (Gly), $\phi\text{Lu}(\text{NO}_3)_3-(1-\phi)\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (AcO)

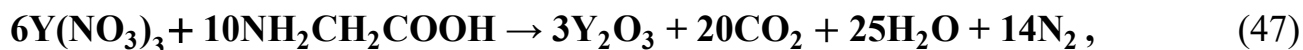
3.2.3 Система $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - 2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

Расчёты выполнялись для материала $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с фазовым соотношением оксидов иттрия и магния 50 : 50 % по объему. Это соответствует массовому соотношению оксидов иттрия и магния 60 : 40 и молярному соотношению ионов

Y^{3+} и Mg^{2+} 1 : 2. В связи с этим состав окислителя может быть представлен как $Y(NO_3)_3 - 2Mg(NO_3)_2$ или $YMg_2(NO_3)_7$. Для выражения состава прекурсора использовали параметр φ , который соответствует мольной доле окислителя (46):

$$\varphi = \frac{v(YMg_2(NO_3)_7)}{v(YMg_2(NO_3)_7) + v(NH_2CH_2COOH)} . \quad (46)$$

Как видно (рисунок 25а), аналогично рассмотренным прекурсорам СВС нитрат иттрия – ацетат иттрия, нитрат скандия – глицин, нитрат лютеция – ацетат лютеция, глицин или лимонная кислота, максимальная адиабатическая температура соответствует значению $\varphi = 0,204$, 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 прекурсоре и может быть выражен следующими химическими реакциями (47 – 48):



Именно стехиометрическое соотношение окислителя и горючего обычно используется при получении сесквиоксидов редкоземельных элементов (см., например, [121, 219, 220]). Но высокая температура СВС может привести к спеканию частиц и образованию жестких агломератов. С другой стороны, температура не может быть ниже некоторого критического значения для поддержания самораспространения реакции. Если горение прекращается и заменяется пиролизом исходного вещества, морфология порошка кардинально меняется. Отклонение реакции СВС от адиабатических условий и удаление промежуточных продуктов из зоны реакции может привести к отличию фактической температуры от расчетной до 500 К, таким образом, для рассматриваемой системы критической является адиабатическая температура около 1700 К.

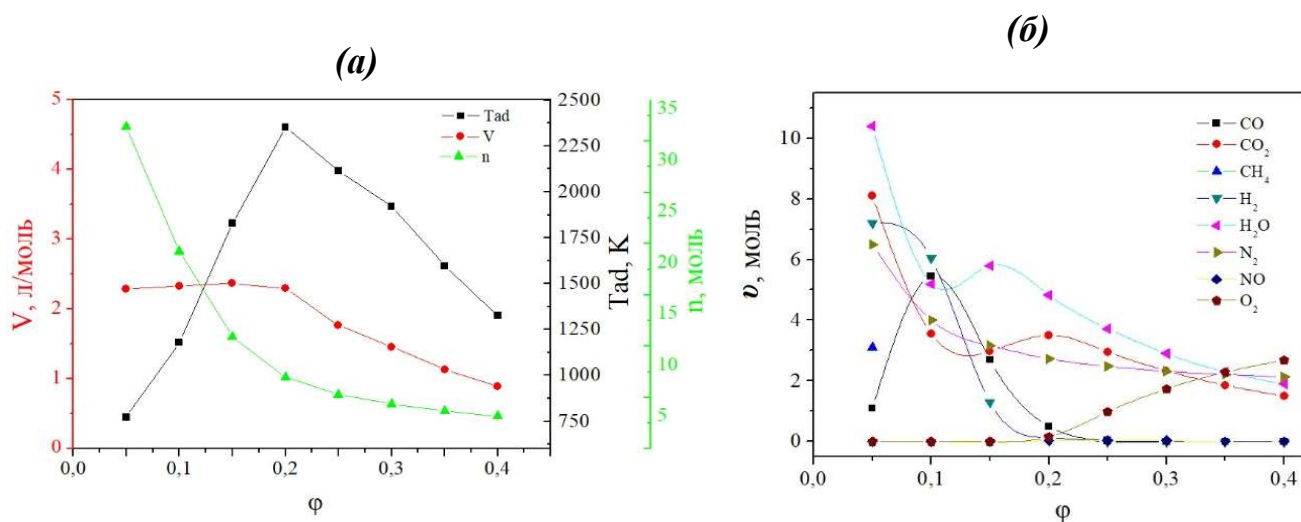


Рисунок 25. Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры синтеза (T_{ad}) - (а), объема (V) и количества вещества (n) газообразных продуктов синтеза; (б) термодинамически определенного состава продуктов СВС

При отклонении параметра ϕ в меньшую сторону от стехиометрического значения в равновесных продуктах реакции появляется монооксид углерода и метан (см. рисунок 25б), что увеличивает вероятность загрязнения конечного продукта углеродом. При увеличении содержания окислителя продуктами СВС являются углекислый газ, оксиды азота и кислород, которые легко десорбируются при нагревании в вакууме или на воздухе. С другой стороны, при смещении в область избытка окислителя снижается количество моль и суммарный объем газообразных продуктов синтеза, что, по всей видимости, будет приводить к снижению дисперсности продукта.

3.3 Заключение к главе 3

На основании сравнения ТГ/ДСК – кривых разложения исходных компонентов и прекурсоров СВС показано, что инициирование реакций синтеза связано с одной из стадий термодеструкции нитратов металлов. Наиболее интенсивное и отвечающее условиям СВС взаимодействие в прекурсор наблюдается при использовании глицина в качестве горючего.

Для всех исследованных реакционных систем наблюдается схожая зависимость термодинамических характеристик от соотношения окислителя и горючего в прекурсоре:

1) стехиометрическое соотношение компонентов обеспечивает максимальную адиабатическую температуру, значения которой превышают 2000 К;

2) объём газообразных продуктов в большей степени определяется температурой, чем количеством моль;

3) присутствие в реакционной системе избытка горючего ведёт к потенциальному загрязнению продукта углеродсодержащими примесями.

Исходя из результатов термодинамического исследования, синтез целесообразно проводить в области высоких значений адиабатической температуры, являющейся, по сути, отражением запаса энергии необходимой для самораспространения процесса. Учитывая эмпирические оценки, согласно которым минимальная T_{ad} должна быть не ниже 1700 – 1800 К, такие условия обеспечивают прекурсоры составов: $\varphi(Y(NO_3)_3 - Mg(NO_3)_2) - (1 - \varphi)NH_2CH_2COOH$, где $\varphi = 0,15 - 0,25$.

С другой стороны, существует ряд дополнительных факторов, которые необходимо принимать во внимание. Во-первых, при выборе составов прекурсоров есть некое противоречие, поскольку высокая температура в зоне реакции может вызывать спекание частиц и увеличение степени агломерации порошков. То есть для проведения синтеза нужно использовать крайние составы целевой области $\varphi = 0,15$ и $\varphi = 0,25$. Во-вторых, нежелательность присутствия в продукте углерода предполагает проведение синтеза в условиях избытка окислителя ($\varphi = 0,25$). В-третьих, увеличение суммарного объёма и количества моль в области избытка глицина ($\varphi = 0,15$) могут обеспечить большую дисперсность и, соответственно, лучшую спекаемость.

Глава 4. Морфологические и структурные свойства порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$)

4.1 Электронно-микроскопическое исследование морфологии частиц $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$)

На рисунке 26 приведены микроснимки порошков композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sc}, \text{Lu}$), полученных глицин-нитратным методом СВС. Порошки имеют тонкую губчатую структуру с наноразмерной толщиной стенок и эффективным диаметром агломератов до нескольких микрометров. Морфология порошков является характерной для продукта растворного горения и качественно не отличается.

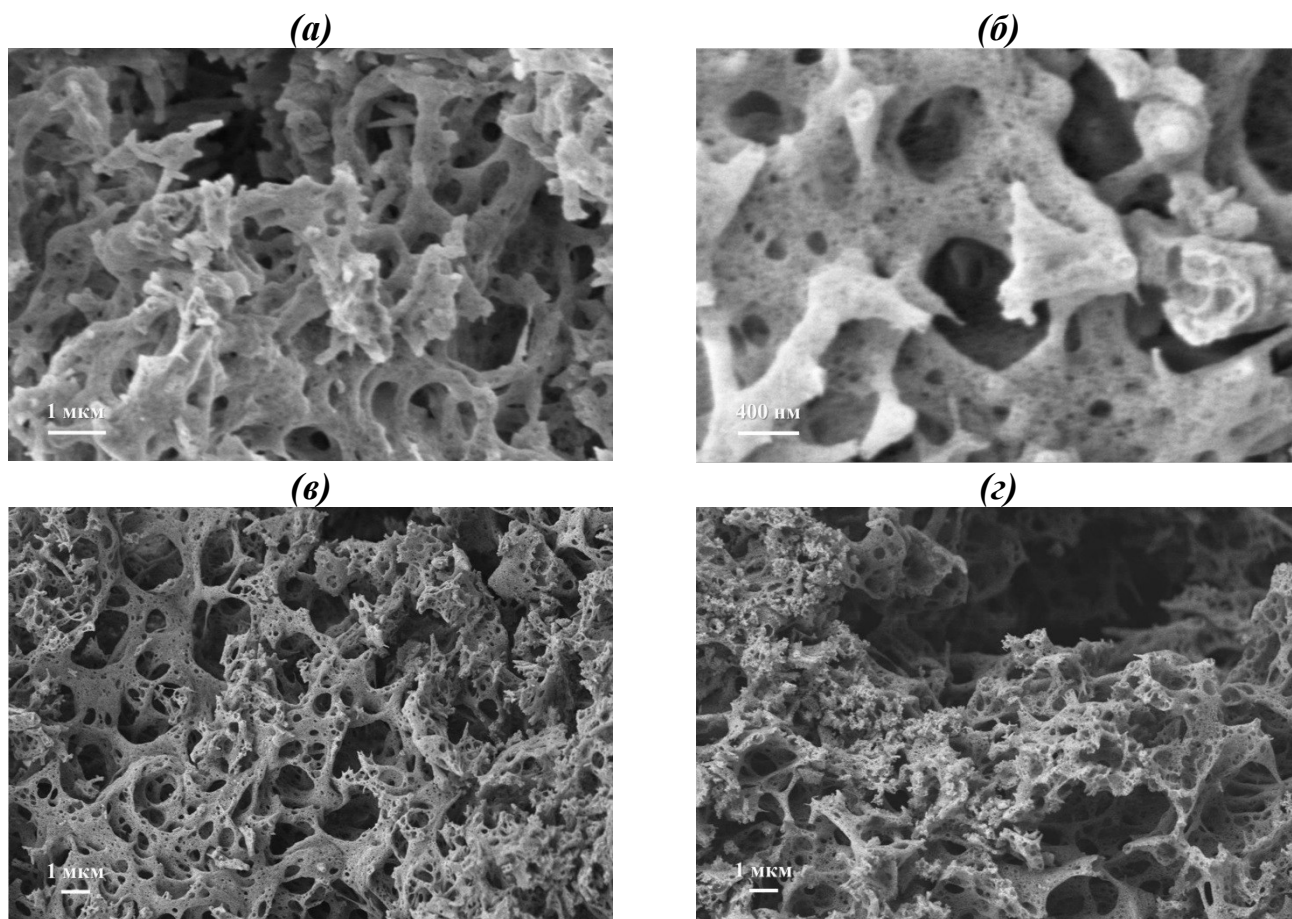


Рисунок 26. Микроснимки со сканирующего электронного микроскопа СВС-порошков $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (а), $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (б), $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (в) и $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (г)

Формирование подобной микроструктуры обусловлено механизмом реакций горения, протекающих параллельно реакциям поликонденсации и пиролиза, вследствие чего формируется вязкая смолообразная среда, подобно образованию

карамели при нагревании глюкозы. В то же время, окислительно-восстановительное взаимодействие в прекурсоре приводит к формированию большого количества газообразных продуктов, которые вызывают формирование пузырей и, по сути, превращают продукт в пену, стенки ячеек которой также диспергируются продуктами горения.

Более отчётливо морфология синтезированных порошков прослеживается на микроснимках, полученных с просвечивающего электронного микроскопа, обеспечивающих большее разрешение (рисунок 27).

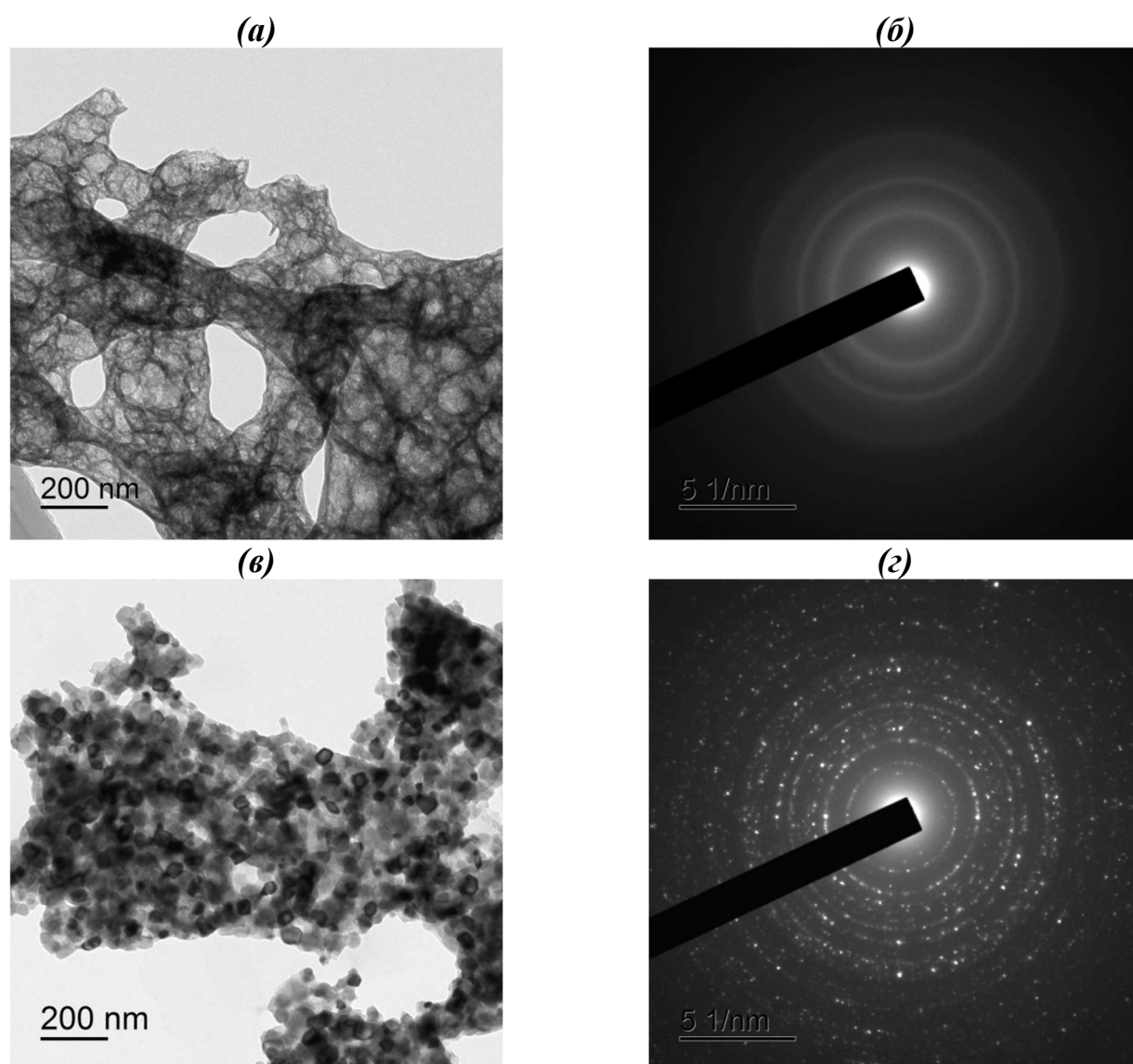


Рисунок 27. Изображения с просвечивающего электронного микроскопа и дифракция электронов на частицах порошков Y_2O_3-MgO после синтеза (a, б) и дополнительного отжига при 1100 °C (в, г)

Для этого исследования был выбран порошок $Y_2O_3 - MgO$, полученный СВС в избытке глицина. Как видно из рисунка 27а, продукт синтеза представляет из себя однородную пенообразную иерархическую структуру с ячейками, стенки которых имеют толщину ~ 10 нм. Электронограммы порошков после синтеза (рисунок 27б) показывают отсутствие интерференции электронов, из чего можно сделать вывод об аморфности продукта СВС.

Прокаливание порошков при $1100^\circ C$ приводит к кристаллизации частиц (рисунок 27в), что наблюдается как визуально, так и на электронограммах (рисунок 27г). Общая структура при этом сохраняется. Размер первичных частиц, исходя из микроснимков, можно оценить в $30 - 50$ нм.

4.2 Гранулометрический состав порошков $RE_2O_3 - MgO$ в зависимости от условий деагломерации

Распределение частиц порошков $RE_2O_3 - MgO$ по размерам было исследовано методом динамического светорассеяния. На первом этапе деагломерация была проведена ультразвуковым диспергированием. Как видно из рисунка 28, результаты определения гранулометрического состава для материалов разного состава слабо коррелируют с результатами электронной микроскопии. Для всех исследованных составов порошков обнаруживается мода частиц размером около 100 нм и крупные агломераты размером от 2 до 10 мкм.

По всей видимости, слабое воздействие ультразвукового диспергатора позволяет разбить только часть частиц, образующих первую моду, большая доля материала остается в виде агломератов размерами более микрона. Это свидетельствует о важности рассмотрения процесса деагломерации порошков и установления его влияния на микроструктуру спекаемой керамики.

В связи с этим, было решено провести помол полученных порошков в планетарной мельнице. Оптимизация процессов деагломерации порошков потребовала решения связанных задач – получение порошков с максимальной дисперсностью и поиск условий их тонкого размолла до минимального среднего диаметра. Для деагломерации были использованы порошки $Y_2O_3 - MgO$.

Объёмное соотношение оксидов иттрия и магния в данной работе составляло 50 : 50 %.

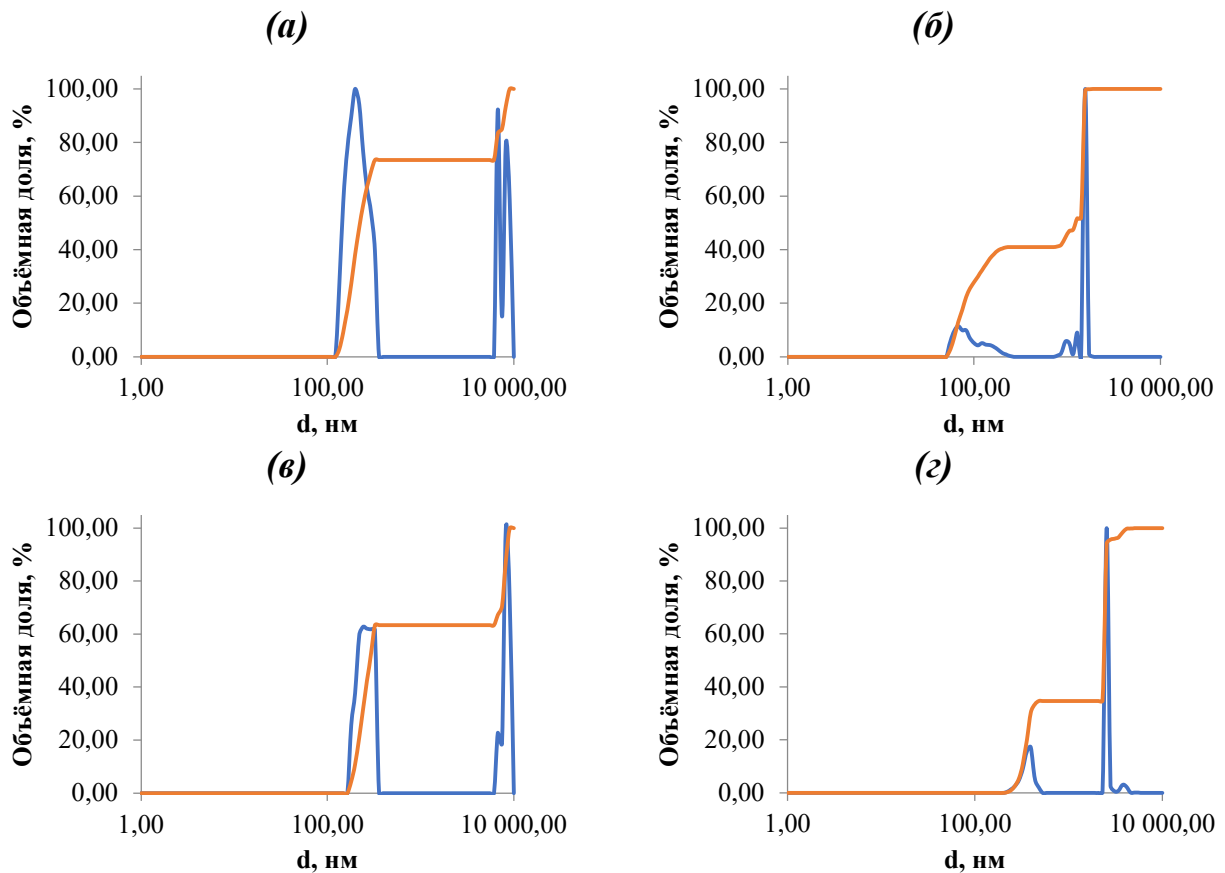


Рисунок 28. Гранулометрический состав порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ по данным метода динамического светорассеяния $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (а), $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (б), $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (в) и $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (г)

Для снижения степени агломерации полученных порошков, улучшения их морфологии и повышения насыпной плотности было проведено деагломерирование нанопорошков путём размала в планетарной мельнице в размольном стакане из нитрида кремния в среде изопропилового спирта. Для размала использовали порошки $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, прокаленные при температуре 1000 °С для удаления химически связанных гидроксильных и карбонатных групп из порошков.

Как видно из гистограмм распределения частиц по размерам (рисунок 29), исходные СВС-порошки довольно быстро теряют пористую структуру и уже на первых минутах помола значительная их часть диспергируется до субмикронных частиц. При этом сохраняется достаточно крупная фракция частиц размером

1,5 – 2 мкм. Размол крупными шарами (Si_3N_4 \varnothing 10 мм) в течение двух часов не позволяет избавиться от микронных агломератов, при этом распределение частиц остаётся бимодальным с максимумами в районе 0,4 – 0,5 и 1 – 3 мкм.

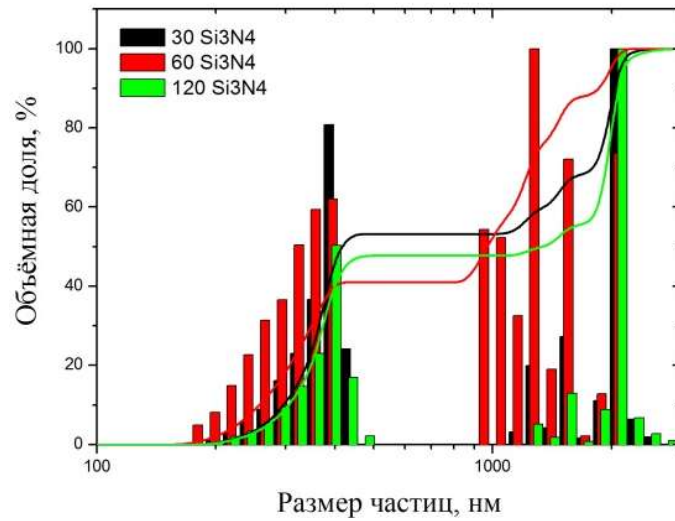


Рисунок 29. Гранулометрический состав СВС-порошков $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ при деагломерации шарами из нитрида кремния Si_3N_4 \varnothing 10 мм

Деагломерация в воде шарами \varnothing 1 мм не приводит к улучшению гранулометрического состава порошков $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (рисунок 30а), по всей видимости, по причине гидратации оксидов и коагуляции гидроксидов иттрия и магния. Напротив, дальнейший размол шарами \varnothing 1 мм YSZ в изопропиловом (iPrOH) и этиловом (EtOH) спиртах, способствует значительному снижению размера частиц СВС-порошков, лучшие результаты показывает размол в этиловом спирте. При этом гранулометрический состав, согласно данным метода динамического светорассеяния, существенным образом зависит от использованного дисперсанта. Применение ацетилацетона (AcacH) позволяет стабилизировать в суспензии частицы, в то время как *triton X100* нарушает устойчивость суспензии (рисунок 30б).

Таким образом, помол СВС-порошков в этиловом спирте с ацетилацетоном в качестве дисперсанта позволяет провести деагломерацию до уровня размеров 100 – 300 нм и является оптимальным для получения композиционной ИК-прозрачной керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

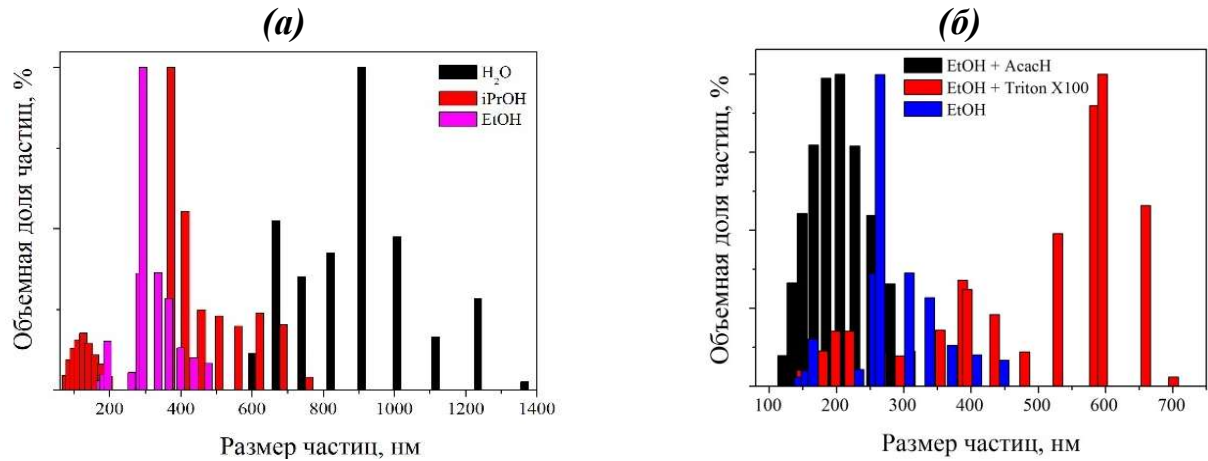


Рисунок 30. Гранулометрический состав СВС-порошков $Y_2O_3 - MgO$ при размоле в разных средах (а) и в этиловом спирте с дисперсантами – ацетилацетоном (AcacH) и triton X100 (б)

Морфология частиц СВС-порошков $Y_2O_3 - MgO$ после деагломерации дополнительно была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Как видно из микроснимков, приведенных на рисунке 31, результатом помола в планетарной мельнице является формирование отдельных частиц размером 30 – 50 нм, объединенных во вторичные агломераты. В отличие от исходных порошков, связь между первичными частицами гораздо слабее, что должно обеспечить их равномерную однородную упаковку в компакте при спекании.

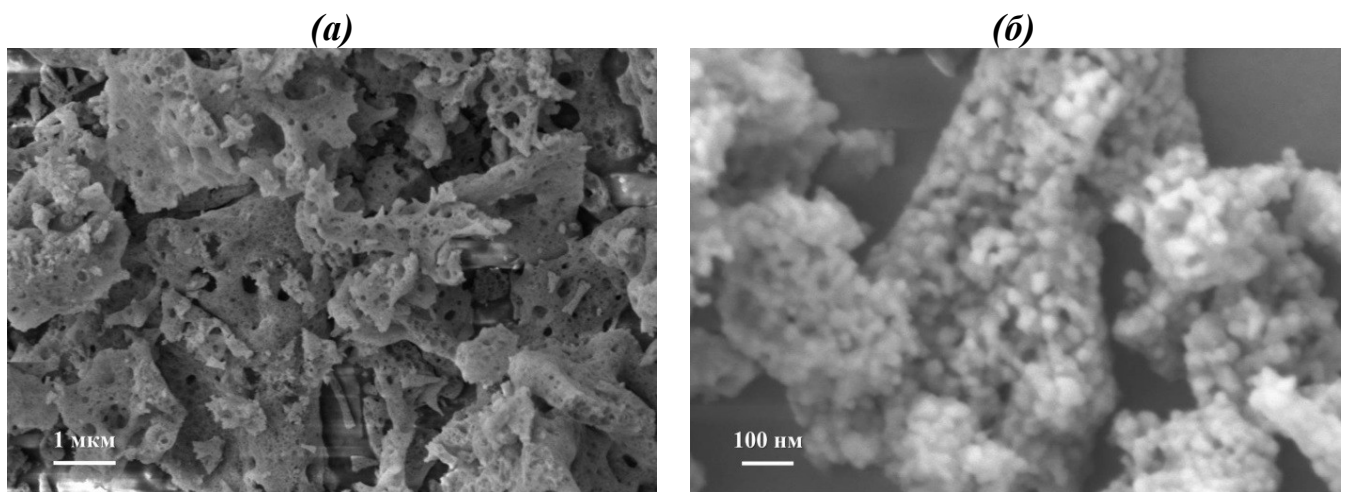


Рисунок 31. СЭМ-микроснимки СВС-порошков $Y_2O_3 - MgO$ после синтеза (а), после деагломерации в планетарной мельнице (б)

4.3 Фазовый состав продуктов СВС $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

4.3.1 Материалы на основе оксидов иттрия и диспрозия

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) синтезированных порошков $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (рисунок 32) подтверждают, что продукт СВС представляет собой смесь кубических кристаллических фаз оксида иттрия (пространственная группа Ia3-) и оксида магния (пространственная группа Fm-3m). На дифрактограммах порошков Y_2O_3 и MgO не наблюдается рефлексов других фаз или следов примесей.

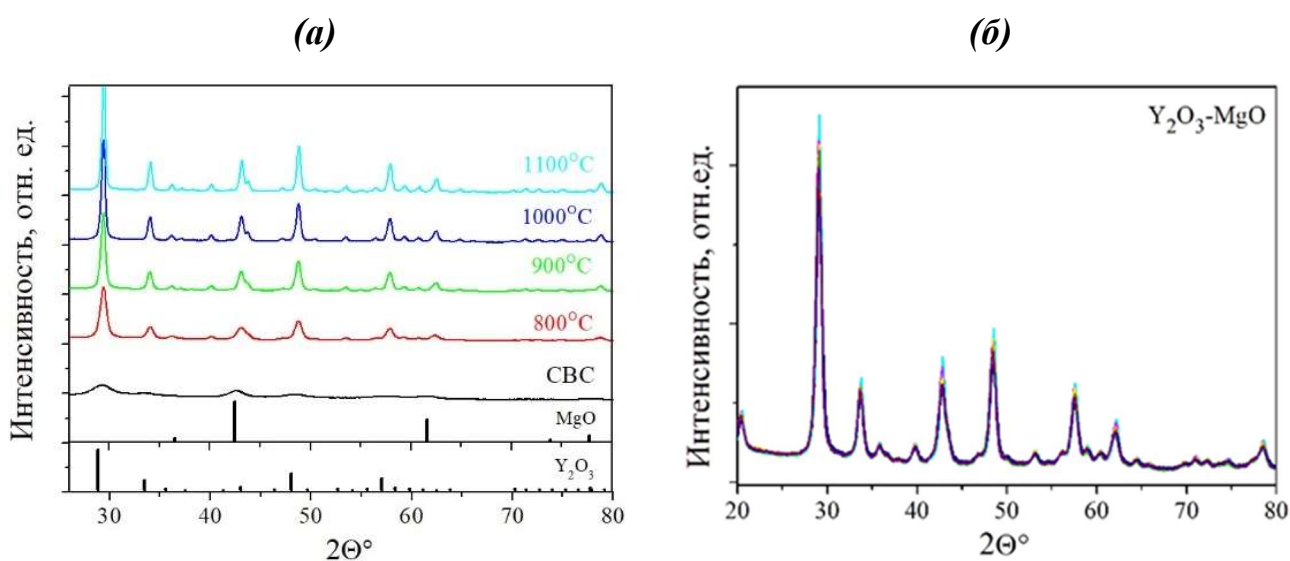


Рисунок 32. Дифрактограммы нанопорошков $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ прокаленных при разных температурах (а) и сравнение результатов РФА порошков $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ разных партий (б)

Рассчитанные методом Ритвельда параметры кристаллических фаз Y_2O_3 и MgO приведены в таблице 10. 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 ОКР. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания ведёт к увеличению интенсивности рефлексов фаз Y_2O_3 и MgO , и, соответственно, их кристалличности.

На рисунке 32б приведены результаты РФА десяти образцов порошков $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, синтезированных с 2020 по 2024 гг. Как видно, наблюдается высокая

воспроизводимость дифрактограмм. Уточнённые параметры кристаллической решётки для фаз Y_2O_3 и MgO составляют: параметр элементарной ячейки $a = (10,63 \pm 0,02)$ нм для фазы Y_2O_3 и $(4,224 \pm 0,004)$ нм для MgO , что соответствует теоретической плотности $(5,00 \pm 0,03)$ и $(3,55 \pm 0,02)$ г/см³. Область когерентного рассеяния ОКР оксидов иттрия и магния 12 и 10 нм.

Таблица 10. Фазовый состав, параметр решетки a , теоретическая плотность $\rho(P\Phi A)$ и область когерентного рассеяния $D(P\Phi A)$ фаз Y_2O_3 и MgO приготовленных СВС-порошков, отожженных при различных температурах

| $Y_2O_3 - MgO$ | Фазовый состав, масс. % | | $D(P\Phi A)$, нм | a , Å | $\rho(P\Phi A)$, г/см ³ |
|----------------|-------------------------|------|-------------------|---------|-------------------------------------|
| После СВС | Y_2O_3 | 51,1 | 5 | 10,698 | 4,902 |
| | MgO | 49,9 | 6 | 4,231 | 3,532 |
| 800°C | Y_2O_3 | 59,0 | 13 | 10,667 | 4,945 |
| | MgO | 41,0 | 12 | 4,261 | 3,461 |
| 900°C | Y_2O_3 | 60,0 | 17 | 10,661 | 4,954 |
| | MgO | 40,0 | 15 | 4,258 | 3,471 |
| 1000°C | Y_2O_3 | 60,3 | 21 | 10,657 | 4,958 |
| | MgO | 39,7 | 19 | 4,249 | 3,492 |
| 1100°C | Y_2O_3 | 59,7 | 23 | 10,654 | 4,962 |
| | MgO | 40,3 | 21 | 4,246 | 3,497 |

На рисунке 33 представлены результаты РФА СВС-порошков $Y_2O_3 - MgO$ с разным соотношением компонентов. Независимо от состава материала, рефлексы, проиндексированные на дифрактограммах, относятся к кубическим Y_2O_3 и MgO . Это свидетельствует об отсутствии фазовых превращений и реакций между Y_2O_3 и MgO во всём интервале соотношения компонентов. Вследствие нанокристаллической структуры дифракционные рефлексы всех порошков сильно уширены.

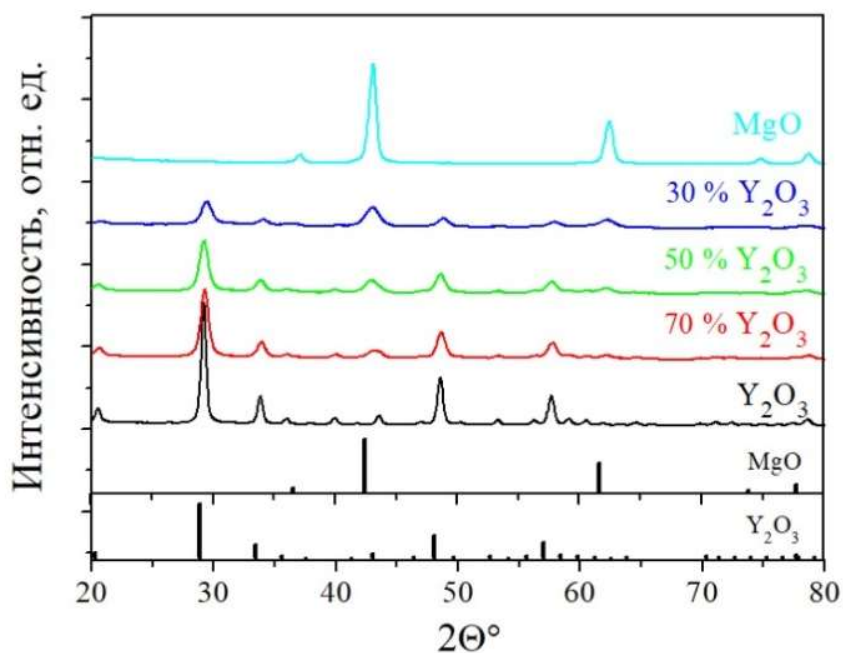


Рисунок 33. Дифрактограммы нанопорошков Y_2O_3 – MgO с объёмной долей фазы оксида магния от 0 до 100 %

Как видно из рисунка 34, аналогично материалам на основе оксида иттрия, порошки Dy_2O_3 – MgO состоят только из смеси кубических кристаллических фаз оксида диспрозия (пространственная группа $\text{Ia}\bar{3}$ -) и оксида магния (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). В таблице 11 приведены структурные свойства порошков Dy_2O_3 – MgO , прокаленных при различных температурах.

Увеличение температуры прокаливания с 800 °С до 1000 °С приводит к удвоению размера $D(\text{БЭТ})$ из-за соответствующего уменьшения удельной площади поверхности частиц. Размер кристаллитов оксида диспрозия также удваивается с повышением температуры, в то время как размер кристаллитов оксида магния остается практически неизменным. Таким образом, рекристаллизация порошков происходит главным образом за счет уплотнения оксида диспрозия, в то время как в случае оксида магния в процессе СВС уже образуются относительно крупные зерна. Визуально это хорошо видно на дифрактограммах порошков Dy_2O_3 – MgO , прокаленных при различных температурах (рисунок 34).

Таблица 11. Область когерентного рассеяния $D(P\Phi A)$, параметры элементарной ячейки и теоретическая плотность оксидов в композите $Dy_2O_3 - MgO$

| $T^\circ, ^\circ C$ | Фаза | $D(P\Phi A), \text{нм}$ | $a, \text{\AA}$ | $\rho(P\Phi A_3), \text{г/см}^3$ |
|---------------------|-----------|-------------------------|-----------------|----------------------------------|
| 800 | Dy_2O_3 | 13,5 | 10,652 | 8,197 |
| | MgO | 31,8 | 4,210 | 3,585 |
| 900 | Dy_2O_3 | 19,1 | 10,663 | 8,170 |
| | MgO | 32,5 | 4,211 | 3,583 |
| 1000 | Dy_2O_3 | 24,1 | 10,656 | 8,187 |
| | MgO | 33,1 | 4,209 | 3,588 |

Интегральное уширение дифракционных пиков Dy_2O_3 монотонно уменьшается с увеличением температуры отжига порошка, а их интенсивность возрастает. Изменения дифракционных пиков для оксида магния значительно менее интенсивны. Рассчитанные параметры элементарной ячейки и теоретические плотности фаз-компонентов Dy_2O_3 и MgO, приведенные в таблице 11, совпадают в пределах доверительного интервала со справочными данными для MgO JCPDS 45-0946 и Dy_2O_3 JCPDS 22-0612.

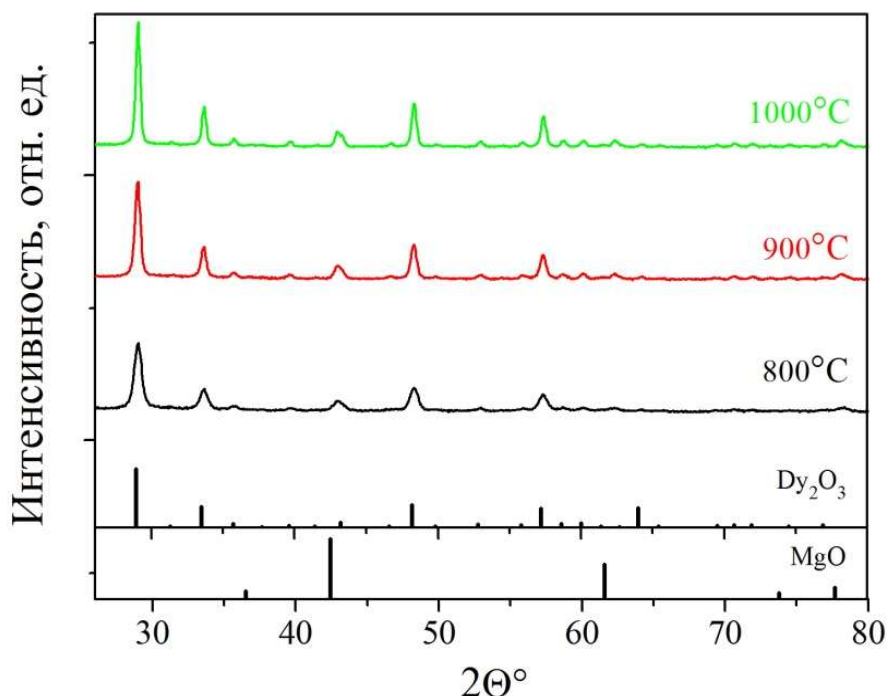


Рисунок 34. Дифрактограммы нанопорошков $Dy_2O_3 - MgO$, прокаленных при разных температурах

4.3.2 Материалы на основе оксида гадолиния

Для порошков $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ результаты рентгенографического исследования (рисунок 35) носят схожий характер. И в целом, рассчитанные значения параметров элементарных ячеек фаз оксидов магния и гадолиния находятся в соответствии с литературными значениями, что подтверждает очень малую растворимость компонентов и композитную природу продукта синтеза. Увеличение температуры отжига также приводит к увеличению интенсивности дифракционных рефлексов и формированию менее дефектных кристаллов. Рассчитанные методом Ритвельда параметры кристаллических фаз Gd_2O_3 и MgO приведены в таблице 12.

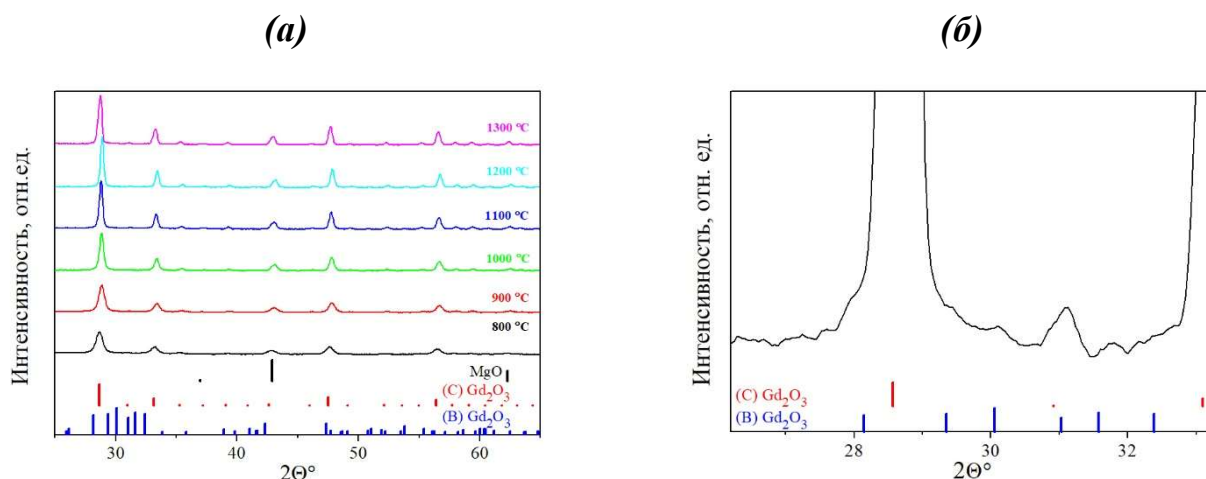


Рисунок 35. Дифрактограммы СВС-порошков $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ отожженных при температурах 800 – 1300 °С (а) и область углов 2θ 27 – 33° для образца, отожжённого при 1300 °С (б)

По литературным данным, при 1200 °С в оксиде гадолиния должен наблюдаться фазовый переход, однако только отжиг при температуре 1300 °С приводил к появлению примеси моноклинной фазы оксида гадолиния на уровне предела обнаружения метода (~ 2,5 масс. %). По всей видимости, переход является обратимым и в условиях охлаждения в муфельной печи происходит обратное формирование кубического оксида гадолиния.

Таблица 12. Фазовый состав, параметр решетки a , теоретическая плотность $\rho(P\Phi A)$ и область когерентного рассеяния $D(P\Phi A)$ фаз Gd_2O_3 и MgO приготовленных СВС-порошков, отожженных при различных температурах

| $T^\circ, ^\circ C$ | Фазовый состав, масс. % | | $D(P\Phi A), \text{ нм}$ | $a, \text{ \AA}$ | $\rho(P\Phi A), \text{ г/см}^3$ |
|---------------------|-------------------------|-------|--------------------------|------------------|---------------------------------|
| 800 | C- Gd_2O_3 | 71 | 12 | 10,819 | 7,604 |
| | MgO | 29 | 14 | 4,218 | 3,566 |
| 900 | C- Gd_2O_3 | 70 | 13 | 10,830 | 7,582 |
| | MgO | 30 | 16 | 4,220 | 3,561 |
| 1000 | C- Gd_2O_3 | 66 | 16 | 10,831 | 7,580 |
| | MgO | 34 | 23 | 4,221 | 3,558 |
| 1100 | C- Gd_2O_3 | 67 | 18 | 10,813 | 7,618 |
| | MgO | 33 | 27 | 4,215 | 3,573 |
| 1200 | C- Gd_2O_3 | 67 | 19 | 10,814 | 7,615 |
| | MgO | 33 | 29 | 4,215 | 3,574 |
| 1300 | C- Gd_2O_3 | 65 | 19 | 10,806 | 7,633 |
| | B- Gd_2O_3 | ~ 2,5 | — | — | — |
| | MgO | 35 | 25 | 4,214 | 3,576 |

4.3.3 Материалы на основе твёрдых растворов редкоземельных элементов

Помимо композитов на основе иттрия и гадолиния, на данном этапе работ были синтезированы и исследованы керамики оксида магния с оксидами скандия и лютеция. Материалы на основе Lu_2O_3 и Sc_2O_3 , на наш взгляд, являются слишком дорогими для изготовления проходной оптики и изначально рассматривались как матрица для получения люминесцентных материалов. В качестве легирующих добавок были выбраны оксиды эрбия, гольмия и тулия, ионы которых имеют полосы люминесценции и лазерной генерации в области прозрачности ИК-композиционных керамик.

На рисунке 36 приведены дифрактограммы порошков 1 % Er: Lu_2O_3 – MgO и 1 % Er: Sc_2O_3 – MgO, прокаленных при различных температурах. Полученные порошки практически аморфны. Прокаливание при температуре 800 °C приводило

к кристаллизации порошков, и образованию смеси кубической кристаллической фазы оксида магния, а также оксида скандия или лутеция. Интегральное уширение дифракционных пиков монотонно уменьшается с увеличением температуры отжига порошка, что указывает на увеличение размеров кристаллитов, пиков других фаз не наблюдается.

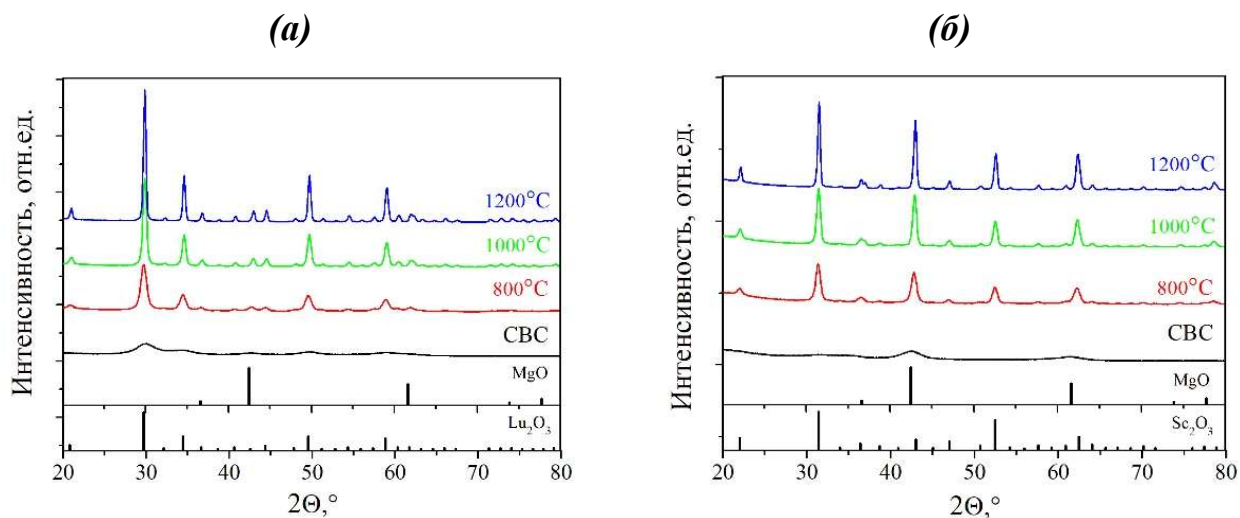


Рисунок 36. Рентгенограммы полученных методом CBC порошков 1 % Er: Lu_2O_3 – MgO (а) и 1 % Er: Sc_2O_3 – MgO (б), прокаленных при различных температурах. Индексы Миллера для фазы MgO выделены красным цветом

Характеристики кристаллической структуры CBC-порошков, рассчитанные по результатам рентгенофазового анализа, приведены в таблице 13. Из-за аморфизации результаты расчета параметров элементарной ячейки в порошках после синтеза дают значения, которые резко отличаются от значений в других порошках. Это может быть связано как с систематической ошибкой при численном уточнении из-за большого интегрального уширения, так и с реальным увеличением параметров элементарной ячейки в результате размерного эффекта. В случае прокаленных порошков рассчитанные параметры элементарной ячейки и, следовательно, теоретические плотности фаз соответствуют в пределах доверительного интервала литературным данным для MgO [221], Lu_2O_3 [222] и Sc_2O_3 [223]. Добавленный Er_2O_3 , по-видимому, полностью растворяется в матрице оксида лутеция или скандия и не оказывает заметного влияния на параметры ячеек из-за низкой концентрации. Количественный фазовый анализ прокаленных

порошков показывает соответствие заданному соотношению (50:50 по объему) с погрешностью не более 3 %.

Таблица 13. Результаты рентгенофазового анализа порошков 1 % Er: Lu₂O₃ – MgO и 1 % Er: Sc₂O₃ – MgO

| $T^\circ, ^\circ\text{C}$ | Фазовый состав, масс. % | | $a, \text{\AA}$ | $\rho(P\Phi A), \text{г/см}^3$ | $\varphi'(MgO), \%$ |
|---------------------------|--------------------------------|------|-----------------|--------------------------------|---------------------|
| После СВС | Lu ₂ O ₃ | 69,7 | 10,53(9) | 9,07 | |
| | MgO | 30,3 | 4,29(4) | 3,38 | 53,8 |
| 800 | Lu ₂ O ₃ | 72,0 | 10,398(8) | 9,40 | |
| | MgO | 28,0 | 4,228(4) | 3,54 | 50,8 |
| 1000 | Lu ₂ O ₃ | 73,2 | 10,399(3) | 9,40 | |
| | MgO | 26,8 | 4,221(2) | 3,56 | 49,2 |
| 1200 | Lu ₂ O ₃ | 74,0 | 10,392(2) | 9,42 | |
| | MgO | 26,0 | 4,217(2) | 3,57 | 48,1 |
| | | | | | |
| $T^\circ, ^\circ\text{C}$ | Фазовый состав, масс. % | | $a, \text{\AA}$ | $\rho(P\Phi A), \text{г/см}^3$ | $\varphi'(MgO), \%$ |
| После СВС | Sc ₂ O ₃ | 58,8 | 9,6(2) | 4,17 | |
| | MgO | 41,2 | 4,30(9) | 3,37 | 46,5 |
| 800°С | Sc ₂ O ₃ | 54,3 | 9,857(9) | 3,83 | |
| | MgO | 45,7 | 4,223(4) | 3,55 | 47,6 |
| 1000°С | Sc ₂ O ₃ | 54,6 | 9,856(6) | 3,83 | |
| | MgO | 45,4 | 4,219(3) | 3,56 | 47,2 |
| 1200°С | Sc ₂ O ₃ | 53,7 | 9,858(3) | 3,82 | |
| | MgO | 46,3 | 4,218(2) | 3,57 | 48,0 |

Аналогично, на дифрактограммах порошков Er: Y₂O₃ – MgO и Er: Gd₂O₃ – MgO (рисунок 37) наблюдаются только кубические фазы: RE₂O₃ со структурой объемно-центрированного биксбиита (или С - типа) и MgO со структурой типа NaCl. Близость радиусов ионов Er³⁺ (0,89 Å) к радиусам ионов Y³⁺ (0,90 Å) и Gd³⁺ (0,938 Å) (все значения соответствуют VI-кратной координации кислородом) приводит к очень небольшим изменениям параметров ячейки в результате легирования. Дифракционные пики значительно уширены из-за наноразмерности порошков; размеры кристаллитов для каждой фазы

составляют порядка 10 нм. Рассчитанные параметры кристаллических фаз в композитах Er: Y₂O₃ – MgO и Er: Gd₂O₃ – MgO приведены в таблице 14.

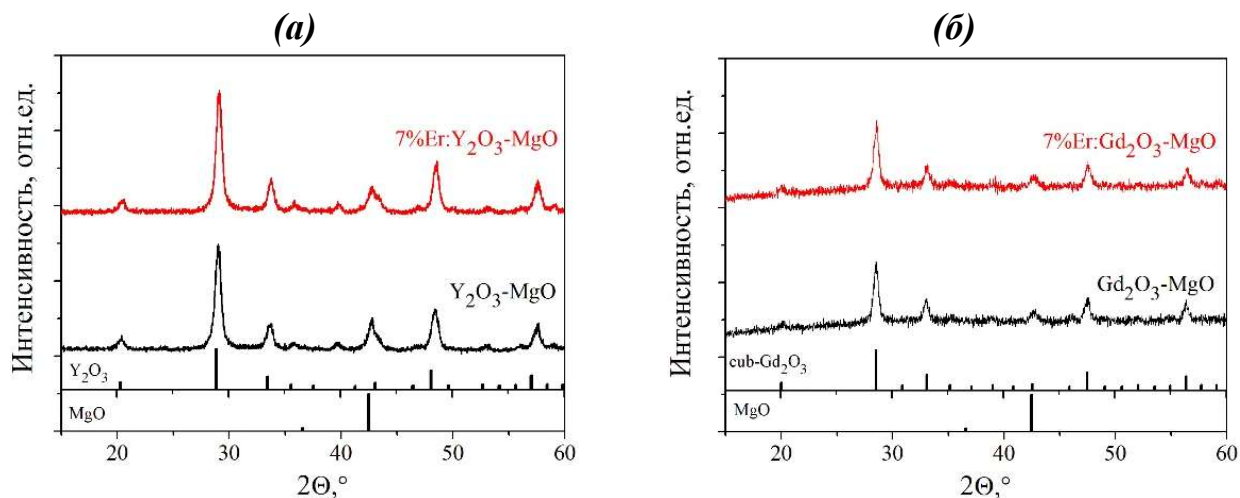


Рисунок 37. Дифрактограммы нанопорошков Er: Y₂O₃ – MgO (а) и Er: Gd₂O₃ – MgO (б), полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Таблица 14. Результаты рентгенофазового анализа порошков Er: Y₂O₃ – MgO и Er: Gd₂O₃ – MgO

| Состав материала | Параметр элементарной ячейки a , Å | | | $D(P\Phi A)$, нм | | |
|---|--------------------------------------|-------|--------------------------------|-------------------------------|------|--------------------------------|
| | Y ₂ O ₃ | MgO | Gd ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ | MgO | Gd ₂ O ₃ |
| Y ₂ O ₃ – MgO | 10,638 | 4,222 | – | 14,3 | 11,8 | – |
| Er:Y ₂ O ₃ – MgO | 10,613 | 4,213 | – | 14,8 | 9,4 | – |
| Gd ₂ O ₃ – MgO | – | 4,230 | 10,826 | – | 14,4 | 18,3 |
| Er:Gd ₂ O ₃ – MgO | – | 4,231 | 10,810 | – | 11,6 | 17,5 |

Схожие результаты были получены при легировании композиционных порошков оксидами тулия и гольмия. На рисунке 38а приведены результаты РФА композитных СВС-порошков RE₂O₃ – MgO разного состава, легированных 7 мол. % ионов Tm³⁺.

Положение дифракционных максимумов RE₂O₃ – MgO (RE = Y, Sc, Lu, Gd) изменяется в соответствии с ионным радиусом иона RE³⁺ основы от гадолиния к скандию [225]. Для сравнения на рисунке 38б приведены дифрактограммы порошков Lu₂O₃ – MgO легированных ионами разных редкоземельных элементов.

В виду близости ионных радиусов и образования твердого раствора введение легирующего компонента практически не влияет на положение рефлексов.

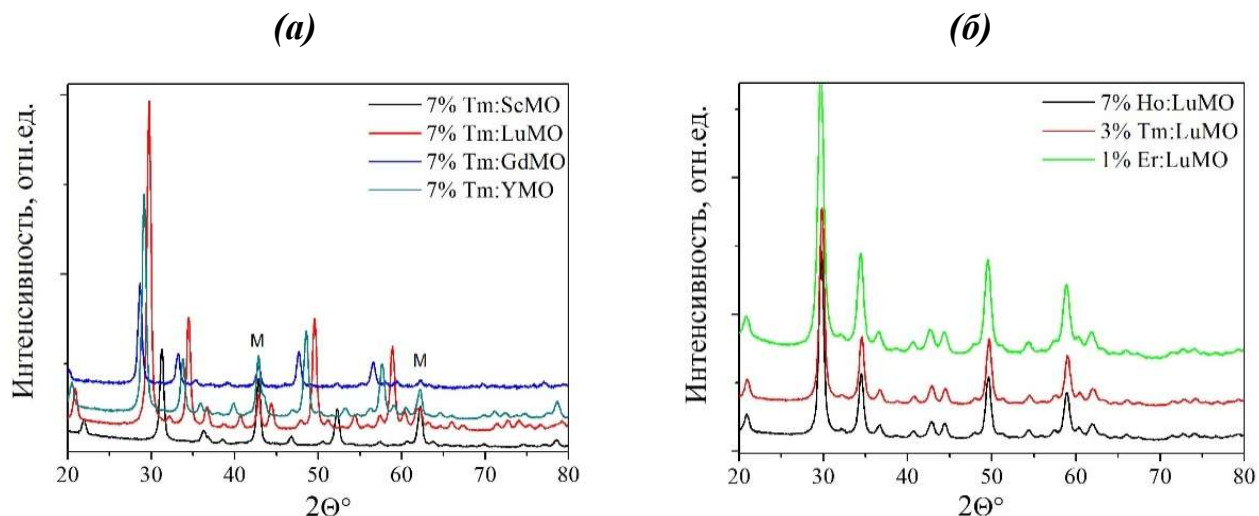


Рисунок 38. Результаты РФА композитных СВС-порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), легированных ионами Tm^{3+} (рефлексы фазы MgO обозначены «М», остальные – RE_2O_3) – (а), $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, легированного ионами разных редкоземельных элементов – (б)

4.4 Дисперсность продуктов синтеза $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

В таблице 15 приведены результаты измерения удельной площади поверхности и среднего эквивалентного диаметра СВС-порошков разного состава. По результатам адсорбционно-структурного анализа, порошки имеют близкую дисперсность, значения среднего эквивалентного диаметра $D(\text{БЭТ})$ по сравнению имеют небольшой разброс и лежат в диапазоне 30 – 50 нм.

Как и в случае исследования фазового состава, дополнительно было проведено измерение удельной площади поверхности порошков $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с объёмной долей фазы оксида магния от 0 до 100 %. Значения $S(\text{БЭТ})$, а также $D(\text{БЭТ})$ в сравнении с $D(\text{РФА})$, для данных порошков без дополнительного отжига приведены на рисунке 39.

Значение величины удельной площади поверхности $S(\text{БЭТ})$ полученных порошков практически не зависит от состава и находится в диапазоне 60 – 75 $\text{м}^2/\text{г}$ (рисунок 39), что объясняется общим для всех составов механизмом протекания

СВС-реакции. Эквивалентный размер $D(БЭТ)$ частиц порошка, определенный из значения удельной поверхности, в 2 – 3 раза превышает размер области когерентного рассеяния $D(РФА)$. Это связано как с поликристаллической структурой первичных частиц, так и с неравноосной их формой.

Таблица 15. Результаты определения удельной площади поверхности и среднего эквивалентного диаметра СВС-порошков $RE_2O_3 - MgO$ методом БЭТ

| № | Материал | $S(БЭТ)$, м ² /г | $D(БЭТ)$, нм | № | Материал | $S(БЭТ)$, м ² /г | $D(БЭТ)$, нм |
|---|-------------------------|---------------------------------|------------------|----|-------------------------|---------------------------------|------------------|
| 1 | $Y_2O_3 - MgO$ | 36,1 | 38,7 | 9 | 3 % Тм: $Lu_2O_3 - MgO$ | 24,6 | 37,6 |
| 2 | 7 % Er: $Y_2O_3 - MgO$ | 32,6 | 41,6 | 10 | $Y_2O_3 - MgO$ | 37,58 | 37,1 |
| 3 | 7 % Ho: $Y_2O_3 - MgO$ | 33,5 | 40,6 | 11 | $Y_2O_3 - MgO$ | 37,24 | 37,4 |
| 4 | 7 % Тм: $Y_2O_3 - MgO$ | 29,8 | 47 | 12 | $Y_2O_3 - MgO$ | 30,24 | 41,7 |
| 5 | 7 % Тм: $Gd_2O_3 - MgO$ | 24,31 | 44,2 | 13 | $Y_2O_3 - MgO$ | 33,39 | 42,0 |
| 6 | 7 % Тм: $Sc_2O_3 - MgO$ | 33,51 | 48,3 | 14 | 5 % Ho: $Sc_2O_3 - MgO$ | 33,78 | 47,9 |
| 7 | 7 % Тм: $Lu_2O_3 - MgO$ | 20,78 | 44,5 | 15 | 3 % Тм: $Sc_2O_3 - MgO$ | 31,58 | 51,3 |
| 8 | 5 % Ho: $Lu_2O_3 - MgO$ | 22,54 | 41,0 | 16 | $Dy_2O_3 - MgO$ | 26,0 | 40,0 |

Таким образом, выбор оксида редкоземельного элемента и соотношение фаз оксида РЗЭ и оксида магния практически не влияет на дисперсность получаемых порошков.

Гораздо более заметное влияние на дисперсность оказывает соотношение в прекурсор окислителя и горючего. В таблице 16 приведены рассчитанные 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). Согласно методу БЭТ, все порошки после синтеза имеют удельную площадь поверхности 60 – 80 м²/г, что соответствует эквивалентному среднему

диаметру ~ 20 нм. Размеры кристаллитов $D(P\Phi A)$ фаз Y_2O_3 и MgO в полученных порошках, отожженных при $900^\circ C$ в течение 5 ч, составили 17 нм и 15 нм

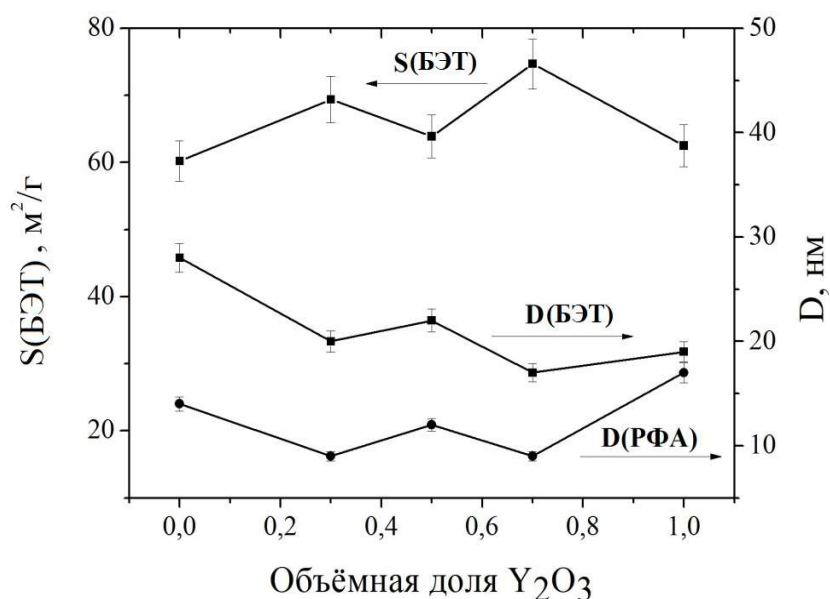


Рисунок 39. Удельная площадь поверхности $S(БЭТ)$, эквивалентный средний размер частиц $D(БЭТ)$ и размер области когерентного рассеяния $D(P\Phi A)$ порошков на основе MgO и Y_2O_3 разного состава соответственно.

Таблица 16. Удельная площадь поверхности $S(БЭТ)$ и эквивалентный диаметр частиц $D(БЭТ)$ СВС-порошков $Y_2O_3 - MgO$ полученных из прекурсоров различного состава

| Образец | $S(БЭТ)$ после синтеза | $D(БЭТ)$ после синтеза | $S(БЭТ)$ $800^\circ C$, m^2/g | $D(БЭТ)$ $800^\circ C$, нм |
|---------|------------------------|------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Gly 90 | 65,3 | 21,4 | 32,0 | 43,7 |
| Gly 100 | 65,9 | 21,2 | 35,2 | 39,7 |
| Gly 110 | 63,2 | 22,1 | 34,9 | 40,0 |
| Gly 120 | 79,9 | 17,5 | 40,5 | 34,5 |

При этом зависимости между $D(P\Phi A)$ и составом прекурсора не прослеживается. По всей видимости, после синтеза порошки содержат побочные продукты, и их кристаллическая структура формируется не полностью из-за высокой скорости охлаждения после сжигания. Отжиг приводит к удалению примесей и кристаллизации частиц. В результате $S(БЭТ)$ уменьшается в два раза, а

$D(BЭT)$ коррелирует с содержанием горючего: чем выше доля глицина, тем меньше средний диаметр частиц. Эти данные соответствуют значениям, опубликованным авторами [124]. Более важно, что такие результаты коррелируют с данными термодинамического исследования реакционной системы $Y(NO_3)_3-2Mg(NO_3)_2$ – глицин, согласно которым с увеличением доли горючего увеличивается объём и количество вещества газообразных продуктов реакций синтеза, ответственных за диспергирование шихты и получение высокодисперсного продукта.

4.5 Синхронный термоанализ СВС-порошков RE_2O_3-MgO

Порошки после синтеза имели бурый оттенок, что свидетельствует о наличии загрязнений соединениями углерода. Для установления условий их отжига было проведено исследование продукта синтеза методом ТГ/ДСК.

Как следует из результатов синхронного термического анализа продукта СВС, приведённого на рисунке 40, прокаливание приводит к значительной потере массы $\sim 10\%$. При температурах ниже $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ снижение массы вызвано удалением физически адсорбированной воды. Этому участку соответствует чёткий эндотермический эффект с пиком при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дальнейшая убыль массы в диапазоне $300-600\text{ }^{\circ}\text{C}$ может быть связана с химическим взаимодействием остаточных непрореагировавших компонентов горючего (глицин) и окислителя (нитраты металлов) или полупродуктов их разложения. На кривой ДСК этот диапазон выражен в виде размытого экзотермического эффекта. Повышение температуры до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопровождается монотонным уменьшением массы без заметных тепловых эффектов. Основной причиной убыли массы на данном участке представляется разложение гидроксидов и карбонатов РЗЭ и магния, неизбежно присутствующих даже в прокаленных высокодисперсных порошках.

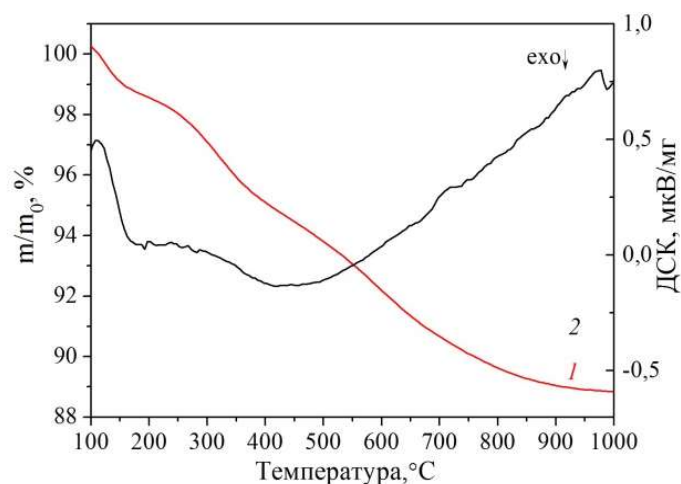


Рисунок 40. Результаты совместной термогравиметрии – дифференциальной сканирующей калориметрии СВС-порошков Y_2O_3-MgO

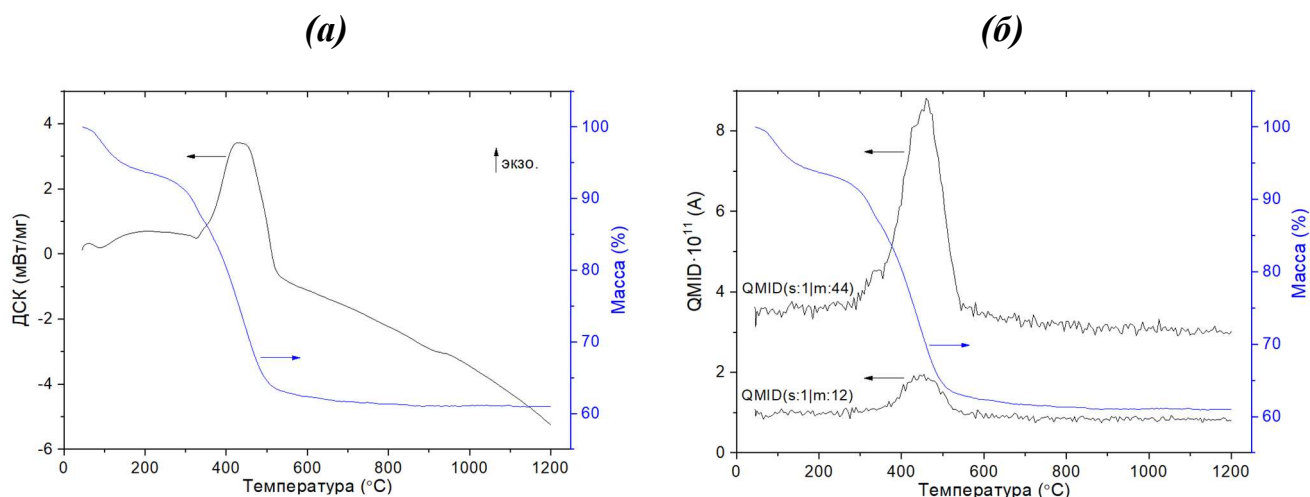


Рисунок 41. (а) ТГ/ДСК Дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещённая с термогравиметрией порошков MgO после СВС в потоке воздуха; (б) интенсивность сигнала масс-анализатора выделяющихся газов от температуры образца

Дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещённая с термогравиметрией (рисунок 41) показывает, что выгорание углеродсодержащих соединений в порошках оксида магния происходит в температурном интервале $355 - 520\text{ }^{\circ}\text{C}$. Масс-спектрометрический анализ отходящих газов в этом интервале температур показывает присутствие только двух пиков, оба из которых можно отнести к углекислому газу. При более низких температурах также наблюдается потеря массы, которую мы связываем с десорбцией воды. Определение воды при

масс-спектрометрическом анализе затруднено в связи с высоким фоновым содержанием воды в газе-носителе (ТГ/ДСК проводился в потоке атмосферного воздуха).

4.6 ИК-спектроскопия порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Инфракрасные спектры (рисунок 42) подтверждают загрязнение полученных нанопорошков. Полоса поглощения в районе 3500 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп ($\text{O} - \text{H}$). Связанные пики поглощения около 1500 см^{-1} объясняются колебаниями карбонатных групп. Их источником является неполное сгорание прекурсора СВС, а также взаимодействие основных поверхностей Y_2O_3 и MgO с атмосферной водой и углекислым газом. Аналогичный процесс наблюдался и в случае других порошков, полученных из СВС-оксидов редкоземельных элементов [225]. В порошках, отожженных при температуре 1000°C , происходит значительное снижение содержания примесей.

На рисунке 43 приведены ИК-Фурье спектры порошков $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ разного состава, прокаленных при 800°C . Для всех исследованных образцов высокая удельная поверхность порошков приводит к значительной адсорбции воды из атмосферы, что проявляет себя широким пиком валентных колебаний гидроксильных групп с максимумом на $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ и деформационными колебаниями $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ на $\sim 1655 \text{ см}^{-1}$. Значительная основность оксида иттрия и, особенно, оксида магния приводит к образованию на поверхности карбонатов металлов, которые обнаруживаются по интенсивным валентным колебаниям CO_3^{2-} -групп с максимумами в области $\sim 1020 \text{ см}^{-1}$ (ν_1), $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ (ν_3) и $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ (ν_3) и деформационному колебанию $\sim 980 \text{ см}^{-1}$ (ν_2). Интенсивность данных полос возрастает с увеличением доли оксида магния в порошке.

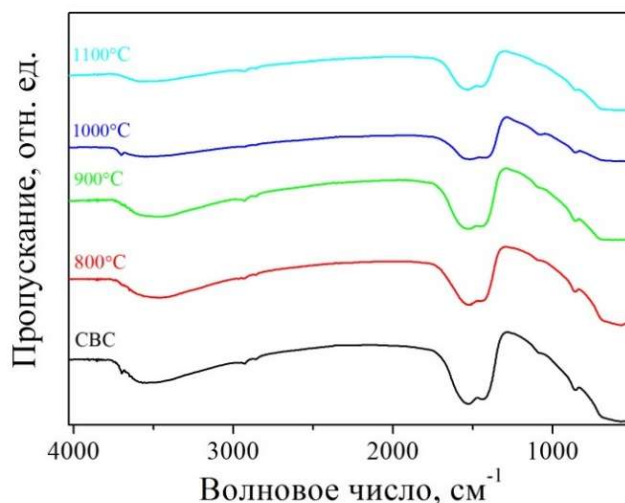


Рисунок 42. ИК-спектры пропускания CVC-нанопорошков $Y_2O_3 - MgO$, прокаленных на воздухе при различных температурах

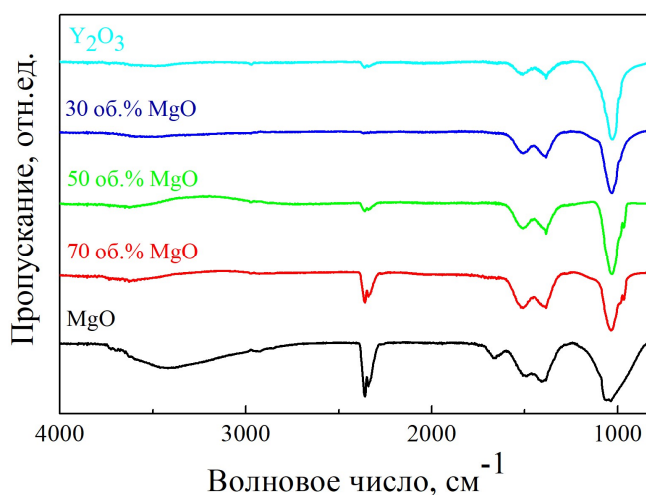


Рисунок 43. ИК-спектры пропускания порошков $Y_2O_3 - MgO$ разного состава

4.7 Примесный состав CVC-порошков $Y_2O_3 - MgO$

В таблице 17 приведены результаты определения примесей в синтезированных порошках $Y_2O_3 - MgO$ по данным ИСП - МС. Основными примесями металлов являются Al, Ca, Na, Fe, P, S. Содержание остальных примесей не превышает 2 ppm. Источником загрязнений, по всей видимости, являются примеси, содержащиеся в исходных порошках. Наблюдается прямая корреляция чистоты исходных соединений (см. таблицу 6) и чистоты CVC-порошков, причём за счёт использования чистого реактива оксида иттрия, интегральное содержание примесей кальция, железа и натрия даже уменьшается.

Таблица 17. Результаты определения примесей в образцах СВС-порошков Y_2O_3 - MgO

| Образец Примесь | Y_2O_3-MgO (ХЧ Люм) | Y_2O_3-MgO (Ч) | Y_2O_3-MgO (ОСЧ) | Y_2O_3-MgO (ЧДА) |
|--------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Концентрация, ppm | | | |
| Al | 5,6±0,2 | 14±1 | 3,7±0,1 | 12,5±0,5 |
| As | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| Ba | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 |
| Ca | 14±1 | 145±10 | 14±1 | 260±20 |
| Cd | 0,011±0,003 | <0,006 | 0,021±0,005 | <0,006 |
| Ce | 0,41±0,03 | 0,14±0,02 | 29±3 | 0,70±0,03 |
| Co | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Cr | 0,35±0,02 | 1,3±0,1 | 0,35±0,01 | 1,5±0,1 |
| Cu | 0,18±0,02 | 0,13±0,01 | 0,21±0,02 | 0,14±0,02 |
| Dy | 0,38±0,05 | 0,36±0,05 | 0,36±0,02 | 0,35±0,04 |
| Er | 0,22±0,02 | 0,23±0,02 | 0,6±0,1 | 0,36±0,03 |
| Eu | <0,03 | <0,03 | <0,03 | <0,03 |
| Fe | 3,2±0,3 | 14,5±0,5 | 3,1±0,2 | 48±1 |
| K | 5,1±0,3 | 10,7±0,2 | 1,7±0,1 | 17±1 |
| Li | 0,35±0,02 | 1,8±0,2 | 0,19±0,02 | 0,7±0,1 |
| Mn | 1,5±0,1 | 6,4±0,2 | 1,1±0,1 | 4,7±0,2 |
| Na | 22±1 | 25±1 | 3,8±0,5 | 46±2 |
| Ni | 0,31±0,01 | 0,6±0,2 | 0,6±0,2 | 1,3±0,2 |
| P | 6±1 | 5±1 | 8±1 | 8±1 |
| Pb | 0,67±0,02 | 0,12±0,01 | 0,30±0,02 | 0,38±0,02 |
| Pr | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 |
| S | 55±5 | 180±20 | 45±5 | 150±20 |
| Si | <40 | <40 | <40 | <40 |
| Sn | 0,11±0,01 | 0,07±0,01 | 0,14±0,02 | 0,06±0,01 |
| Tb | 0,008±0,002 | 0,027±0,005 | 0,010±0,002 | 0,020±0,005 |
| Ti | <0,1 | 0,31±0,05 | 0,5±0,1 | 0,19±0,02 |
| U | 0,019±0,002 | 0,021±0,001 | 0,018±0,002 | 0,022±0,005 |
| V | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 |
| Yb | 1,3±0,1 | 1,1±0,1 | 0,9±0,1 | 6,5±0,5 |
| Zn | 4,8±0,3 | 3,0±0,2 | 8±1 | 2,0±0,2 |
| Zr | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |

Важным является сохранение содержания примесей распространенных элементов на уровне исходных реактивов, хотя можно было ожидать загрязнения материалами аппаратуры (например, кремнием, либо компонентами нагревательных элементов). Проводя сравнение с предварительно

сформулированным требованиям, можно ожидать ухудшения пропускания ИК-композитов, получаемых из реактивов марок Ч и ЧДА.

4.8 Заключение к главе 4

При помощи совокупности методов инструментального анализа показано, что глицин-нитратный метод СВС позволяет получать высокодисперсные порошки $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ контролируемой дисперсности и химического состава. Установлено, что синтезированные порошки $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ имеют композитную природу и по кристаллической структуре соответствуют целевым материалам. В отличие от порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Dy}$), фазовый состав которых не изменяется при термической обработке, для $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ при температуре 1300 °С наблюдается частичное превращение кубической фазы оксида гадолиния в моноклинную.

Морфология порошков характеризуется наличием рыхлых агломератов с пористой структурой, что является следствием интенсивного газообразования при СВС, дополнительный отжиг при температурах порядка 900 – 1100 °С приводит к формированию равномерно распределённых равноосных частиц размером порядка 50 нм. Рассчитанный средний эквивалентный диаметр находится на уровне 40 – 60 нм и не зависит от оксида РЗЭ-основы.

Методом ИК-Фурье спектроскопии было установлено присутствие в синтезированных порошках гидроксильных и карбонатных групп, термогравиметрически показано, что доля летучих примесей составляет ~ 10 масс. %.

Помол СВС-порошков в этиловом спирте с ацетилацетоном в качестве дисперсанта позволяет провести деагломерацию до уровня размеров 100 – 300 нм и является оптимальным для получения композиционной ИК-прозрачной керамики.

По совокупности структурных и морфологических свойств СВС-порошки $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ удовлетворяют требованиям для получения оптической керамики.

Глава 5. Формирование микроструктуры $Y_2O_3 - MgO$ при консолидации разными методами

5.1 Электроимпульсное плазменное спекание

На рисунке 44 представлена характерная кривая усадки образца керамики $Y_2O_3 - MgO$ при консолидации методом ЭИПС. Усадка компактов происходила в два этапа. Первый из них проявляется при температурах до $700^\circ C$ и обусловлен приложением нагрузки к спекаемому образцу. Второй, соответствующий интервалу $700 - 1200^\circ C$, отражает спекание композиционной керамики. Дальнейший нагрев приводит к диффузионному удалению пор, но сопровождается увеличением среднего размера зерен, как будет показано ниже.

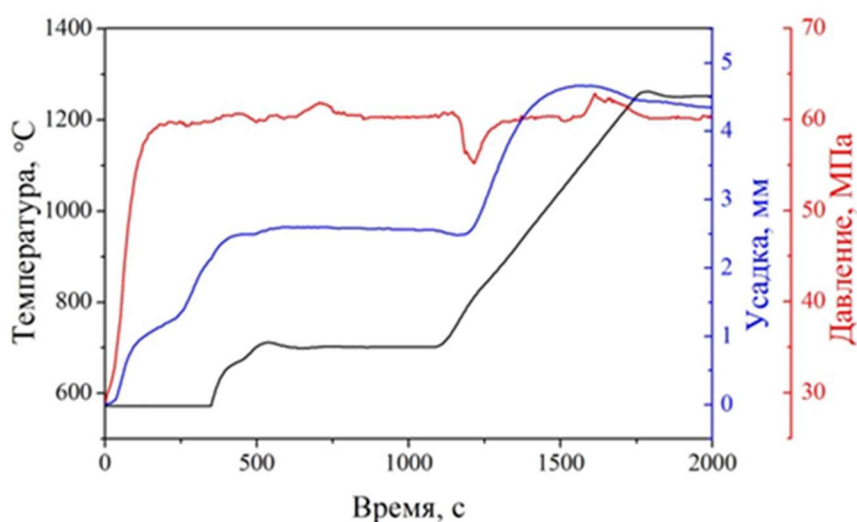


Рисунок 44. Характерный режим ЭИПС порошков $Y_2O_3 - MgO$

На рисунке 45 представлены СЭМ-изображения поверхности сколов керамики $Y_2O_3 - MgO$. Разница в атомных массах металлов обеспечивает хорошую контрастность на снимках тёмных зёрен оксида магния и светлых – оксида иттрия.

Средний размер зерен керамики $Y_2O_3 - MgO$ практически линейно увеличивается с повышением температуры спекания от $1050^\circ C$ до $1200^\circ C$, а при температуре $1250^\circ C$ начинает интенсивно расти. На микроснимках композитной керамики хорошо видны остаточные поры (рисунок 45). Наименьшее их количество наблюдается в образцах, спеченных при температурах $1150 - 1200^\circ C$. Характерные размеры пор сопоставимы со средним размером зерна. Повышение

температуры спекания до 1250 °С не приводит к удалению пор, а наоборот сопровождается ускоренной миграцией границ зерен, что приводит к захвату наноразмерных пор объемом зерна. Относительно крупные субмикронные поры становятся центрами слияния таких наноразмерных пор и увеличиваются в объеме в процессе спекания [181].

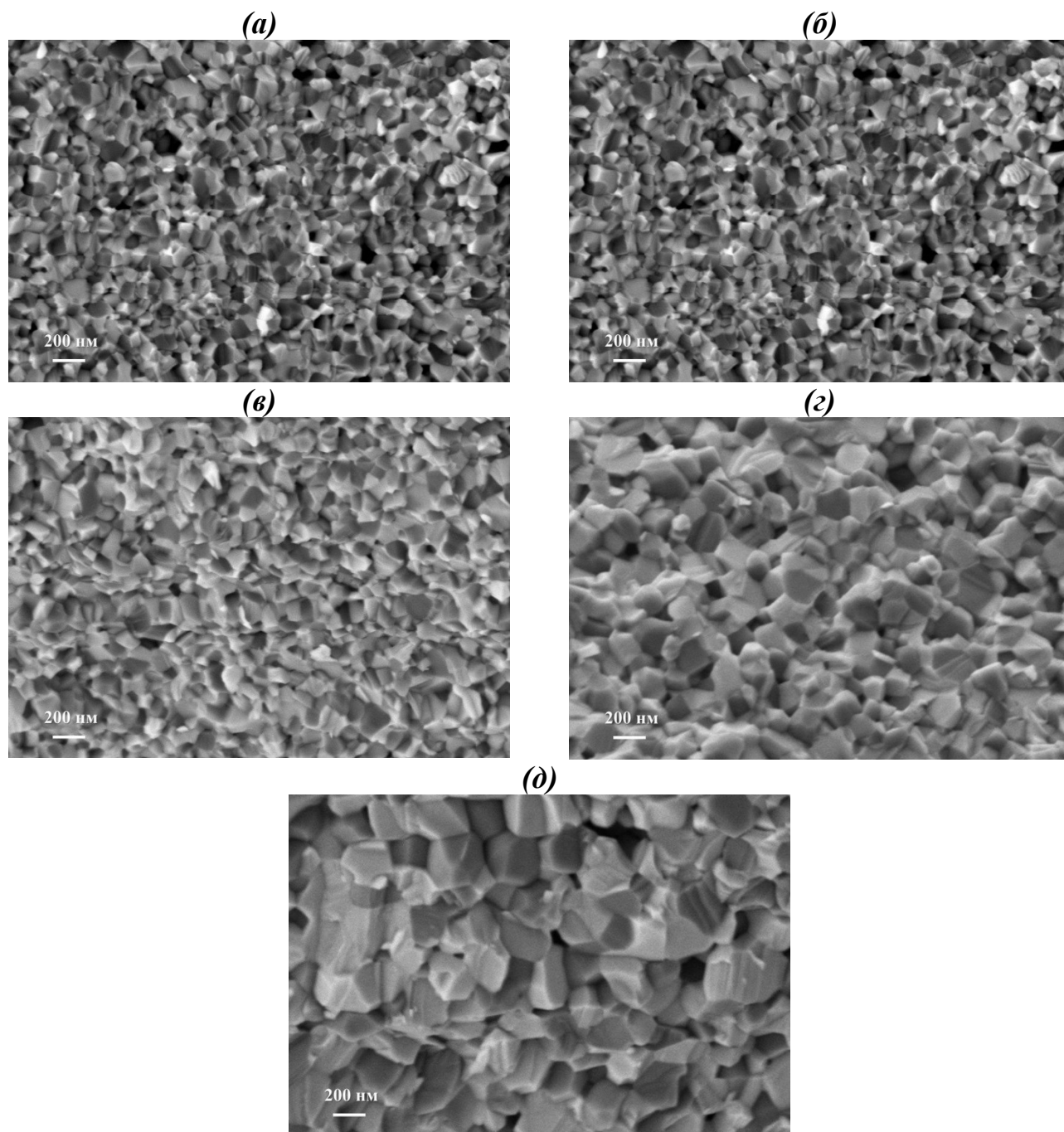


Рисунок 45. СЭМ-микроснимки поверхности сколов керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученной ЭИПС при 1050 (а), 1100 (б), 1150 (в), 1200 (г) и 1250 °С (д)

На рисунке 46 показаны спектры пропускания композитной керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученной при различных температурах спекания, а также после дополнительного отжига на воздухе при температуре 1100 °С (рисунки 46а и б соответственно). Максимальное светопропускание ($\sim 40\%$ при длине волны 5 мкм) керамики после ЭИПС достигнуто на образце, полученном при температуре 1050 °С. По-видимому, это связано со значительным загрязнением керамики углеродсодержащими примесями, наличие которых приводит к оптическим потерям во всем спектральном диапазоне. Присутствие углерода заметно по серому цвету образцов, интенсивность которого возрастает с повышением температуры спекания. Снижение пропускания также может быть связано с частичным восстановлением оксидов металлов и появлением значительного количества кислородных вакансий, что также может привести к потемнению образцов. Это объясняет тот факт, что образец с минимальной температурой спекания 1050 °С обладает наибольшим светопропусканием. В этом образце меньше загрязнение углеродом, а температура недостаточна для интенсивного восстановления оксидов магния и иттрия.

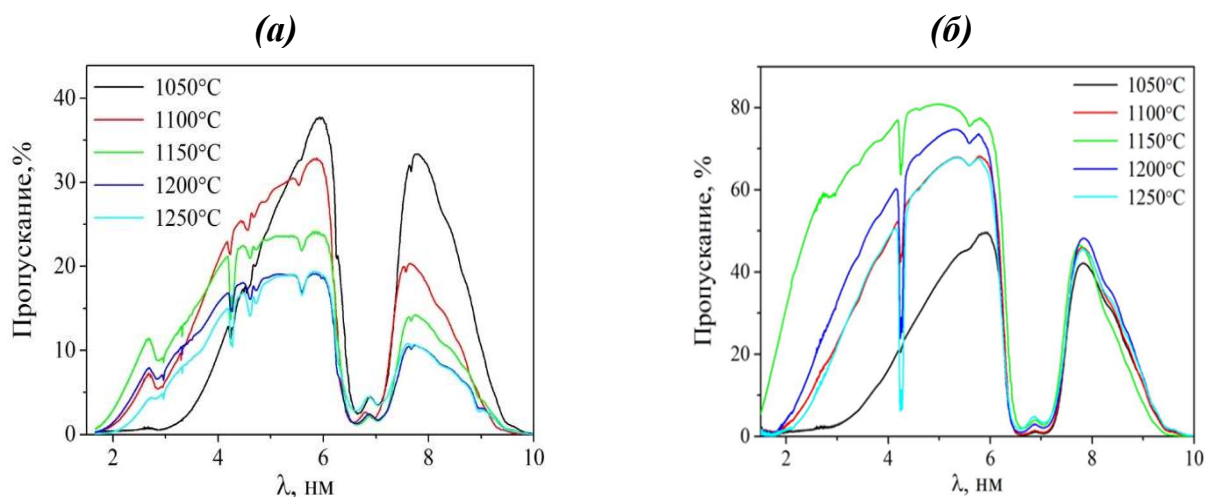


Рисунок 46. ИК-спектры пропускания композитной керамики $Y_2O_3 - MgO$ после ЭИПС (а) и после дополнительного отжига при 1100°С в течение 5 ч (б)

После отжига на воздухе при температуре 1100 °С композитная керамика $Y_2O_3 - MgO$ меняет цвет на белый, а светопропускание значительно повышается. Образец, полученный при температуре 1150 °С, обладает максимальным пропусканием (80,9 % на длине волны 5 мкм). Более низкое значение оптического

пропускания керамики, полученной при температуре 1200 °С, несмотря на более высокую измеренную плотность, может быть связано с ростом зёрен и укрупнением пор. Большое количество крупных пор, несмотря на меньшую объёмную долю, а также более широкое распределение пор по размерам, приводят к более интенсивному рассеянию излучения.

Подобно спектрам пропускания порошков, в спектрах композитной керамики $Y_2O_3 - MgO$ наблюдается интенсивная полоса поглощения на длинах волн около 7 мкм, вызванная содержанием остаточных карбонатных групп, и в области 3 мкм, связанная с гидроксильными группами. Эти полосы характерны для композитной керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученной другими авторами методами ЭИПС и горячего прессования [129, 148, 190]. Кроме того, на длине волны 4,25 мкм наблюдается резкий пик поглощения валентных колебаний диоксида углерода, образующегося при разложении карбонатных групп на стадиях ЭИПС и после отжига.

По-видимому, для снижения уровня поглощения требуются дополнительные исследования влияния атмосферы отжига исходных порошков на содержание примесей, а также использование низкотемпературных режимов спекания, таких как ЭИПС при высоком давлении.

В таблице 18 приведены характеристики керамических образцов, полученных при температурах спекания 1050 – 1250 °С. Видно, что плотность и оптическое пропускание на длине волны 5 мкм максимальны для керамики, спеченной при температурах 1150 – 1200 °С. По всей видимости, отклонение плотности образцов $Y_2O_3 - MgO$ от теоретического значения обусловлено наличием остаточной пористости, а появление экстремальной зависимости плотности образцов от температуры спекания объясняется ростом и коалесценцией пор.

По сравнению с результатами наиболее близкой по содержанию работы [70], где максимальное пропускание имел образец, полученный при температуре 1300 °С, более низкая оптимальная температура спекания (1150 °С) в нашем случае может быть обусловлена отличием условий подготовки порошка к спеканию. Пониженная температура предварительного отжига порошков СВС (800 °С вместо 1000 °С) позволила сохранить меньший размер первичных частиц

и обеспечить интенсивный процесс усадки при спекании. Этим же можно объяснить более высокий коэффициент пропускания керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученный в нашей работе (80,9 % @ 5 мкм), по сравнению с опубликованными данными (71 % @ 5 мкм) [70].

Таблица 18. Характеристики композиционной керамики $Y_2O_3 - MgO$ спеченной при различных температурах

| $T^\circ, ^\circ C$ | $\rho, \text{г/см}^3$ | $G, \text{нм}$ | $HV, \text{ГПа}$ | $T @ 5\text{мкм}, \%$ |
|---------------------|-----------------------|----------------|------------------|-----------------------|
| 1050 | 4,17 (96,9 %) | 140 | 9,4 | 38,0 |
| 1100 | 4,20 (97,6 %) | 154 | 10,3 | 64,6 |
| 1150 | 4,26 (99,0 %) | 170 | 10,2 | 80,8 |
| 1200 | 4,27 (99,3 %) | 200 | 10,2 | 72,9 |
| 1250 | 4,24 (98,6 %) | 356 | 9,0 | 64,6 |

Микротвердость керамики, полученной при различных температурах, определяется двумя конкурирующими процессами. Увеличение плотности при повышении температуры спекания с 1050 до 1250 $^\circ C$ приводит к увеличению микротвердости, а увеличение среднего размера зерен – к уменьшению. В связи с этим, микротвердость образцов, полученных при температурах 1100 – 1200 $^\circ C$, практически одинакова ($HV = 10,2 \text{ ГПа}$), а для керамики, полученной при 1050 и 1250 $^\circ C$, значительно ниже. Полученные значения являются средними для приведенных в литературе для композитной керамики $Y_2O_3 - MgO$, полученной из глицинатных СВС-порошков – 10,6 [124], 10,9 [70] и 9,99 ГПа [172]. Максимум трещиностойкости соответствует температуре спекания 1150 $^\circ C$ и составляет $2,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Принимая во внимание наибольшее ИК-пропускание, именно эту температуру можно признать оптимальной для получения композитной керамики $Y_2O_3 - MgO$ методом ЭИПС.

5.2 Микроволновое спекание

Интерес к микроволновому спеканию обусловлен возможностью равномерного нагрева образцов со скоростями более 100 °С/мин. По сравнению с резистивным нагревом, это обеспечивает высокую плотность керамики при более коротком времени выдержки (до нескольких секунд) и при более низких температурах. Переход на режим ускоренного спекания связан с развитием термической нестабильности, возникающей в результате увеличения эффективной электропроводности материала с повышением температуры и, соответственно, коэффициентов поглощения микроволнового излучения. Момент возникновения термической нестабильности проявляется в значительном снижении мощности микроволнового излучения, необходимой для продолжения нагрева с заданной скоростью.

С другой стороны, свободное спекание керамики (вакуумное или микроволновое) требует формования исходных компактов с более высокой плотностью относительно методов горячего прессования и ЭИПС. В нашей работе компактирование порошков $Y_2O_3 - MgO$ было осуществлено одноосно при давлении 250 МПа. При этом возможна запрессовка газообразующих примесей в порах компактов, и возникает необходимость дегазации спекаемого компакта путём проведения начальной стадии нагрева с низкой скоростью и выдержкой при температурах до 1000 °С.

5.2.1 Поведение компактов $Y_2O_3 - MgO$ при микроволновом нагреве до температур спекания

Для уточнения режимов спекания предварительно были измерены основные характеристики компактов при микроволновом нагреве. На рисунке 47а приведены графики изменения выходной мощности микроволнового излучения и температуры компакта $Y_2O_3 - MgO$ во время проведения процесса микроволнового спекания. При температуре 800 °С наблюдается резкое падение мощности микроволнового излучения, что может быть интерпретировано как

начало развития термической неустойчивости. Однако, по всей видимости, этот процесс связан с поведением газообразующих примесей в порошке. В диапазоне температур около 800 °С происходит разложение остаточных карбонатных групп, что вызывает локальное повышение давления углекислого газа в порах. Микроволновое излучение может вызвать его ионизацию и образование плазмы, что приводит к резкому повышению температуры. При этих температурах отчетливо видны яркие вспышки, перемещающиеся по поверхности образца со скоростью вращения сферического рассеивателя электромагнитного излучения. Система автоматического управления реагирует на подобные вспышки изменением мощности микроволнового излучения, чтобы продолжать нагрев с заданной скоростью.

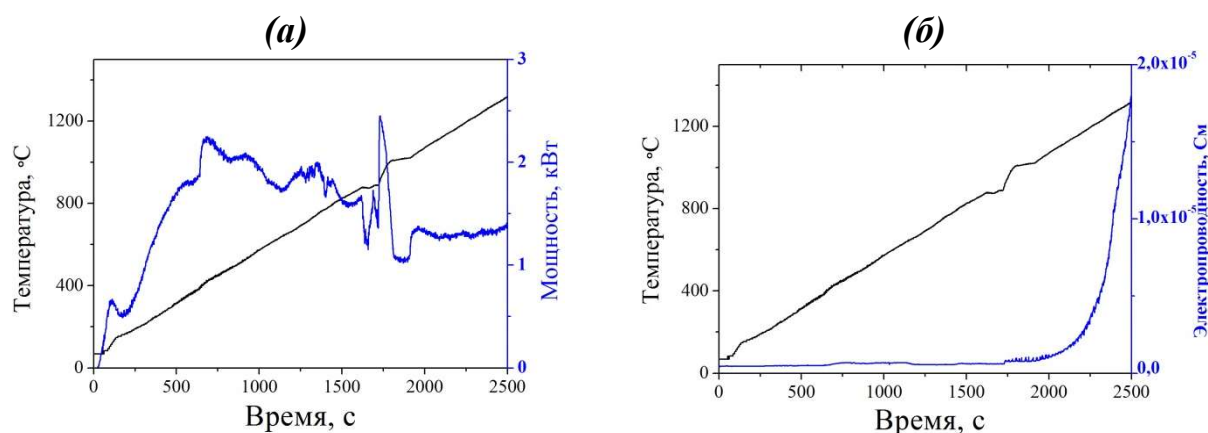


Рисунок 47. Зависимость выходной мощности гиротрона (а) и электропроводности материала (б) в сравнении с показаниями термопары при микроволновом спекании керамики $Y_2O_3 - MgO$

Заметное увеличение электропроводности компактов $Y_2O_3 - MgO$ (и ожидаемое значительное ускорение диффузионных процессов) наблюдается при температуре около 900 °С (рисунок 47б).

Эти особенности определяют выбор режима микроволнового спекания, предполагающий нагрев на начальном этапе при атмосферном давлении (что предотвращает загорание плазмы) с выдержкой при температуре 900 °С для полного разложения карбонатов иттрия и магния.

Основная усадка прессовок $Y_2O_3 - MgO$ при микроволновом нагреве происходит в диапазоне температур 900 – 1450 °С (рисунок 48); а максимальная скорость усадки компакта наблюдается при температуре ~ 1150 °С. Этот интервал соответствует приведенным в литературе для микроволнового спекания на частоте 2,45 ГГц [198], и ожидаемо выше, чем в способах уплотнения с приложением давления к компакт – ГП или ЭИПС.

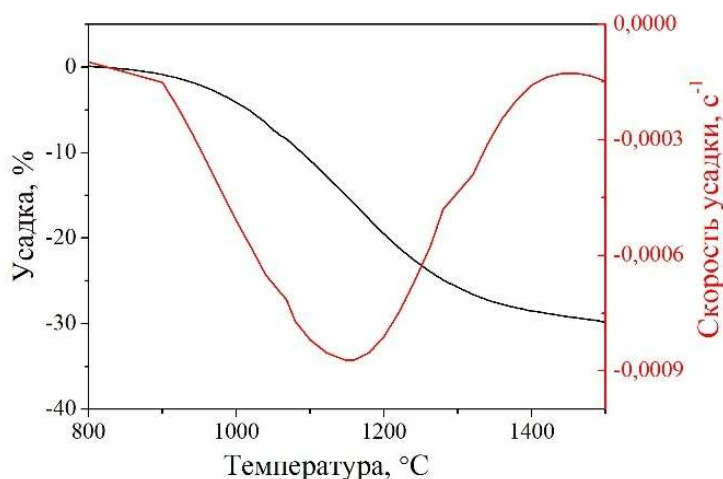


Рисунок 48. Усадка и скорость усадки компактов $Y_2O_3 - MgO$ при микроволновом нагреве

5.2.2 Влияние условий получения порошков на микроволновое спекание керамики $Y_2O_3 - MgO$

Характеристики исходных порошков играют ключевую роль в получении оптической керамики. Даже небольшие различия в морфологии, фазовом или примесном составе могут привести к ухудшению оптических свойств материала, независимо от используемого метода консолидации.

Для СВС-порошков важную роль в формировании свойств играет состав прекурсора (соотношение окислителя и горючего в реакционной смеси). В связи с этим было проведено микроволновое спекание порошков со стехиометрическим соотношением нитратных групп и глицина, а также с 10 и 20 мол. % избытком и 10 мол. % недостатком глицина. Полученные образцы керамики обозначены как Gly 90, Gly 100 (стехиометрия), Gly 110 и Gly 120. Указанные составы

соответствуют параметру $\varphi = 0,219, 0,201, 0,186$ и $0,173$ (см. формулу 46 стр. 107). Спекание проводилось до температуры полной усадки ($1450\text{ }^{\circ}\text{C}$).

На рисунке 49 представлены микрофотографии керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ полученной микроволновым спеканием СВС-порошков из прекурсоров разного состава.

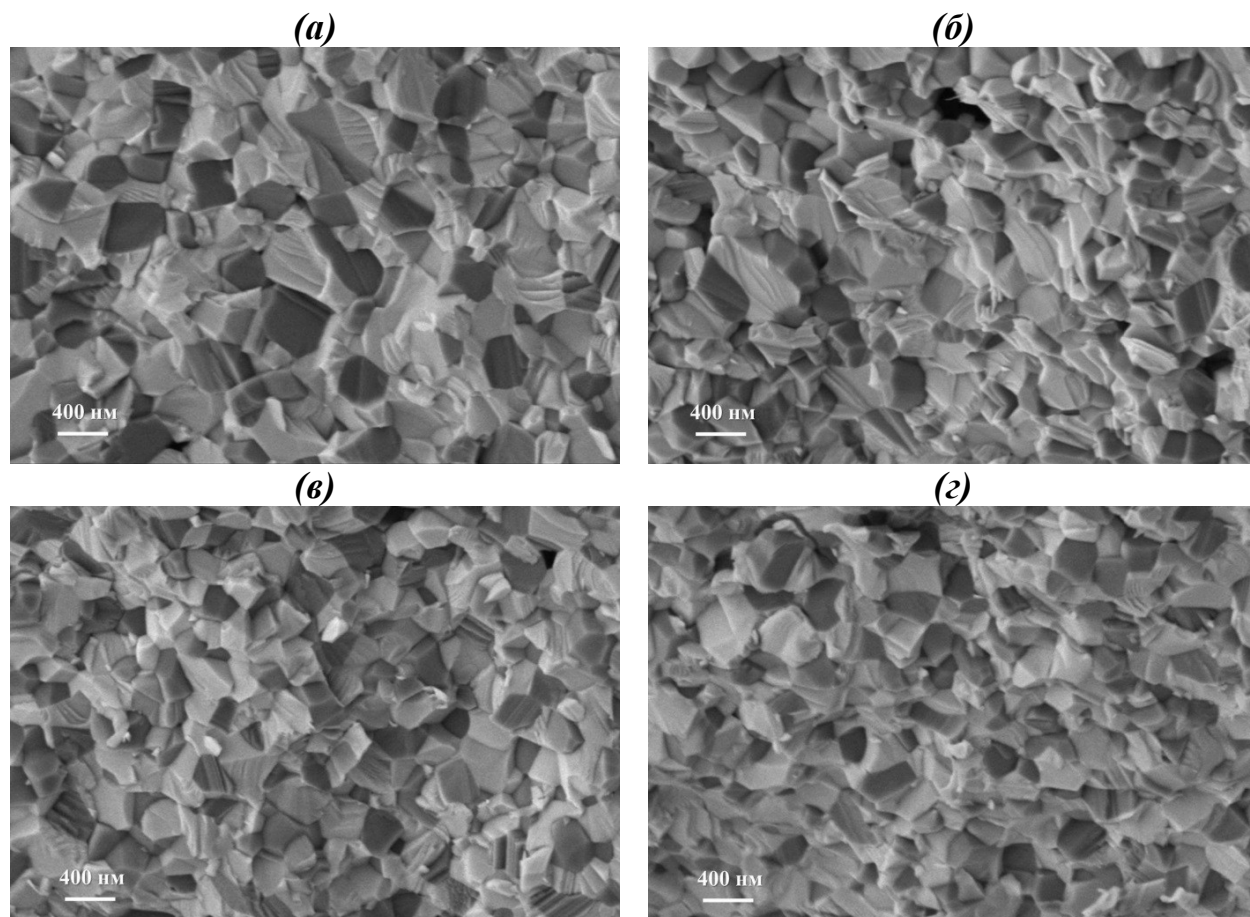


Рисунок 49. СЭМ-микроснимки керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ полученной микроволновым спеканием из СВС-порошков с различными составами исходных материалов: Gly 90 (a), Gly 100 (б) , Gly 110 (в) и Gly 120 (г)

На рисунке 50 показано распределение зерен по размерам керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ полученной микроволновым спеканием СВС-порошков с различным соотношением окислитель-горючее. Все образцы имеют схожее одномодальное распределение зерен по размерам с максимумом около 300 нм.

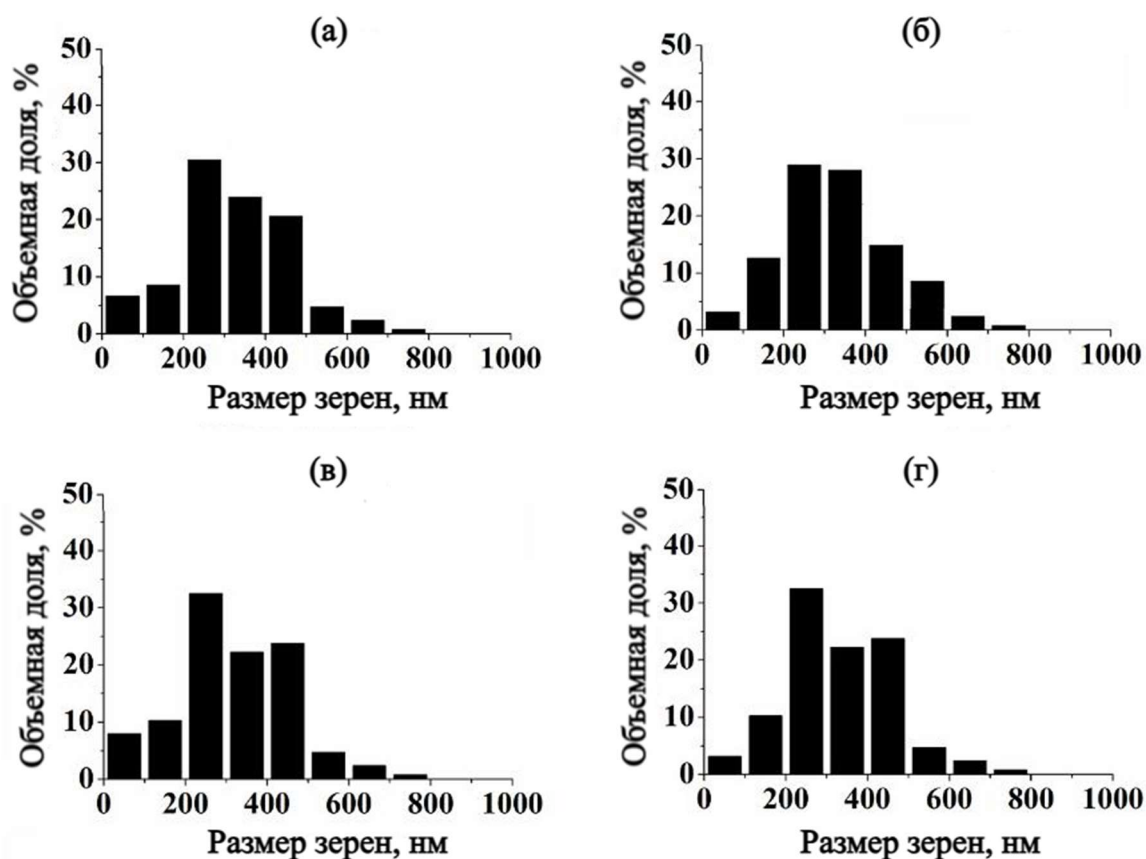


Рисунок 50. Распределение по размерам зёрен керамики $Y_2O_3 - MgO$ полученной микроволновым спеканием из СВС-порошков с различными составами исходных материалов: Gly 90 (а), Gly 100 (б) , Gly 110 (в) и Gly 120 (г)

На рисунке 51 приведено сравнение ИК-спектров пропускания керамических образцов Gly 90, Gly 100, Gly 110 и Gly 120. Пропускание образца Gly 90 заметно ниже, и, принимая во внимание его меньшую плотность, можно предположить, что это связано с более сильным рассеянием на остаточной пористости. Спектры керамик Gly 100 и Gly 110 практически одинаковы; для образца Gly 120 пропускание в диапазоне 5 – 8 мкм на 3 – 5 % выше. Расхождение в максимальном пропускании Gly 90 и Gly 100 при одинаковой измеренной плотности, вероятно, связано с различным распределением пор по размерам. На основании сравнения свойств керамических образцов, приведенных в таблице 19, для дальнейших исследований был выбран порошок, полученный с 20 %-ным избытком горючего в прекурсор СВС. Наибольшая дисперсность в данном случае обеспечивает

сохранение высокого уровня светопропускания и достижение максимальной плотности керамики.

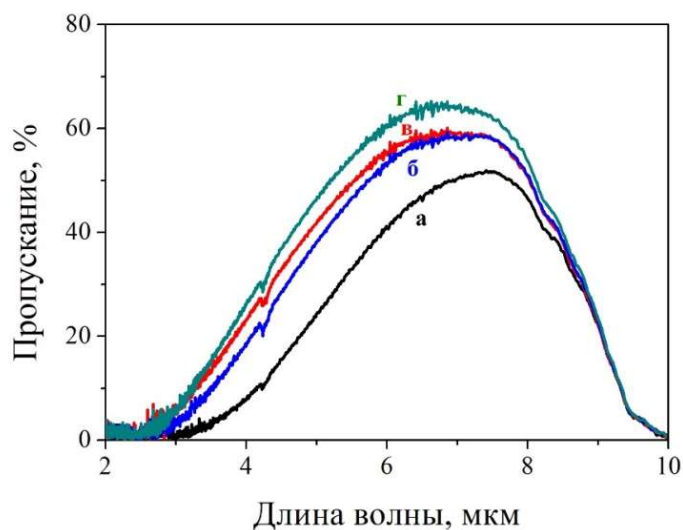


Рисунок 51. ИК-спектры пропускания керамики $Y_2O_3 - MgO$ полученной микроволновым спеканием различных порошков СВС: Gly 90 (а), Gly 100 (б), Gly 110 (в) и Gly 120 (г)

Таблица 19. Характеристики керамики $Y_2O_3 - MgO$ полученной микроволновым спеканием различных порошков СВС

| Образец | $T @ 6,5 \text{ мкм, \%}$ | $d, \text{ нм}$ | $\rho_{отн, \%}$ |
|---------|---------------------------|-----------------|------------------|
| 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 |

5.2.3 Влияние температуры микроволнового спекания на микроструктуру, механические свойства и светопропускание керамики $Y_2O_3 - MgO$

На рисунках 52 и 53 показаны микроснимки поверхности скола и распределение зёрен по размерам керамики $Y_2O_3 - MgO$ спеченной в диапазоне температур 1250 – 1550 °С при скорости микроволнового нагрева 50 °С/мин. Для всех образцов наблюдается относительно широкий диапазон размеров зерен (20 – 1000 нм) с одномодальным распределением.

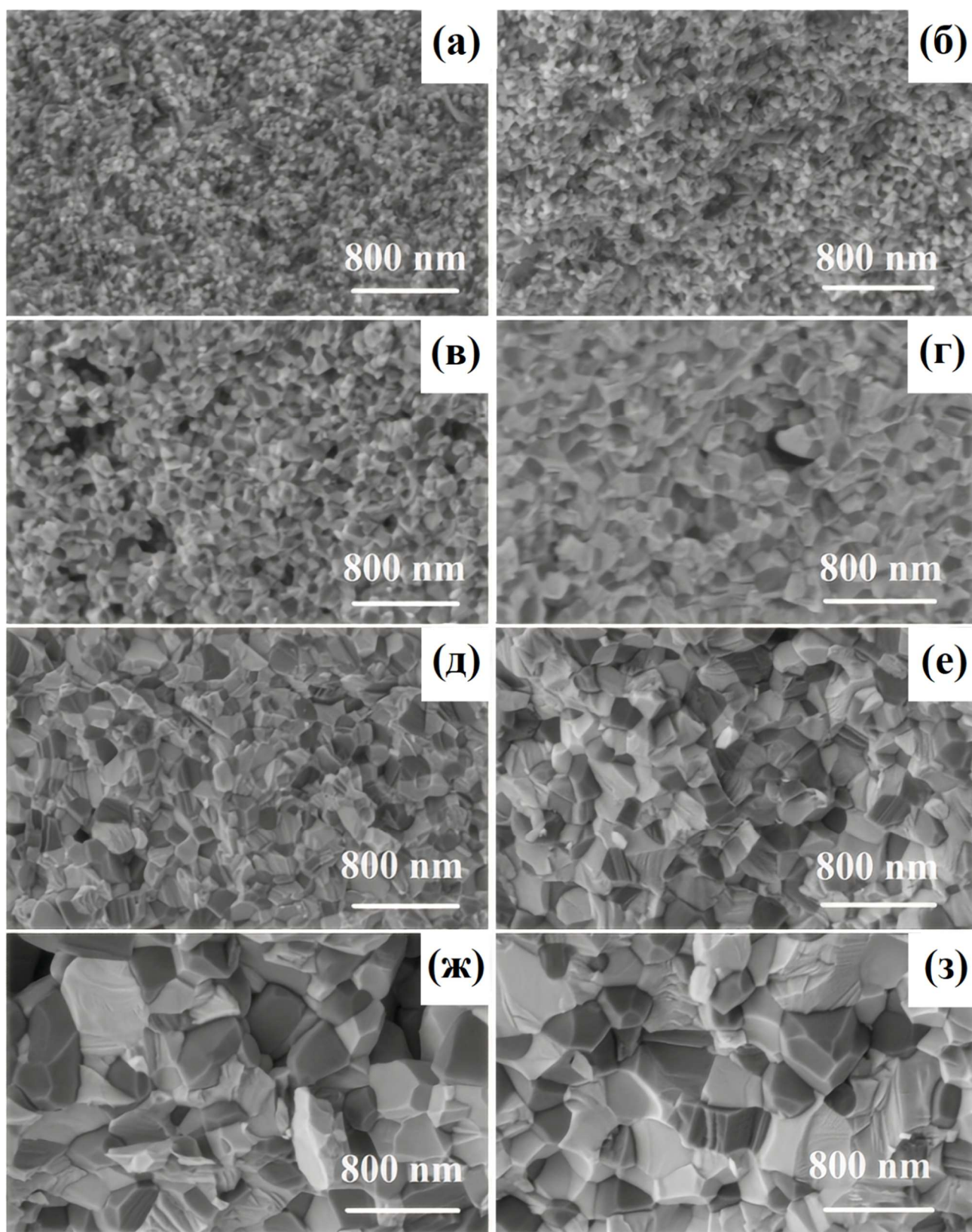


Рисунок 52. СЭМ-микроснимки керамик $Y_2O_3 - MgO$ полученных микроволновым спеканием при различных температурах: 1250 (а), 1280 (б), 1300 (в), 1350 (г), 1400 (д), 1450 (е), 1500 (ж) и 1550 °С (з)

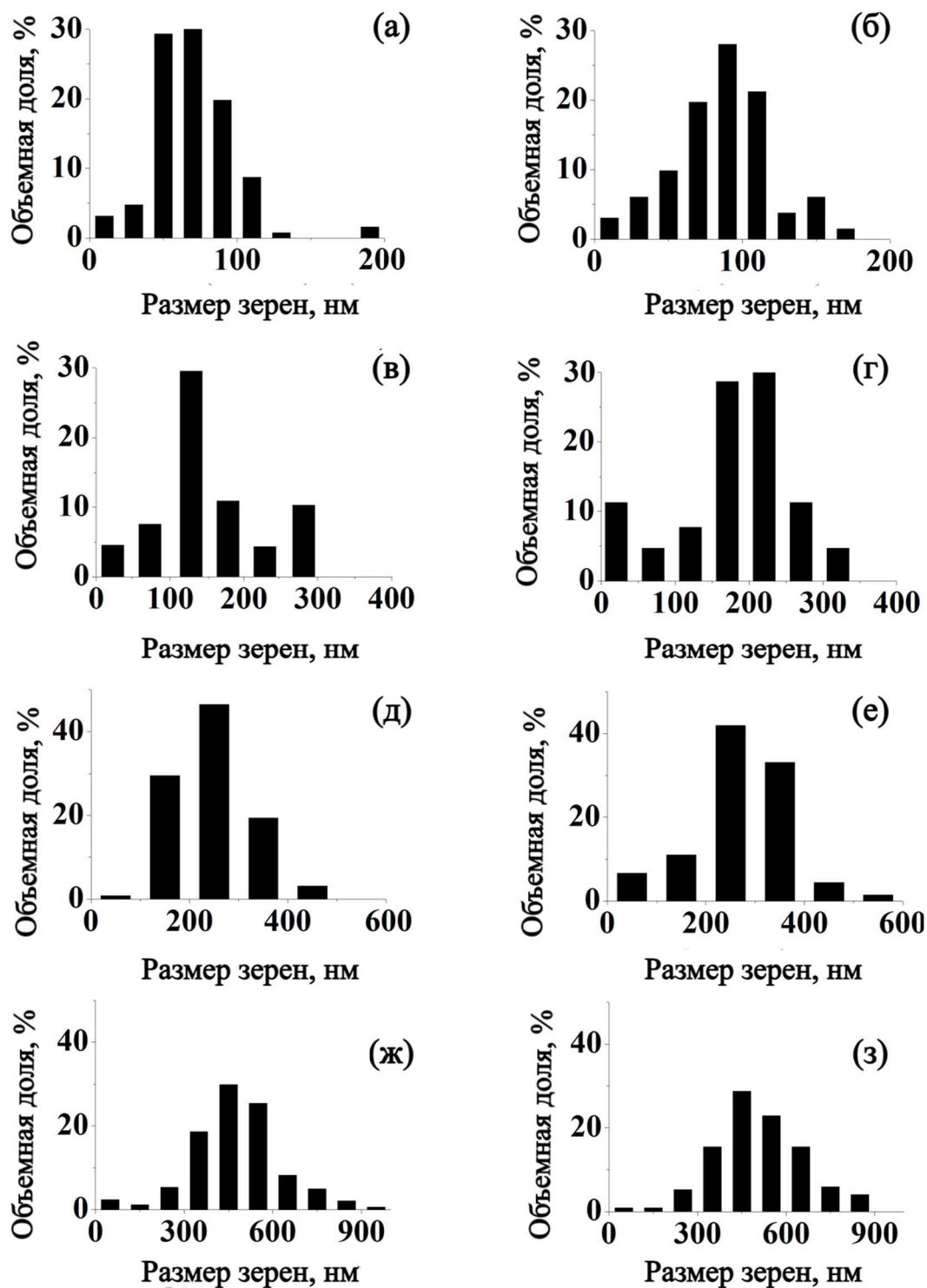


Рисунок 53. Распределение зерен по размерам керамики $Y_2O_3 - MgO$ полученной микроволновым спеканием при различных температурах: 1250 (а), 1280 (б), 1300 (в), 1350 (г), 1400 (д), 1450 (е), 1500 (ж) и 1550 °C (з)

Увеличение плотности керамики с повышением температуры спекания сопровождается укрупнением пор. В керамике, полученной при температуре 1300 °С, становится заметным коалесценция пор с образованием пустот. Керамика, полученная при температуре 1350 °С, имеет плотную структуру; отклонение ее плотности от теоретической практически полностью обусловлено этими пустотами. Границы зерен не обладают достаточной энергией залечивания пор, поэтому повышение температуры спекания на 50 °С не приводит к дальнейшему увеличению плотности. Только при температуре 1450 °С зерна достигают достаточного размера для возобновления процесса усадки, который, однако, сопровождается образованием пустот, что хорошо видно в керамике, полученной при температуре 1500 °С (рисунок 53). Плотность керамики достигает 99,3 % от теоретической при температуре 1550 °С. Дальнейшее удаление крупных пор возможно путем изотермической выдержки и/или повышения температуры, что может привести к увеличению среднего размера зерен и, как следствие, к снижению прозрачности керамики.

На рисунке 54 показаны ИК-спектры пропускания образцов керамики $Y_2O_3 - MgO$ в зависимости от температуры микроволнового спекания. В длинноволновой области пропускание ограничено собственным поглощением оксидов магния и иттрия. Светопропускание керамики становится заметным только при относительной плотности 98 % или более, достигаемой при температуре спекания выше 1350 °С. Максимальное пропускание, составляющее 78 % при длине волны 6 мкм, наблюдается в образце $Y_2O_3 - MgO$ полученном при 1500 °С. Повышение температуры спекания на 50 °С не приводит к значительному снижению пористости или увеличению среднего размера зерен, поэтому значительное снижение светопропускания керамики происходит в основном за счет изменения распределения пор по размерам.

Обращает на себя внимание отсутствие полос поглощения с максимумом на длине волны 4,94 и в области 6 – 7 мкм, которые неизбежно присутствуют в керамиках $Y_2O_3 - MgO$ полученных методом горячего прессования или ЭИПС в графитовых формах. Проведение начальной стадии спекания на воздухе позволяет

окислить монооксид углерода (II) и почти полностью избежать поглощения в области длин волн 5 мкм и карбонатных групп в области 6 – 8 мкм.

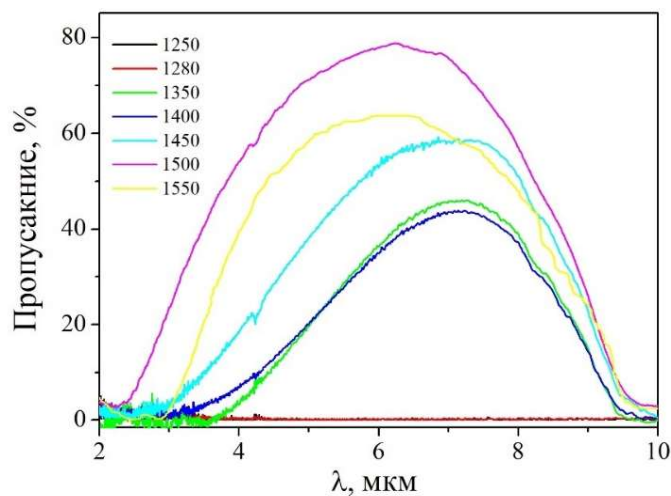


Рисунок 54. ИК-спектры пропускания керамики $Y_2O_3 - MgO$ полученной микроволновым спеканием при различных температурах: 1250 – 1550 °С

Очевидно, что можно увеличить пропускание керамики в коротковолновой области за счет дополнительного выбора условий микроволнового спекания. Например, двухэтапный метод микроволнового спекания, используемый авторами [226] для спекания керамики гидроксиапатита, обладает значительным потенциалом для этого. Кроме того, для получения композиционного материала, сравнимого по оптическим характеристикам с керамикой, получаемой методами с применением давления (ГП и ЭИПС), может быть использовано микроволновое спекание в сочетании с последующей обработкой горячим изостатическим прессованием. Исходя из данных об эволюции микроструктуры керамики, целевой температурный диапазон для микроволнового спекания должен составлять 1250 – 1300 °С, в котором за счёт изменения времени выдержки необходимо сформировать закрытую пористость и избежать образования пустот и значительного роста зерен. Как известно для схожих материалов, в таких условиях образцы уплотняются при нагревании почти до теоретической плотности без существенного увеличения размера зерен [36, 74]. Это позволит использовать основные преимущества микроволнового спекания – высокую скорость нагрева и

отсутствие загрязняющего действия аппаратуры, а также возможность регулировать атмосферу от сильно восстановительной до сильно окислительной, чего трудно достичь при резистивном нагреве.

Для образца, спеченного при температуре 1500 °С были изучены механические свойства. Измеренные значения микротвердости и трещиностойкости составили 9,7 ГПа и 1,0 МПа м^{1/2}.

5.3 Горячее прессование

Аналогично ЭИПС для горячего прессования предварительно был установлен интервал основной усадки компакта при спекании. Было установлено, что уплотнение завершается при температуре 1350 °С (рисунок 55), ориентируясь на результаты электроимпульсного спекания данная температура была выбрана для дальнейшего подбора технологических параметров горячего прессования. В качестве основных параметров, влияющих на микроструктуру и светопропускание керамики Y₂O₃ – MgO были выбраны максимальная температура спекания ($T^{\circ}_{ГП}$), и температура начала нагружения (T°_{θ}) при горячем прессовании.

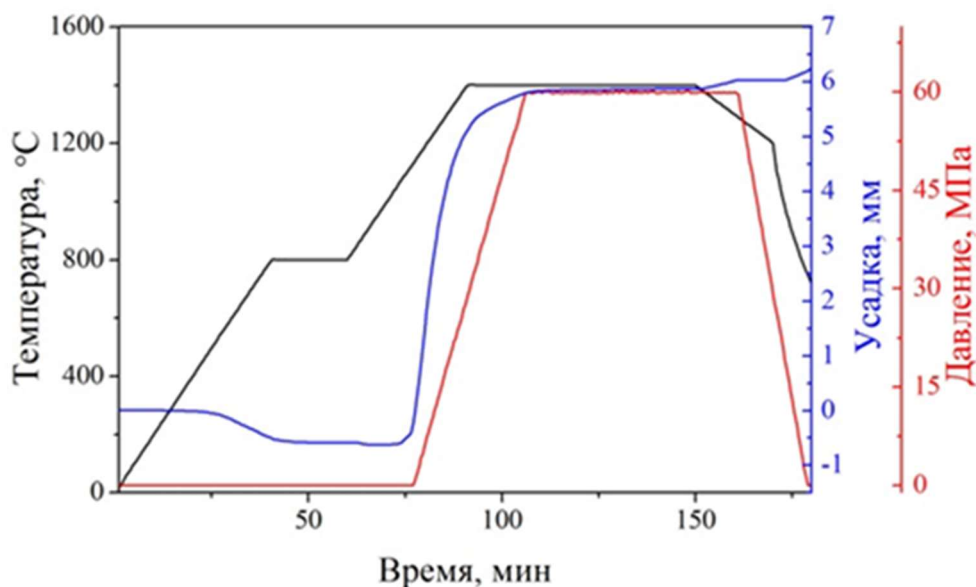


Рисунок 55. Характерный режим горячего прессования порошков Y₂O₃ – MgO

На рисунке 56 приведены микроснимки поверхности скола керамик $Y_2O_3 - MgO$ полученных при различных условиях горячего прессования СВС-порошков, а в таблице 20 дополнительно представлены их плотность, средние размеры зёрен и оптическое пропускание.

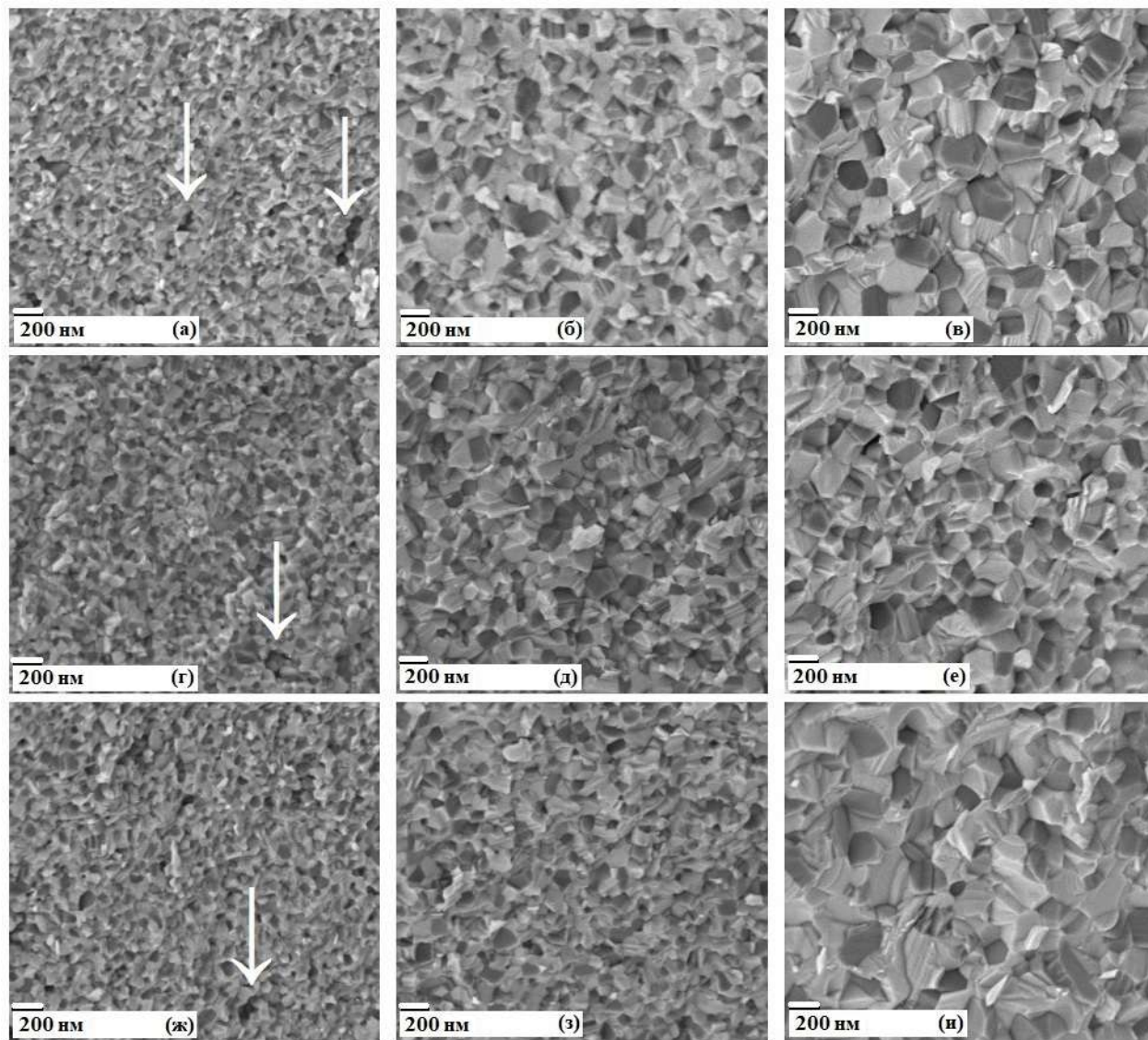


Рисунок 56. СЭМ-микрофотографии сколов керамик $Y_2O_3 - MgO$ полученных при разных температурах начала приложения одноосного давления/спекания: 800 °C /1300 °C (*а*) , 800 °C /1400 °C (*б*), 800 °C /1500 °C (*в*), 900 °C /1300 °C (*г*), 900 °C /1400 °C (*д*), 900 °C /1450 °C (*е*), 1000 °C /1300 °C (*ж*), 1000 °C /1400 °C (*з*), 1000 °C /1600 °C (*и*)

Таблица 20. Условия горячего прессования, микроструктура и оптические свойства керамик $Y_2O_3 - MgO$

| $T^\circ_0, ^\circ C$ | $T^\circ_{ГП}, ^\circ C$ | $\rho, \text{г/см}^3 (\rho_{\text{отн}}, \%)$ | $d, \text{нм}$ | $T @ 2,5 \text{ мкм}, \%$ | $T @ 6 \text{ мкм}, \%$ |
|-----------------------|--------------------------|---|----------------|---------------------------|-------------------------|
| 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 |

Можно видеть, что структура всех керамических образцов плотная и однородная, однако в композитах, полученных при температуре спекания $1300^\circ C$ (рисунки 56а, г, ж), наблюдаются крупные остаточные поры, размер которых превышает средние размеры зёрен. Плотность таких образцов заметно ниже теоретической. При температурах горячего прессования $1400^\circ C$ и более, плотность композита в пределах доверительного интервала используемого метода гидростатического взвешивания не отличается от теоретической.

Средние размеры зёрен композита (таблица 20) линейно возрастают с увеличением температуры горячего прессования и не зависят от момента приложения одноосного давления.

На рисунке 57 представлены спектры ИК-пропускания полученных керамических образцов $Y_2O_3 - MgO$. Независимо от температуры начала приложения одноосного давления, наибольшее пропускание в области $4 - 5 \text{ мкм}$ ($\sim 80\%$) имеют образцы, полученные при температурах горячего прессования $1400 - 1450^\circ C$. Этой температуры достаточно для достижения максимальной плотности, но при этом средние размеры зёрен более чем в 20 раз меньше длины волны проходящего излучения (λ). Существенное, в два раза, снижение пропускания наблюдается при длинах волн около 2 мкм , когда средний размер

зёрен составляет $\sim \lambda/10$. 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.

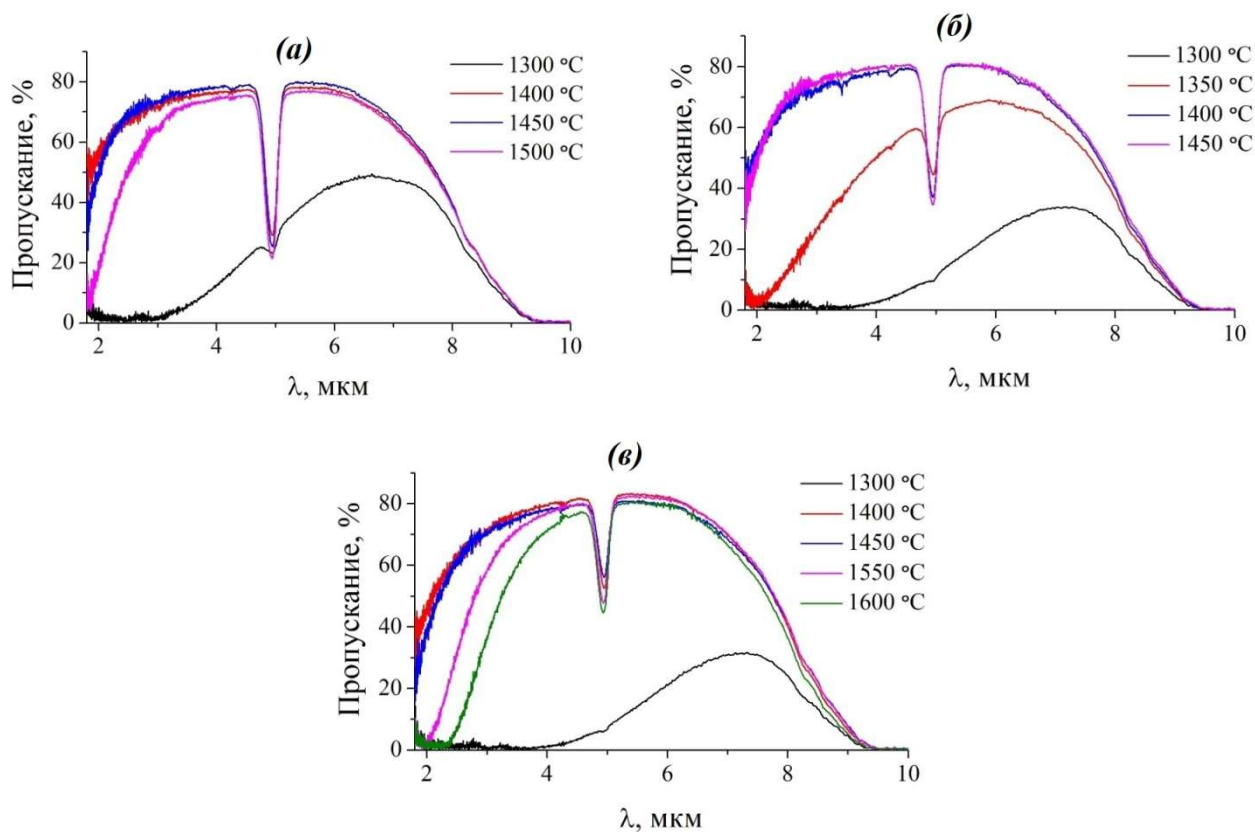


Рисунок 57. ИК-спектры керамик Y_2O_3-MgO полученных при температурах начала приложения одноосного давления 800 (а), 900 (б), 1000 °С (в)

На рисунке 58 представлены спектры пропускания композитов Y_2O_3-MgO полученных горячим прессованием при 1450 °С в зависимости от температуры начала приложения одноосного давления. Видно, что при практически идентичном пропускании на длине волны 4 мкм, интенсивность линии поглощения с максимумом в области 4,94 мкм существенно отличается. Увеличение температуры начала приложения одноосного давления обеспечивает более полное разложение карбонатов, уменьшая таким образом, количество газов, захватываемых при формировании закрытой пористости. Дальнейшее увеличение температуры начала приложения одноосного давления приводит к увеличению

размера пор, самые большие из которых становятся термодинамически равновесными, не удаляются при горячем прессовании и снижают пропускание композита во всём диапазоне его прозрачности. Однако полоса поглощения СО попадает в целевой диапазон длин волн 4–5 мкм, и даже при оптимальной температуре начала приложения одноосного давления 1000 °С поглощается около 20 % излучения 4,94 мкм при толщине образца 1,5 мм.

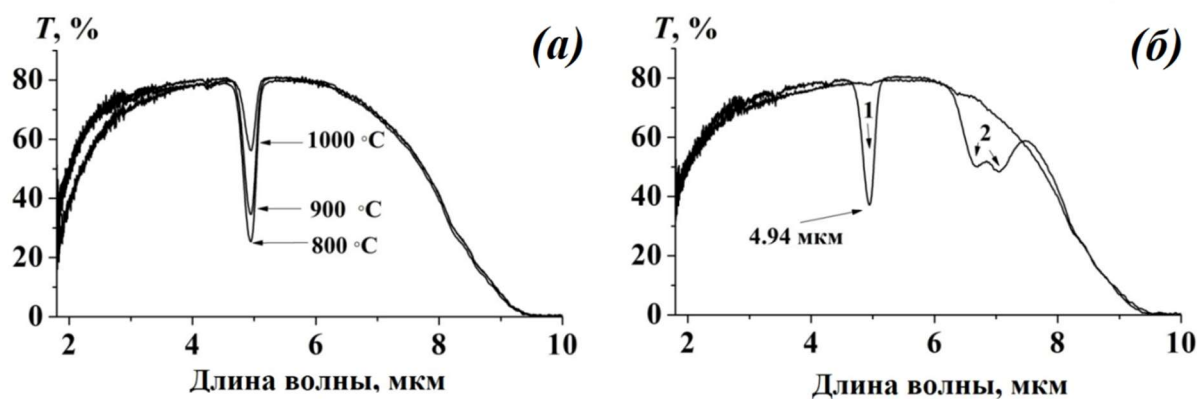


Рисунок 58. ИК-спектры образцов керамик Y_2O_3-MgO полученных горячим прессованием при 1450 °С с температурами начала приложения одноосного давления от 800 до 1000 °С (а), ИК-спектры образца керамики Y_2O_3-MgO (б) – после горячего прессования при 1400 °С (1) и после дополнительного прокаливания на воздухе при 1100 °С в течение 5 часов (2)

В работах [76, 123] для снижения интенсивности полосы поглощения на 4,94 мкм порошки предварительно прокаливали на воздухе при 1000 °С в течение 4 часов. Это приводило к более полному разложению карбонатов, значительному снижению дисперсности порошков и, следовательно, уменьшению скорости поглощения ими углекислого газа из атмосферы. Кроме этого, происходило увеличение плотности прессовки, и уменьшение захвата остаточных газов при закрытии пористости. Однако предварительное прокаливание порошков при высоких температурах приводит к снижению их спекаемости, и пропускание полученных керамик не превышало 90 % от теоретического. В работе [190] предложено использовать спекающую добавку фторида лития (до 0,5 мас. %) для уменьшения содержания в керамике углеродсодержащих примесей. Фториды

образуют с ними летучие соединения типа C_xF_y , которые эффективно удаляются на стадии открытой пористости. Однако известно [36, 227], что использование фторида лития при горячем прессовании приводит к значительному росту среднего размера зерна спекаемого материала. У однофазных материалов это не отражается на общем пропускании, но для композита $Y_2O_3 - MgO$ сохранение средних размеров зерен на уровне 200 нм и менее является критически важным для его практического использования в ИК-технике.

Представляется, что наиболее рациональным решением для устранения линии поглощения около 4,94 мкм в композите после горячего прессования является его высокотемпературный отжиг на воздухе. Как видно из рисунка 58б, после прокаливания керамики при температуре 1100 °С в течение 5 часов оксид углерода (II) полностью окисляется; образовавшийся углекислый газ при остывании образца взаимодействует с оксидами иттрия и/или магния с формированием соответствующих карбонатов. Об этом свидетельствует появление после отжига двух перекрывающихся полос поглощения в области 7 мкм, которые могут быть отнесены как к карбонату магния, так и к карбонату иттрия. Данные полосы не попадают в окна прозрачности атмосферы, поэтому не влияют на функциональные характеристики композита для большинства перспективных применений.

5.4 Заключение к главе 5

Разработаны методики и проведён анализ влияния температурно-временных режимов микроволнового вакуумного спекания, электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) и горячего прессования (ГП) на микроструктуру и оптические свойства керамики $Y_2O_3 - MgO$

Горячее прессование и ЭИПС $Y_2O_3 - MgO$ протекают по схожим закономерностям и позволяют сформировать плотную микроструктуру керамики при сохранении среднего размера зёрен ~ 200 нм и достичь уровня пропускания материалов $\sim 80\%$ в средней ИК-области. Наибольшая производительность обеспечивается при использовании метода электроимпульсного плазменного

спекания за счёт высоких скоростей нагрева и специфики воздействия электрических полей на уплотняемый компакт. Однако интенсивный нагрев приводит к образованию закрытой пористости до полного удаления адсорбированных газов с поверхности нанопорошков, что затрудняет создание композита с однородной микроструктурой.

На процесс микроволнового спекания существенное влияние оказывает содержание остаточных карбонатных групп из-за образования карбоната магния, когда мелкодисперсные порошки $Y_2O_3 - MgO$ подвергаются воздействию воздуха. Самый высокое значение пропускания, равное 78 % при длине волны 6 мкм, наблюдается для образцов керамики $Y_2O_3 - MgO$ полученных при температуре 1500 °С.

Метод горячего прессования позволяет наилучшим образом сформировать требуемую плотную мелкозёрненную структуру спекаемого компакта.

Глава 6. Оптимизация состава и условий горячего прессования керамики $Y_2O_3 - MgO$

6.1 Влияние соотношения компонентов на микроструктуру и оптическое пропускание керамики $Y_2O_3 - MgO$

Порошки $Y_2O_3 - MgO$ с разным соотношением фаз компонентов были консолидированы в идентичных условиях методом горячего прессования. Средний размер зерна (d) и плотность (ρ) полученных керамик приведены в таблице 21. Значения плотности композитов $Y_2O_3 - MgO$ близки к рассчитанным аддитивным методом; их различие составляет менее 1 % и, вероятнее всего, обусловлено остаточной пористостью и погрешностью экспериментальных данных. Меньшая плотность оксида магния по сравнению с оксидом иттрия позволяет изменением состава регулировать массу изделий из композита $Y_2O_3 - MgO$. Например, при одинаковых размерах защитное окно из композита с 70 об. % MgO будет легче аналогичного изделия из композита с 30 об. % MgO на 15 %, что очень важно для ряда применений.

Таблица 21. Плотность, средний размер зерна и микротвердость керамик $Y_2O_3 - MgO$ разного состава.

| $\varphi' (MgO)$, об. % | $\rho(PФА)$, 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 |

На рисунке 59 приведены электронные микроснимки поверхности скола керамик индивидуальных оксидов магния и иттрия и композитов $Y_2O_3 - MgO$. Структура керамик независимо от состава плотная, с незначительным количеством наноразмерных пор. Различная окраска зёрен в керамиках связана с распределением электронной плотности в образце: фаза с меньшей молярной массой (оксид магния) формирует тёмные области, а более «тяжёлый» оксид иттрия выглядят ярче. Композит $Y_2O_3 - MgO$ с соотношением макрокомпонентов 50 : 50 об. % имеет наименьший средний размер зерна (таблица 21). 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 собирательной и вторичной рекристаллизации.

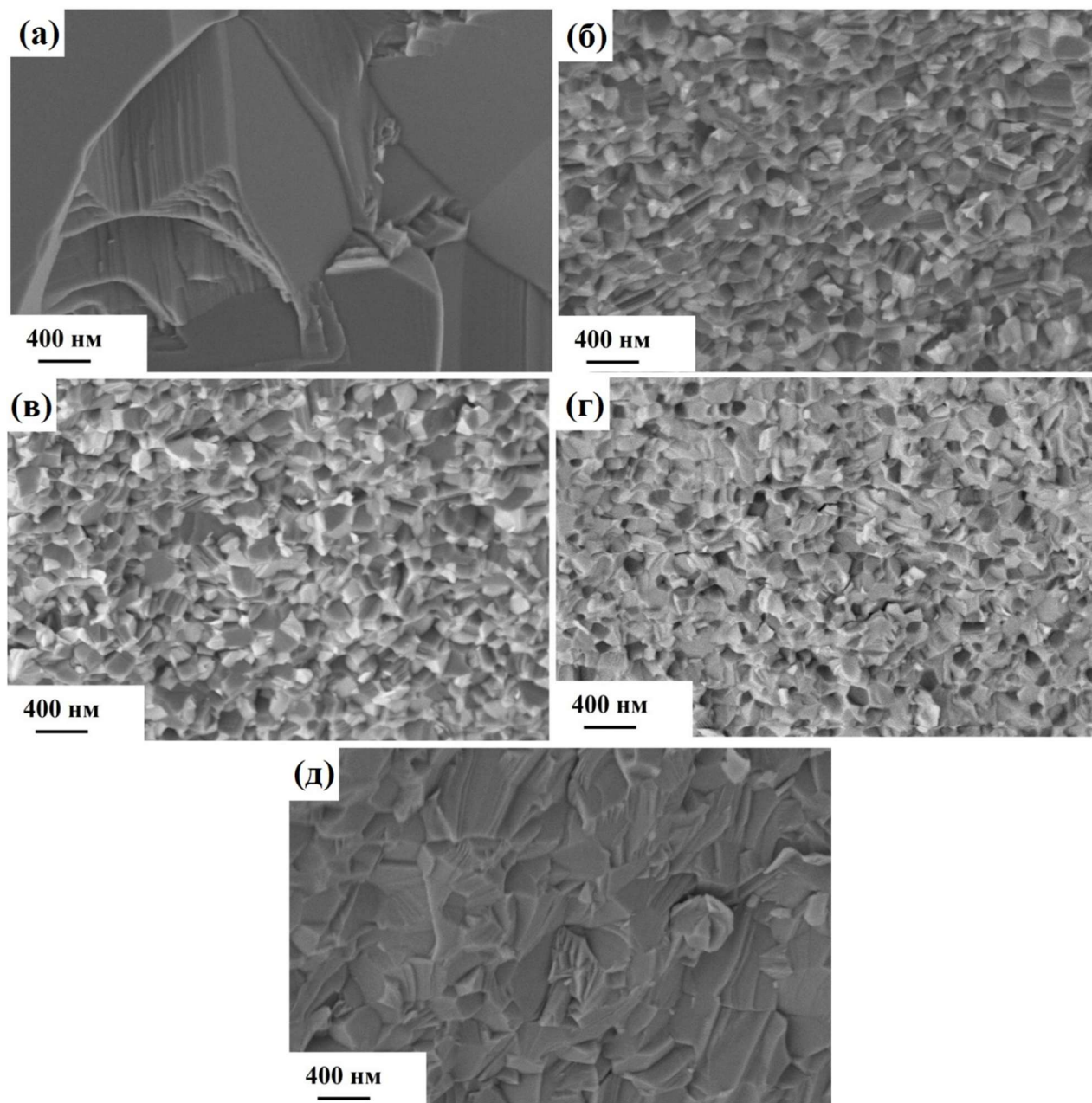


Рисунок 59. Фрактограммы керамических образцов $Y_2O_3 - MgO$ содержащих 100 (а), 70 (б), 50 (в), 30 (г) и 0 об. % MgO (д)

Это особенно заметно на примере керамики оксида магния, где средний размер зерна более чем на порядок больше, чем в композитах.

На рисунке 60 представлены спектры пропускания полученных керамик $Y_2O_3 - MgO$ различного состава, прокаленных на воздухе при 1100 °С в течение 5 ч. Полученные образцы непрозрачны в видимом диапазоне. Длинноволновый край поглощения керамик ограничен спектром пропускания оксида иттрия и сдвигается с ~ 8 до ~ 10 мкм для оксида магния. В коротковолновой области пропускание композитов $Y_2O_3 - MgO$ лимитируется оптическими потерями на рассеяние на границах зёрен.

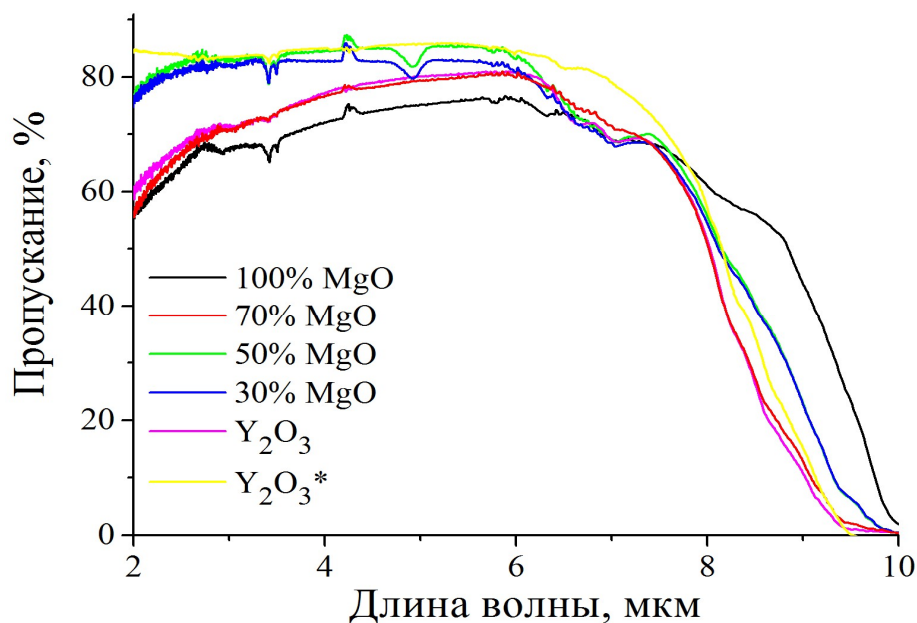


Рисунок 60. ИК-спектры пропускания керамик $Y_2O_3 - MgO$ различного состава, прокаленных на воздухе при 1100 °С в течение 5 ч в сравнении с оптической керамикой оксида иттрия ($Y_2O_3^*$)

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. Такие поры, захваченные объёмом зерна, удаляются очень медленно или наоборот, могут являться центрами стока вакансий и увеличиваться в размере.

Для сравнения на рисунке 60 также приведён спектр пропускания оптической керамики на основе оксида иттрия, полученной сочетанием методов горячего

прессования и горячего изостатического прессования, имеющей средний размер зёрен ~ 50 мкм. Видно, что тщательный подбор условий спекания и спекающих 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.

Полученные значения пропускания композиционных керамик $Y_2O_3 - MgO$ с содержанием MgO 50 % и 30 об. % близки к теоретически достижимым и позволяют использовать данные материалы в создании оптических окон многих современных ИК-приборов для работы в диапазоне длин волн 2 – 5 мкм.

Механические характеристики материалов определяют параметры для расчёта критической толщины оптических элементов, в том числе, для оценки их применимости в приложениях, связанных с повышенными нагрузками в процессе эксплуатации. В таблице 21 представлены измеренные значения микротвёрдости полученных керамик на основе MgO и Y_2O_3 .

Значение микротвёрдости Y_2O_3 , указанное в таблице, соответствует литературным данным [228 – 230]. Для оксида магния известные значения микротвёрдости варьируются в довольно широком диапазоне – 6,4 – 13 ГПа [231, 232]. Такой разброс можно объяснить наличием дефектного слоя гидрокарбоната магния на поверхности керамики MgO , а также различием размера зёрен. Нами не принималось мер по защите поверхности оксида магния от воздействия воды и кислых газов атмосферы, поэтому полученное значение отражает реальную микротвёрдость поверхности, которая будет у оптического элемента в обычных условиях эксплуатации. Низкая химическая устойчивость MgO обуславливает его крайне редкое использование в оптической технике, несмотря на очень хорошую теплопроводность и широкий диапазон пропускания.

Микротвёрдость в серии композитов $Y_2O_3 - MgO$ в рамках доверительного интервала не различается. Похожие данные получены нами для композиционных керамик $Y_2O_3 - MgO$ изготовленных методом ЭИПС.

Исходя из совокупности измеренных свойств, для дальнейших исследований был выбран материал с объёмной долей оксида магния 50 %, обеспечивающей

спекание с минимальным размером зерна и лучшим пропусканием в коротковолновой области.

6.2 Влияние химической чистоты исходных порошков на пропускание керамики Y_2O_3 – MgO

Наряду с макросоставом, значительное влияние на свойства композиционной керамики Y_2O_3 – MgO могут оказывать примеси, содержащиеся в порошках для спекания.

В таблице 22 приведено сравнение примесного состава керамик Y_2O_3 – MgO , полученных горячим прессованием из реактивов разной степени чистоты. Можно видеть, что по сравнению с примесным составом соответствующих порошков (см. таблицу 17) значимых различий не наблюдается. То есть на существующем уровне чистоты реактивов, выбранные методы позволяют проводить спекание композиционной керамики без загрязнения материалами аппаратуры.

Тем не менее, интерес представляет проведение дополнительной очистки используемых материалов и определение влияния более низких концентраций примесей на оптические свойства композиционных керамик RE_2O_3 – MgO .

На рисунке 61 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.

Таблица 22. Результаты определения примесей в образцах керамик $Y_2O_3 - MgO$ полученных из реактивов разной степени чистоты (ppm)

| Образец Примесь | $Y_2O_3 - MgO$ (ХЧ Люм) | $Y_2O_3 - MgO$ (Ч) | $Y_2O_3 - MgO$ (ОСЧ) | $Y_2O_3 - MgO$ (ЧДА) |
|--------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Концентрация, ppm | | | |
| Al | 38±2 | 28±2 | 10,5±0,5 | 22±2 |
| As | 0,8±0,2 | 7±1 | 0,6±0,2 | 8±1 |
| Ba | 0,30±0,02 | 0,14±0,01 | 0,11±0,01 | 0,21±0,02 |
| Ca | 20±2 | 150±10 | 18±1 | 250±20 |
| Cd | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Ce | 0,5±0,1 | 0,19±0,03 | 35±5 | 1,0±0,3 |
| Co | 0,012±0,002 | 0,016±0,002 | 0,013±0,001 | 0,021±0,002 |
| Cr | 0,7±0,1 | 2,2±0,2 | 0,50±0,02 | 2,5±0,1 |
| Cu | 2,2±0,2 | 1,2±0,1 | 1,2±0,1 | 0,8±0,1 |
| Dy | 0,5±0,1 | 0,5±0,1 | 0,5±0,1 | 0,5±0,1 |
| Er | <0,3 | <0,3 | 0,7±0,1 | 0,35±0,02 |
| Eu | <0,03 | <0,03 | <0,03 | <0,03 |
| Fe | 9±1 | 21±1 | 10±1 | 65±5 |
| K | 12±1 | 11±1 | 5±1 | 11±1 |
| Li | 0,32±0,03 | 0,55±0,05 | 0,18±0,02 | 0,4±0,1 |
| Mn | 2,2±0,1 | 7,8±0,5 | 1,5±0,1 | 5,8±0,1 |
| Na | 33±1 | 21±3 | 8±1 | 23±2 |
| Ni | 0,4±0,1 | 0,7±0,1 | 0,7±0,1 | 1,4±0,1 |
| P | 5±1 | 4±1 | 7±1 | 6±1 |
| Pb | 0,06±0,01 | 0,005±0,001 | 0,10±0,01 | 0,011±0,02 |
| Pr | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 |
| S | 31±3 | 180±20 | 45±3 | 155±10 |
| Si | <40 | <40 | <40 | <40 |
| Sn | 0,14±0,02 | 0,07±0,01 | 0,15±0,01 | 0,07±0,01 |
| Tb | 0,028±0,002 | 0,041±0,002 | 0,026±0,003 | 0,030±0,005 |
| Ti | 0,4±0,1 | 0,5±0,1 | 0,7±0,1 | 0,24±0,05 |
| U | 0,024±0,003 | 0,03±0,01 | 0,025±0,005 | 0,032±0,005 |
| V | 0,11±0,01 | 0,13±0,01 | 0,10±0,01 | 0,10±0,02 |
| Yb | 2,1±0,3 | 2,2±0,3 | 1,7±0,2 | 9±1 |
| Zn | 4±1 | 2,5±0,5 | 7±1 | 2,1±0,2 |
| Zr | 0,05±0,1 | 0,16±0,02 | 0,14±0,01 | 0,14±0,01 |

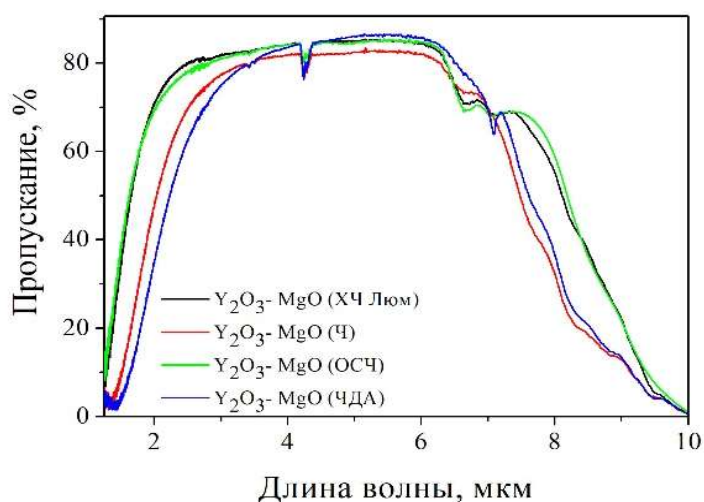


Рисунок 61. Спектры пропускания композиционных керамик $Y_2O_3 - MgO$ полученных из порошков оксида магния разной квалификации

6.3 Оптимизация условий обработки порошков и горячего прессования керамики $Y_2O_3 - MgO$

6.3.1 Влияние деагломерации порошков $Y_2O_3 - MgO$ на микроструктуру композитной керамики при горячем прессовании

Процесс измельчения порошка существенно влияет на температуру спекания керамики $Y_2O_3 - MgO$. Приведенные на рисунке 62 дилатометрические данные показывают, что благодаря дополнительной обработке максимальная

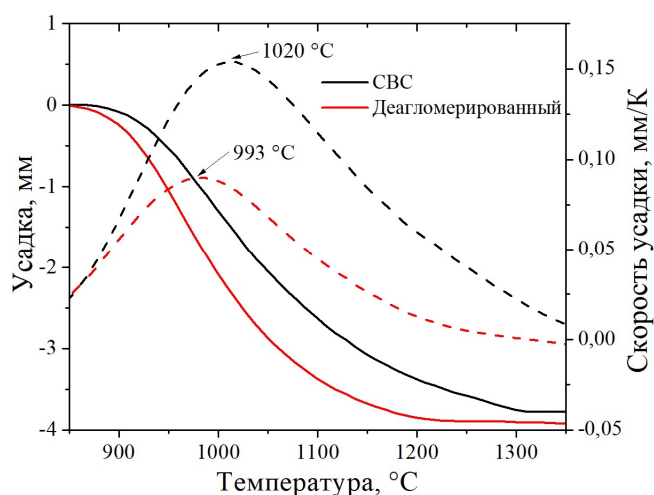


Рисунок 62. Усадка (сплошные линии) и скорость усадки (пунктирные линии) компактов $Y_2O_3 - MgO$ при горячем прессовании порошков после СВС (черные линии) и после дополнительной деагломерации (красные линии)

скорость усадки прессованных материалов смещается в сторону более низких температур примерно на 30 °С, а полная плотность достигается на 100 °С раньше. Процесс измельчения, который сужает распределение агломератов по размерам, обеспечивает более высокую однородность плотности прессовки, что приводит к сужению температурного диапазона спекания.

Для удобства образцы керамики были обозначены как **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 композита. Как видно из микроснимков поверхности композита **В1350** после термического травления (рисунок 63), значительная площадь заполнена преимущественно зернами MgO, а не равномерным чередованием зерен фаз-компонентов. Появление таких областей может быть объяснено локальной неоднородностью смеси частиц, которая является результатом изменения условий в процессе синтеза порошка СВС. При проведении СВС, термолиз части прекурсора в начале синтеза происходит не в оптимальных условиях, что обуславливает повышенную агломерацию и частичную сегрегацию компонентов. Это связано с тем, что стенки колбы поглощают значительное количество энергии, выделяющейся в ходе окислительно-восстановительной реакции в исходном продукте, что приводит к пиролизу, а не к быстрому сгоранию. Следовательно, исходный материал остается в расплаве кристаллизационной воды в течение относительно длительного периода времени [233]. На этой стадии, вероятно, происходит разделение нитратов магния и иттрия, возможно, из-за их различных температур разложения и растворимости.

Деагломерация порошков СВС приводит к значительному улучшению однородности их смеси и распределения зерен компонентов, что видно на примере композитов серии **А**, рисунок 64.

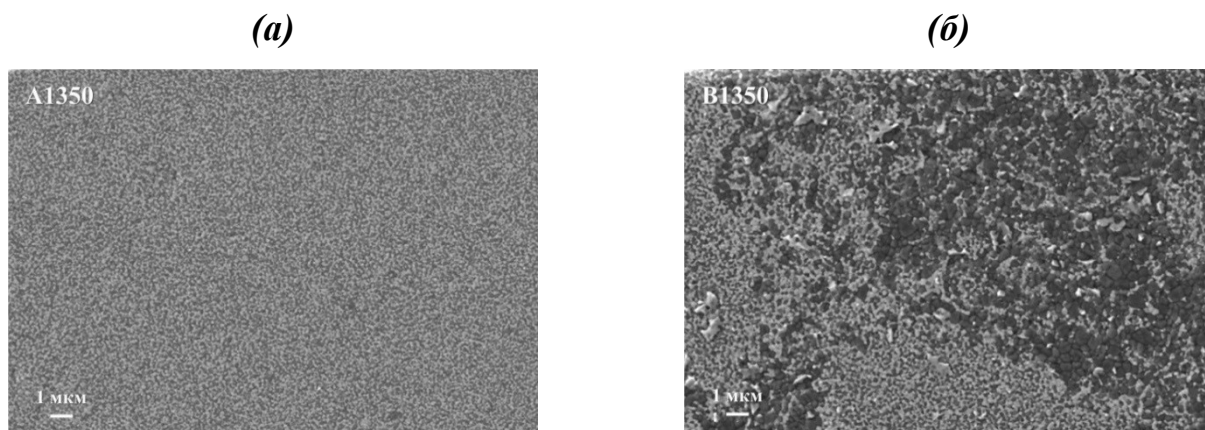


Рисунок 63. СЭМ-микроснимки керамики Y_2O_3-MgO изготовленной из (a) деагломерированных и (б) недеагломерированных порошков СВС.

На рисунках 64 и 65 показаны микроснимки поверхности полученных керамик Y_2O_3-MgO при большем увеличении, а также зависимость среднего размера зерен от температуры горячего прессования и типичные гистограммы распределения зерен по размерам.

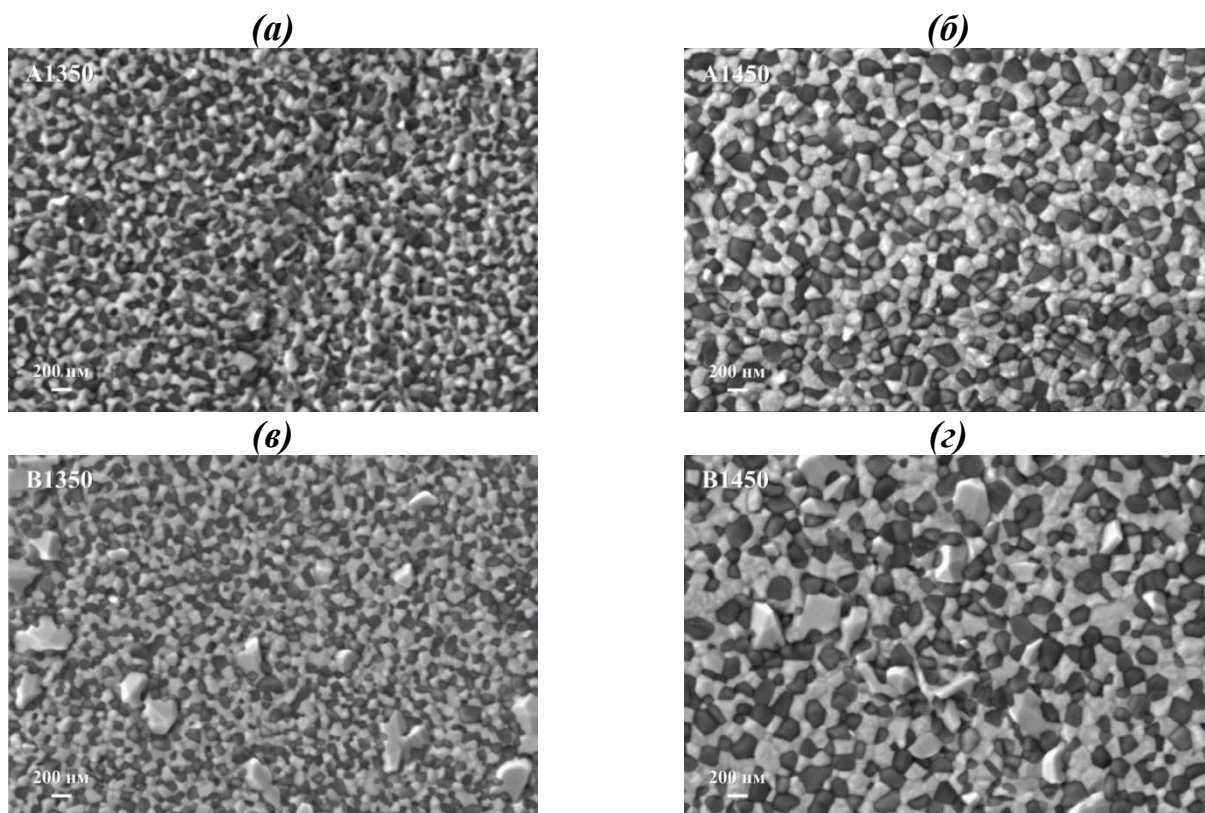


Рисунок 64. СЭМ-микроснимки керамики Y_2O_3-MgO после горячего прессования при различных температурах из (a, б) деагломерированных и (в, г) недеагломерированных порошков СВС

При повышении температуры горячего прессования средний размер зерен в керамике обеих серий увеличивается. Однако средний размер зерен в керамике серии **A** остается неизменно меньшим по сравнению с серией **B** во всем исследованном интервале температур горячего прессования. Локальные изменения в соотношении фаз, подобные тем, которые наблюдаются на рисунке 64 для образца **B1350**, могут ослабить эффект закрепления границ и повысить вероятность слияния зерен. Этот вывод подтверждается наличием крупных зерен оксида иттрия в образцах серии **B** (рисунок 65). Повышение однородности СВС-порошков после размола замедляет рост зерен в композитах, сужает их распределение по размерам и сводит к минимуму появление крупных зерен, которые действуют как центры рассеяния.

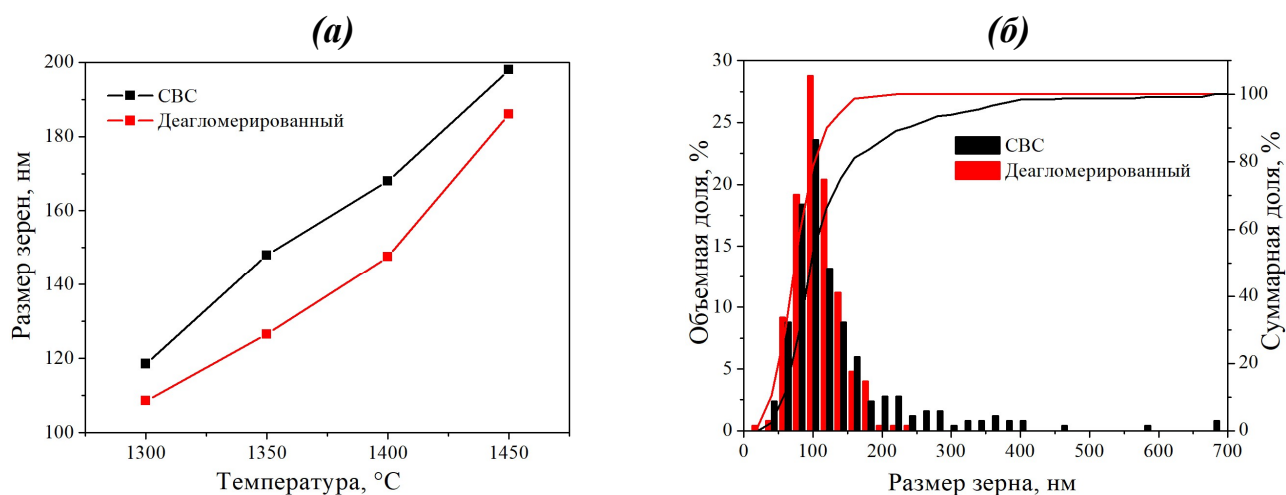


Рисунок 65. Зависимость среднего размера зерен от температуры горячего прессования (а) и типичные (на примере образцов **A1300** и **B1300**) гистограммы распределения зерен по размерам (б) в керамике, полученной из деагломерированных и недеагломерированных порошков СВС

6.3.2 Исследование центров рассеяния в композитах $Y_2O_3 - MgO$ методом инфракрасной микроскопии

Поскольку рассматриваемые материалы непрозрачны в видимом диапазоне, исследование их микроструктуры было выполнено с помощью микроскопии в ближней (NIR) и коротковолновой инфракрасной области (SWIR). На рисунке 66 представлены обзорные фотографии дефектов композитных керамик, полученных

горячим прессованием СВС-порошков, на рисунке 67 показан характерный вид неоднородностей в объеме композитов. Для всех образцов кроме **A1400** и **A1450** большинство из этих микродефектов связаны с пористостью керамики, включая закрытые поры, микротрещины и участки неплотного материала, напоминающие неспеченные агломераты частиц порошка.

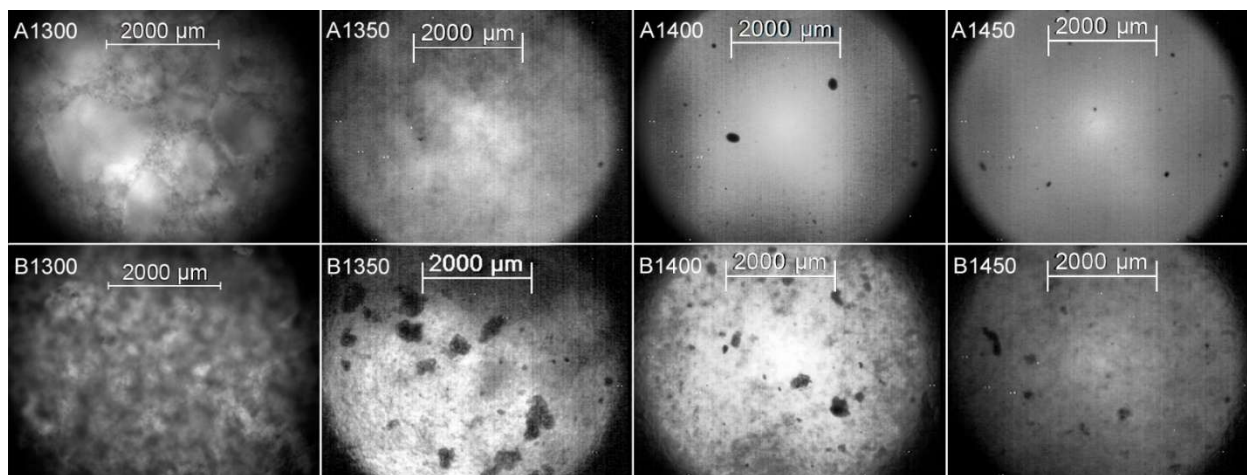


Рисунок 66. ИК-фотографии микроструктуры керамики $Y_2O_3 - MgO$ после горячего прессования при различных температурах из недеагломерированных (нижний ряд) и деагломерированных (верхний ряд) порошков СВС

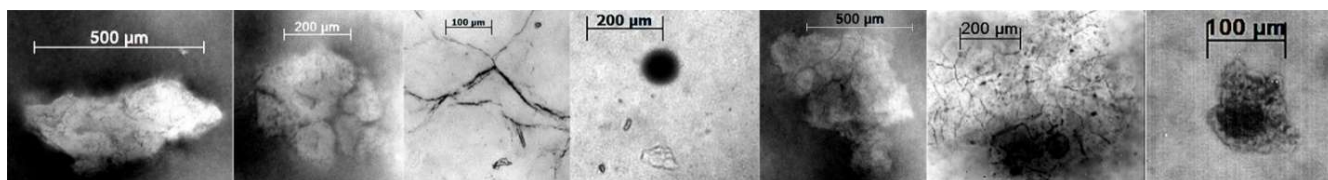


Рисунок 67. ИК-микроскопические изображения типичных микродефектов в объеме горячепрессованной керамики $Y_2O_3 - MgO$

Фактически, ИК-микроскопия позволяет непосредственно наблюдать формирования плотной структуры в объеме композитов $Y_2O_3 - MgO$. 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 всем исследованном диапазоне температур горячего прессования. Лучшая спекаемость деагломерированных порошков наиболее наглядно прослеживается на ИК-фотографиях керамик **A1300** и **B1300** (рисунок 66). В

отличие от композита **A1300**, четкие изображения объемной структуры **B1300** невозможно получить ни в NIR, ни в SWIR диапазонах длин волн, что указывает на более сильное рассеяние в этой керамике. Образец **B1300** имеет неоднородную структуру, при этом отдельные элементы размером ~ 100 мкм видны только вблизи поверхности. Эти элементы, по-видимому, представляют собой участки, где уплотнение порошка заметно на фоне высокодисперсного пористого материала. Напротив, в образце **A1300** процессы уплотнения протекают более активно и охватывают большие участки материала, размеры которых достигают 2 мм.

Закономерно, уменьшение пористости по мере повышения температуры горячего прессования происходит быстрее в керамике, изготовленной из деагломерированных СВС-порошков. Образцы серии **A** достигают высокой оптической однородности при температуре 1400 °С, в то время как образцы серии **B** остаются неоднородными до температуры 1450 °С (рисунок 66). Это наблюдение согласуется с результатами гидростатического взвешивания, которые показывают, что при данных температурах плотность образцов близка к теоретическому значению 4,309 г/см³. Данные, полученные как с помощью ИК-микроскопии, так и с помощью СЭМ, подтверждают эффективность предложенного метода деагломерации СВС-порошков. Более однородная упаковка частиц в исходных порошковых компактах улучшает процесс их уплотнения, что приводит к получению менее дефектной и более плотной структуры композита при более низких температурах горячего прессования. Кроме того, структура композита становится более однородной, а распределение зерен по размерам более узким.

6.3.3 Влияние микроструктуры на ИК-спектры пропускания керамики $Y_2O_3 - MgO$

Для дополнительной визуализации пропускания ИК-излучения композиционной керамикой были получены изображения ИК-обогревателя через камеру тепловизора. На рисунке 68 показан внешний вид керамик, полученных

горячим прессованием СВС-порошков при температуре 1400 °С, а также тепловое изображение ИК-нагревателя, просматриваемого через образцы. Керамика помещена на расстояние примерно 50 см как от камеры, так и от нагревателя. Как видно, оба образца обладают существенной прозрачностью для теплового излучения.



Рисунок 68. Фотография и соответствующее тепловое изображение керамики, после горячего прессования при температуре 1400 °С из недеагломерированных (левый образец) и деагломерированных (правый образец) порошков СВС, на фоне ИК-нагревателя

Различие в микроструктуре, заметное по результатам ИК-микроскопии и СЭМ-анализа, приводит к существенному различию в ИК-спектрах композитов (рисунок 69). 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.

Минимумы, наблюдаемые на длинах волн приблизительно 2 – 3 мкм в ИК-спектрах пропускания образцов **B1300** и **A1300** соответственно, по-видимому, представляют собой не артефакты, а являются результатом особенностей рассеяния в этих образцах. Вероятно, это первые максимумы потерь при рассеянии в области аномальной дифракции, явления, характерного для крупных рассеивающих объектов с незначительным отличием показателей преломления от окружающей среды [234, 235].

Для системы монодисперсных сфер положение первого максимума может быть оценено по формуле (49) [234, 235]:

$$\lambda_{max} \approx \frac{\pi D \Delta n}{2} \quad (49)$$

По мере уменьшения разности показателей преломления (Δn) или размера дефекта (D) он смещается в коротковолновую часть спектра. Например, рассеивающие объекты размером 100 мкм и с разницей показателей преломления 0,013 и 0,019 будут демонстрировать минимумы пропускания на длинах волн 2 мкм и 3 мкм соответственно. Эти объекты могут представлять собой области повышенной плотности материала в образце **B1300** или остаточные области слабоуплотненного материала в образце **A1300** (рисунок 69). С повышением температуры спекания влияние дефектов пористости на коэффициент пропускания композита уменьшается.

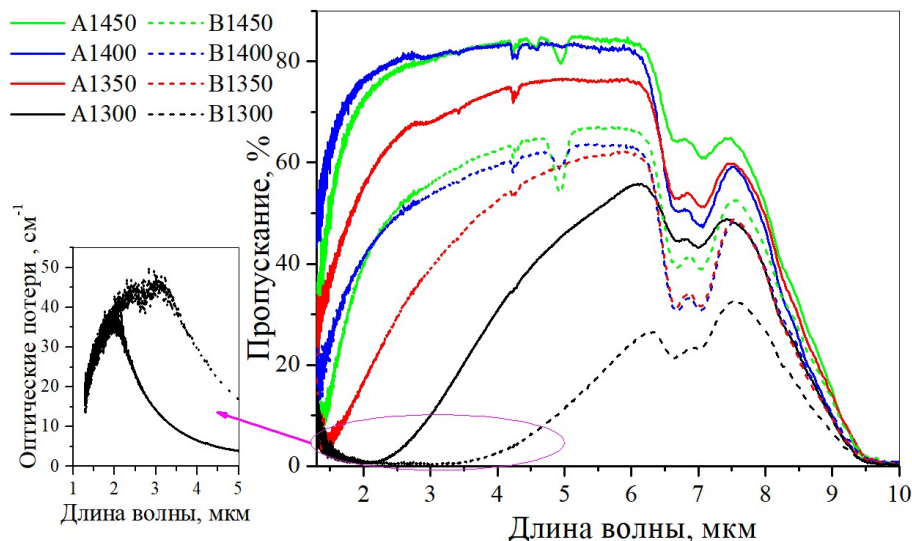


Рисунок 69. Спектры пропускания керамики Y_2O_3-MgO полученной горячим прессованием при различных температурах из неагломерированных (пунктирные линии) и деагломерированных (сплошные линии) порошков СВС. На вставке показаны оптические потери образцов **A1300** и **B1300**

И наоборот, размерный эффект, усиливается. В образцах **A1400** и **A1450** рассеяние на границах зерен Y_2O_3/MgO в первую очередь ограничивает пропускание, особенно в коротковолновой части ИК-спектра. Эти образцы имеют максимальный коэффициент пропускания 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.

Визуально образцы выглядят одинаково, но спектры пропускания заметно различаются по всему диапазону прозрачности. В некоторых случаях, отказ от деагломерации может упростить процесс производства керамики. Кроме того, при выборе метода спекания следует учитывать конкретные требования к применению материала. Горячее прессование и электроимпульсное плазменное спекание, как правило, обеспечивают высокое пропускание в коротковолновом диапазоне 1,5 – 3 мкм. Однако загрязнение образцов углеродом, о чем свидетельствуют полосы поглощения при 4,95 и 6 – 7,4 мкм, может ограничивать возможности применения в диапазоне 3 – 9 мкм [236]. И наоборот, методы спекания в атмосфере, не содержащей углерода, такие как вакуумное и микроволновое спекание с последующим горячим изостатическим прессованием, позволяют получать керамику, свободную от полос поглощения в средневолновом ИК-диапазоне. Тем не менее, эти подходы могут привести к снижению прозрачности в ближнем ИК-диапазоне из-за увеличения размера зерен.

6.4 Заключение к главе 6

Керамики на основе MgO и Y_2O_3 с разным объёмным соотношением индивидуальных оксидов изготовлены в идентичных условиях горячим прессованием порошков, синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Средний размер зерна керамик имеет экстремальную зависимость от состава – минимальное значение (173 нм) наблюдается при отношении $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO} = 50 : 50$ % об., увеличение доли оксида магния в керамиках приводит к более существенному росту зёрен, чем увеличение доли оксида иттрия. Наибольшее пропускание в области 2 – 5 мкм, близкое к теоретическому пределу, достигнуто в образцах с содержанием оксида магния от 30 до 50 % об. Микротвёрдость композитов в диапазоне составов с MgO от 30 % до 70 об.% совпадает в пределах погрешности $HV = 10,5 - 10,7$ ГПа и

существенно превышает значения для индивидуальных оксидов иттрия и магния (8,3 и 6,4 ГПа соответственно).

На основе согласованных данных ИК-микроскопии и сканирующей электронной микроскопии удалось визуализировать процессы консолидации порошков и выявить крупные дефекты пористости в объёме непрозрачной в видимом диапазоне керамики $Y_2O_3 - MgO$. Показано, что деагломерация СВС-порошков улучшает однородность смеси компонентов, что замедляет рост зерен в композитах при спекании и препятствует формированию крупных зерен, которые действуют как сильные центры рассеяния, а также позволяет существенно снизить температуру формирования плотного материала (\sim 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.

Глава 7. Спекание и свойства керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с другими оксидами РЗЭ

7.1 Керамика на основе оксида гадолиния

Интерес к керамике на основе оксида гадолиния был вызван рядом сообщений о более высоких механических свойствах композиционной керамики $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ по сравнению с $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ что объяснялось формированием моноклинной фазы оксида гадолиния [153]. Тем не менее, недостаток сведений о свойствах данного материала и условиях его получения не позволили сделать однозначного вывода о его перспективности. Поэтому было проведено сравнительное исследование свойств композиционных керамик $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ полученных в максимально близких условиях.

7.1.1 Спекание керамики $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и исследование фазового состава

Методом горячего прессования СВС-порошков были получены керамические образцы $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с плотностью 4,30 и 5,91 г/см³, соответственно. Данные значения практически соответствуют расчетным плотностям смеси оксида магния ($\rho = 3,58$ г/см³) с кубическим оксидом иттрия ($\rho = 5,03$ г/см³) или моноклинным оксидом гадолиния ($\rho = 8,31$ г/см³), рассчитанным аддитивным методом. Использованная максимальная температура горячего прессования 1400 °С при получении керамики $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ превышает температуру фазового перехода оксида гадолиния из кубической сингонии в моноклинную, поэтому ожидалось формирование именно моноклинной фазы оксида гадолиния в композите. Данные рентгенофазового анализа керамик $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ приведённые на рисунке 70, подтверждают эти рассуждения.

Фазовый состав композиционной керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ остаётся неизменным по сравнению с исходными порошками $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, в то время как в керамике $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ присутствуют только фазы кубического оксида магния и моноклинного оксида гадолиния (PDF Card #00-042-1465). Вторичные фазы или

взаимодействие компонентов не обнаруживаются. Низкая интенсивность и уширение рефлексов на дифрактограмме композита $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ свидетельствуют о дефектности кристаллической решётки оксида гадолиния и возможном присутствии рентгеноаморфной фазы Gd_2O_3 , что, вероятно, является следствием незавершённого («замороженного») фазового перехода из моноклинной сингонии в кубическую при остывании образца. После горячего прессования при температуре 1400°C композит остывает в режиме «выключенной печи», и на участке температур $1300 - 1100^\circ\text{C}$, где возможно протекание обратного фазового перехода, керамика $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ находится в течение ~ 2 мин, что недостаточно для заметного на рентгенограмме формирования кубической фазы.

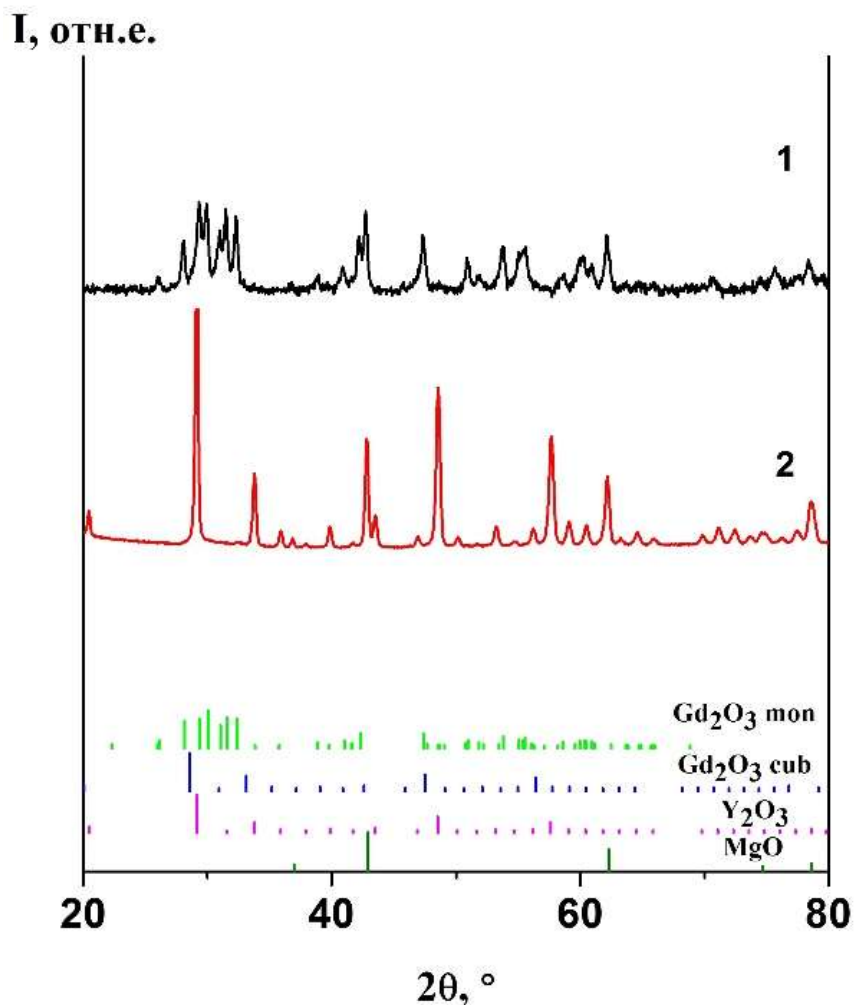


Рисунок 70. Дифрактограммы керамик $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (1) и $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (2), полученных горячим прессованием СВС-порошков

7.1.2 Микроструктура и оптическое пропускание керамики $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

На рисунке 71 приведены электронные микроснимки поверхности сколов керамيك $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, полученных горячим прессованием СВС-порошков при 1400°C в течение 1 ч. Структура керамيك плотная, с незначительным количеством наноразмерных пор. Средний размер зёрен керамيك $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ определенный по микроснимкам, составил 202 нм. Для керамيك $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ значение среднего размера зёрен незначительно меньше и составляет 193 нм. В целом можно утверждать, что микроструктура керамيك практически идентична, что определяет достоверность результатов сравнения их механических и теплофизических характеристик.

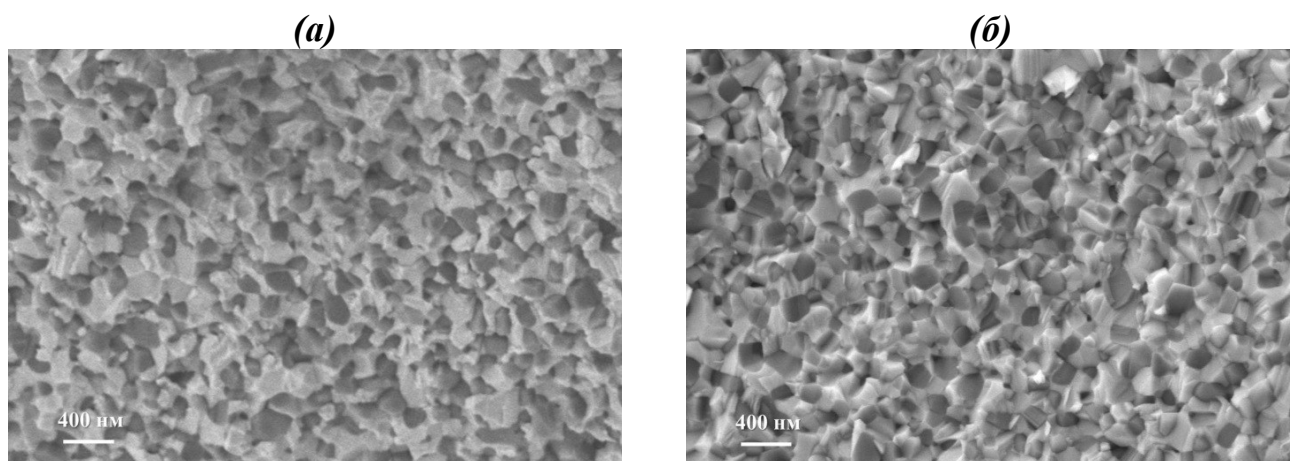


Рисунок 71. Электронные микроснимки сколов керамик $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (а) и $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (б), полученных горячим прессованием СВС-порошков

Спектры пропускания полученных керамических образцов приведены на рисунке 72. Для композитов $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ за счёт рассеяния коротковолнового излучения на границах раздела фаз $\text{RE}_2\text{O}_3 / \text{MgO}$, пропускание начинается при соотношении длины волны со средним размером зерна $\sim \lambda/10$. Несмотря на несколько меньший размер зёрен керамيك $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ коротковолновый край пропускания для неё 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.

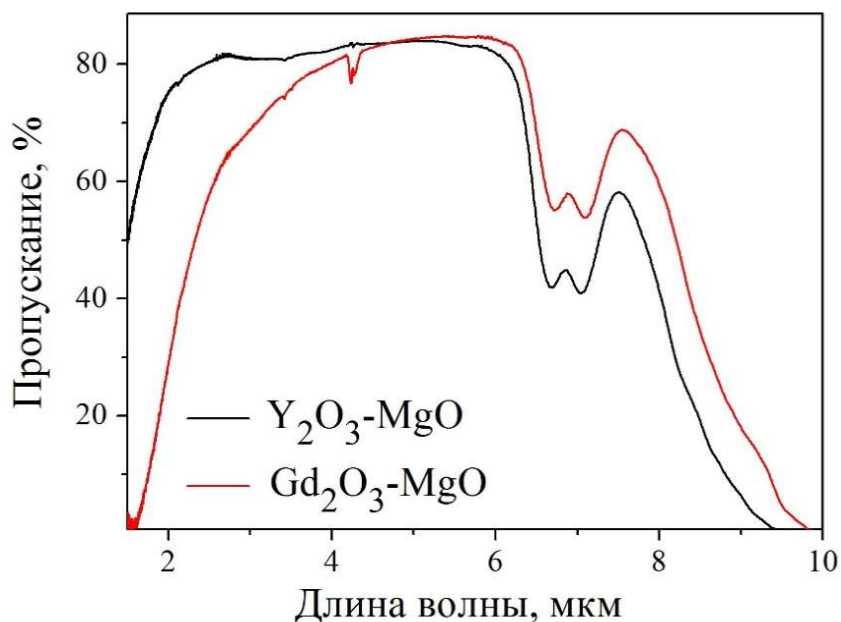


Рисунок 72. ИК-спектры пропускания керамик $Y_2O_3 - MgO$ и $Gd_2O_3 - MgO$ полученных горячим прессованием СВС-порошков

В спектрах пропускания композиционных керамик $Y_2O_3 - MgO$ и $Gd_2O_3 - MgO$ на длинах волн около 7 мкм наблюдается характерная интенсивная полоса поглощения, обусловленная наличием остаточных карбонатных групп. Пропускание керамики $Y_2O_3 - MgO$ в среднем ИК-диапазоне (83,5 % на длине волны 5 мкм) соответствует лучшим опубликованным результатам. Соответствующее значение для $Gd_2O_3 - MgO$ (84,8 % на длине волны 6 мкм) также согласуется с данными [153] о пропускании керамики оксид магния – оксид гадолиния в среднем ИК-диапазоне. Полученные значения пропускания композиционных керамик $Y_2O_3 - MgO$ и $Gd_2O_3 - MgO$ близки к теоретически достижимым в диапазоне длин волн 4 – 5 мкм. Однако для применения данных материалов в более широком диапазоне 3 – 5 мкм, используемом в современных тепловизионных приборах, предпочтение следует отдать композиту $Y_2O_3 - MgO$ из-за меньшего рассеяния коротковолнового излучения.

7.1.3 Сравнение механических свойств $Y_2O_3 - MgO$ и $Gd_2O_3 - MgO$

Механические характеристики оптических элементов являются одними из определяющих параметров этих элементов для расчёта их толщины и оценки применимости в приложениях, связанных с повышенными нагрузками в процессе

эксплуатации. Сравнение и анализ опубликованных результатов по исследованию твёрдости новых керамических материалов часто осложнён наличием данных только для одного значения приложенной нагрузки. Кроме этого, на достоверность получаемых результатов влияет проведение измерений при малых нагрузках, когда отпечаток затрагивает только поверхностный слой материала. В этом случае присутствие в поверхностном слое напряжений, вызванных оптико-механической обработкой, может препятствовать движению дислокаций при индентировании и приводить к завышению величины измеряемой твёрдости. С другой стороны, как было показано для керамик на основе MgO и Al_2O_3 [237], при использовании малых нагрузок наличие абсорбированной воды на поверхности образца может приводить к занижению значения измеренной твёрдости. Для более корректного сравнения, измерение HV было проведено в интервале приложенной нагрузки от 0,5 до 10 кг/см².

На рисунке 73 представлены зависимости микротвёрдости керамик $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ от величины приложенной нагрузки. 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 $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и с 10,6 до 9,4 ГПа для $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Микротвёрдость $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в целом соответствует литературным данным для керамик с зёрнами размером порядка 150 – 200 нм. Микротвёрдость керамик $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ниже измеренной в [153], что может быть связано с более чем вдвое меньшим размером зёрен (~ 90 нм) исследованных образцов по сравнению с композитами, рассматриваемыми в настоящей работе. Трещиностойкость керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ рассчитанная с использованием метода Палмквиста для нагрузок 2,9, 9,8, 29 и 98 Н, составила 1,8; 1,7; 1,0 и 1,0 МПа·м^{1/2}, соответственно, а для керамики $\text{MgO} - \text{Gd}_2\text{O}_3$ получены значения 2,2; 1,8; 1,5 и 1,5 МПа·м^{1/2}. Согласно [70], трещиностойкость K_{IC} керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ определяется условиями горячего прессования и находится в диапазоне 1,6 – 2,5 МПа·м^{1/2}.

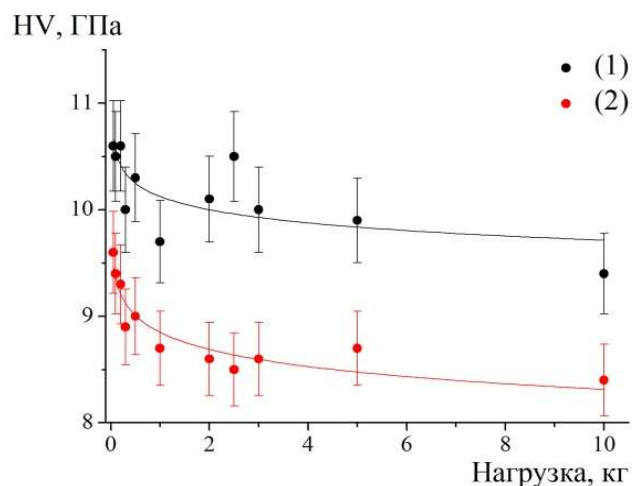


Рисунок 73. Зависимость микротвёрдости керамик $Y_2O_3 - MgO$ (1) и $Gd_2O_3 - MgO$ (2), полученных горячим прессованием СВС-порошков, от нагрузки индентора

Поскольку измерения в работе [70] проводились при малой нагрузке (0,1 кг), приведенные значения можно считать близкими к найденным нами для композита $Y_2O_3 - MgO$.

Не было обнаружено литературных данных о трещиностойкости композитов $Gd_2O_3 - MgO$. Такие данные приводятся в настоящей работе впервые. Керамика $Gd_2O_3 - MgO$ заметно превосходит по трещиностойкости керамику $Y_2O_3 - MgO$ и многие монофазные оптические материалы, используемые в ИК-диапазоне, например, алюмомагниевою шпинель $MgAl_2O_4$ ($K_{IC} = 1,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$).

На рисунке 74 показаны зависимости теплопроводности $k(T)$ полученных керамических образцов от температуры в диапазоне 50 – 300 К. При комнатной температуре теплопроводность композита $Y_2O_3 - MgO$ составляет $k = 15,0 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ и практически совпадает с теплопроводностью $Y_2O_3 - MgO$ полученного горячим прессованием, измеренной в [124]. При этом теплопроводность керамики $Y_2O_3 - MgO$ полученной комбинацией вакуумного спекания и горячего изостатического прессования, несколько выше ($k = 16,7 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$) [74], что, возможно, связано с различным содержанием примесных карбонатных групп, обнаруживаемых в ИК-спектрах материалов, консолидированных горячим прессованием.

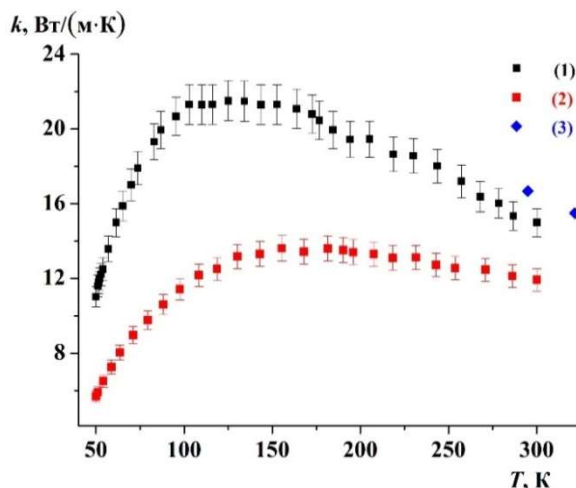


Рисунок 74. Температурная зависимость теплопроводности композиционных керамик $Y_2O_3 - MgO$ (1) и $Gd_2O_3 - MgO$ (2); 3 — литературные данные для $Y_2O_3 - MgO$ [74]

Теплопроводность керамик $Gd_2O_3 - MgO$ измеренная при комнатной температуре составила 11,3 Вт/(м·К). Более высокая теплопроводность материалов с матричными ионами иттрия по сравнению с гадолинием объясняется существенным различием между кристаллическими средами по плотности тепловых фононов и скорости звука в них. А эта скорость непосредственно определяет коэффициент теплопроводности такой среды.

На рисунке 75 показаны температурные зависимости отношения удельных тепловых сопротивлений образцов $Gd_2O_3 - MgO$ и $Y_2O_3 - MgO$ ($w_{MgO-Gd_2O_3}/w_{Y_2O_3-MgO}$). Тепловое сопротивление было рассчитано по формуле (50) :

$$w = l/k, \quad (50)$$

где k — теплопроводность.

Сильное изменение этого отношения с температурой можно связать только с фоновым рассеянием, поскольку вклад других факторов (изменения теплоёмкости и скорости звука) в него гораздо меньше. Более высокое фоновое рассеяние в $Gd_2O_3 - MgO$ по сравнению с $Y_2O_3 - MgO$ может быть объяснено большей дефектностью зёрен Gd_2O_3 , которая обусловлена неизбежными

механическими напряжениями и вероятной частичной (меньше пределов обнаружения методом рентгенофазового анализа) аморфизацией оксида гадолиния при фазовом превращении образца в результате его остывания.

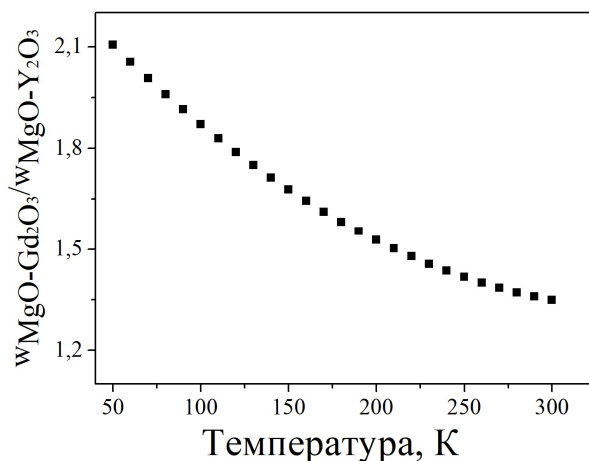


Рисунок 75. Температурная зависимость отношения тепловых сопротивлений образцов $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Теплопроводность полученных образцов композита $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ при комнатной температуре незначительно уступает теплопроводности керамики алюмомагниевого шпинели ($k = 17 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$) [238], но в области криогенных температур ($T = 50 \text{ К}$) теплопроводность композита меньше в ~ 15 раз. Однако при сравнении с другой широко используемой оптической керамикой диапазона $3 - 5 \text{ мкм}$ (фторидом магния) [239], теплопроводность композита выше в 30 и более раз во всём исследованном температурном диапазоне.

Можно сделать вывод о том, что меньшая плотность и отсутствие фазовых превращений у оксида иттрия, а также более высокая теплопроводность и микротвердость $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ во всём исследованном температурном диапазоне, делают материал $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ более технологичным и перспективным для использования в ИК-технике по сравнению с керамикой $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Единственным значимым преимуществом композита $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ обнаруженным в рамках данного исследования, является его трещиностойкость, большая в 1,5 раза по сравнению с $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

7.2 Композиционные керамики $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), активированные ионами редкоземельных элементов

На момент начала диссертационного исследования, основной областью использования композитов $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ считалось изготовление окон проходной оптики диапазона 3 – 6 мкм. Оксиды лютеция и скандия примерно на два порядка дороже оксида иттрия, поэтому композиты $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ или $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с неочевидными эксплуатационными преимуществами для таких применений не представляются перспективными. В связи с этим, до сих пор существует лишь несколько публикаций о получении инфракрасных материалов на основе $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ [22] и $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ [241].

Тем не менее, если рассмотреть другие возможные области использования композитов, к примеру, в лазерной технике и люминофорах, замена редкоземельного элемента (или использование их твердых растворов) может обеспечить регулирование люминесцентных свойств материалов.

Например, ионы легирующей примеси в оксиде скандия испытывают более сильное действие кристаллические поля по сравнению с другими оксидами РЗЭ, что приводит к большему Штарковскому расщеплению их мультиплетов и позволяет генерировать излучение с большей длиной волны. Оксид лютеция, с другой стороны, обладает минимальным снижением теплопроводности при высоком легировании оптически активными ионами, что позволяет увеличить плотность мощности лазерного излучения.

Как было сказано ранее, в диапазон прозрачности композиционных материалов попадают области генерации лазеров на ионах тулия, гольмия и эрбия. В связи с этим было принято решение о получении материалов на основе перечисленных оксидов редкоземельных элементов для исследования их люминесцентных свойств и поиска новых путей 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 композиционных керамиках $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

Кроме этого, интерес представляло исследование возможности спекания магнитооптических композиционных материалов на основе оксида диспрозия для изоляторов Фарадея лазеров, работающих в области ~ 2 мкм.

Для этого дополнительно было исследовано формирование фазовой и зёрненной структуры получаемых материалов, а также их механические и теплофизические свойства.

7.2.1 Керамики $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), легированные ионами эрбия

Люминесценция ионов Er^{3+} проявляется в области длин волн около 1,55 мкм в результате электронных переходов между уровнями $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и около 2,8 мкм в результате перехода $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ [242]. Вторая область представляется особенно важной, поскольку номенклатура эффективных лазерных систем диапазона ~ 3 мкм сильно ограничена, и поиск новых материалов имеет большое значение для развития ряда прикладных направлений науки и техники.

Перспективность легирования оксидов иттрия, гадолиния, скандия и лютеция ионами Er^{3+} определяется рядом причин, а именно: (i) низкая энергия фононов, что снижает скорость многофононной безызлучательной релаксации из возбужденного состояния $^4I_{11/2}$; (ii) возможность высокого уровня легирования ионами Er^{3+} , что особенно важно для повышения эффективности преобразования энергии из метастабильного промежуточного состояния $^4I_{13/2}$, избегая эффекта «узкого места» для самозатухающего перехода $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$.

Длина волны излучения лазерных сред на ионах эрбия также попадает в диапазон прозрачности рассматриваемых композитных материалов, а преимущества в механических и теплофизических свойствах по сравнению с однофазными оксидами РЗЭ способны обеспечить увеличение мощности и надёжность лазерных систем. К примеру, при комнатной температуре теплопроводность керамики $\text{Er}: \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в два раза выше, чем у $\text{Er}: \text{Y}_2\text{O}_3$ [86].

Кроме того, изготовление объемного оптического материала Er: Gd₂O₃, как в виде монокристаллов, так и керамики, затруднено из-за низкой температуры фазового перехода при ~1200 °С. Перестраивание кристаллической решетки в процессе спекания или выращивания кристаллов зачастую приводят к возникновению внутренних напряжений и разрушению образцов. Однако в случае композита Gd₂O₃ – MgO фазовый переход в Gd₂O₃ происходит без нарушения целостности образца, а условиями отжига можно регулировать соотношение моноклинной и кубической фаз в композите.

7.2.1.1 Фазовая структура керамик Er: Lu₂O₃ – MgO и Er: Sc₂O₃ – MgO

Для того чтобы убедиться в отсутствии химического взаимодействия между компонентами в условиях спекания, был проведен рентгенофазовый анализ керамики, полученной горячим прессованием при температуре 1400 °С. Как видно из рисунка 76, керамика сохраняет двухфазную структуру сесквиоксид РЗЭ – оксид магния. Интенсивность пиков на дифрактограмме 1 % Er: Lu₂O₃ – MgO значительно выше, по-видимому, из-за более интенсивного рассеяния рентгеновских лучей тяжелыми атомами лантаноидов.

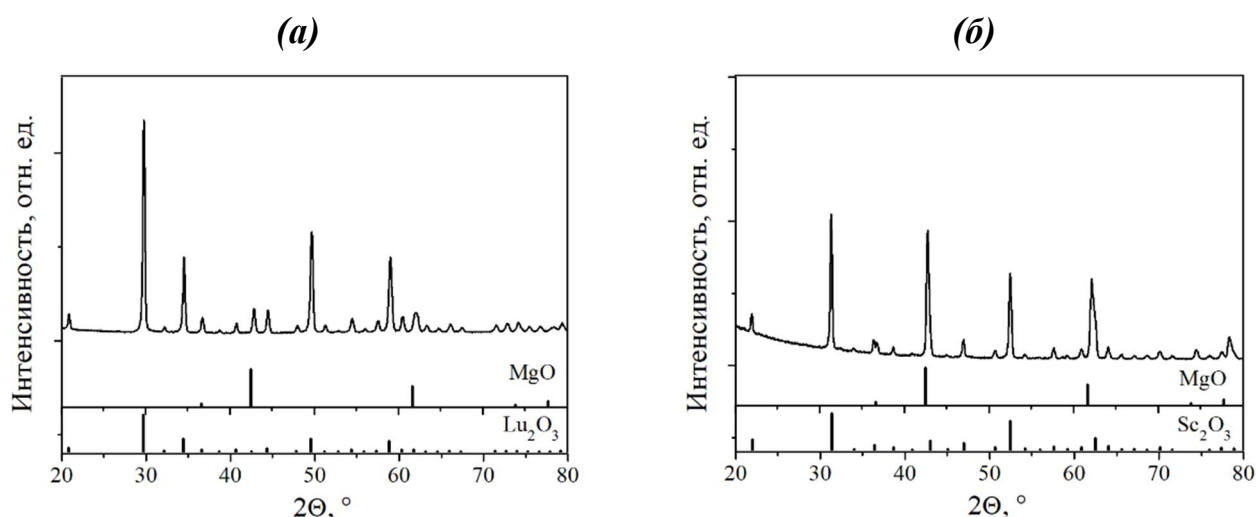


Рисунок 76. Дифрактограммы керамик 1 % Er: Lu₂O₃ – MgO (а) и 1 % Er: Sc₂O₃ – MgO (б), полученных горячим прессованием при 1400 °С

Результаты рентгеновской дифракции также указывают на то, что оксиды эрбия и лантаноидов не образуют твердых растворов с оксидом магния. Однако для

композита 1 % Er: $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ сделать аналогичный вывод нельзя. Например, при доле MgO 30 мол. % в твёрдом растворе с Sc_2O_3 , теоретический параметр элементарной ячейки изменяется всего на 0,005 Å (с $a = 9,846$ Å до $a = 9,841$ Å) [43], что очень близко к погрешности измерения.

В таблице 23 приведены расчетные параметры ячейки и массовые доли фаз в композитах, подвергнутых горячему прессованию при 1300 °C и 1400 °C. Более высокая расчетная доля MgO в образцах керамики по сравнению с исходными порошками может указывать на систематическую ошибку измерений.

Таблица 23. Массовые доли (ω) компонентов в композитах 1 % Er: $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и 1 % Er: $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ рассчитанные на основе результатов РФА: параметры кристаллической решетки a , теоретические плотности $\rho(\text{РФА})$ оксидов редкоземельных элементов и магния, а также объемная доля оксида магния

| 1 % Er: $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | | | | | | | |
|--|---|--|---------------------------------------|----------------------------|--|---|-------------------------------------|
| $T, ^\circ\text{C}$ | ω (Lu_2O_3), масс. % | ω (MgO), масс. % | a (Lu_2O_3), Å | a (MgO), Å | $\rho(\text{РФА})$ (Lu_2O_3), г/см ³ | $\rho(\text{РФА})$ (MgO), г/см ³ | φ' , (MgO), % |
| 1300 | 68 | 32 | 10,374(3) | 4,217(1) | 9,47 | 3,57 | 56 |
| 1400 | 69 | 31 | 10,375(3) | 4,216(1) | 9,48 | 3,57 | 54 |
| 1 % Er: $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | | | | | | | |
| $T, ^\circ\text{C}$ | ω (Sc_2O_3), масс. % | ω (MgO), масс. % | a (Sc_2O_3), Å | a (MgO), Å | $\rho_{\text{РФА}}$ (Sc_2O_3), г/см ³ | $\rho_{\text{РФА}}$ (MgO), г/см ³ | φ' , (MgO), % |
| 1300 | 46 | 54 | 9,838(2) | 4,217(2) | 3,85 | 3,57 | 56 |
| 1400 | 46 | 54 | 9,836(2) | 4,217(2) | 3,85 | 3,57 | 56 |

7.2.1.2 Микроструктура и механические свойства керамик Er: $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и Er: $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Измеренная микротвердость HV полученной керамики согласуется с литературными данными для керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с размерами зерен около 200 нм и составляет 10,4 ГПа и 10,3 ГПа для композитов 1 %Er: $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и 1 % Er: $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ соответственно. Трещиностойкость K_{IC} , рассчитанная по методу

Палмквиста, составляет $1,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для 1 % Er: $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и несколько выше – $1,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для композита 1 % Er: $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Полученные значения демонстрируют высокие механические свойства композитов, что не является обязательным, но очень желательным для лазерных материалов. На рисунке 77 показаны микрофотографии сколов керамик 1 % Er: $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и 1 % Er: $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ полученных при различных температурах. В композите Er: $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ светлые «тяжелые» зерна твердого раствора Er: Lu_2O_3 четко отличаются от темных «легких» зерен оксида магния. В керамике Er: $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ невозможно различить фазы, как из-за близости эффективных атомных масс Sc_2O_3 и MgO , так и из-за их усреднения из-за возможного образования твердых растворов. Композит на основе оксида лютеция спекается при температурах, аналогичных $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. В образце 1 % Er: $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ полученном горячим прессованием при температуре 1300°C , поры намного крупнее керамических зерен. С повышением температуры пористость значительно уменьшается, и обнаруживаются только изолированные поры диаметром менее 100 нм. При температуре 1400°C образуется плотная керамическая структура; дальнейшее повышение температуры горячего прессования нецелесообразно, поскольку это только увеличивает средний размер зерен, не оказывая никакого влияния на пористость.

В таблице 24 приведены данные о плотности и среднем размере зерен композитов при различных температурах горячего прессования. В керамике с содержанием 1 % Er: $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ рост зерен происходит гораздо интенсивнее с повышением температуры горячего прессования, вероятно, из-за большей взаимной растворимости Sc_2O_3 и MgO и, следовательно, большей скорости диффузии. Хотя фрактограммы показывают, что беспористая структура керамики с содержанием 1 % Er: $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ достигается только при температуре горячего прессования 1350°C , как будет показано ниже, оптимальная температура с точки зрения оптической прозрачности на 50°C ниже.

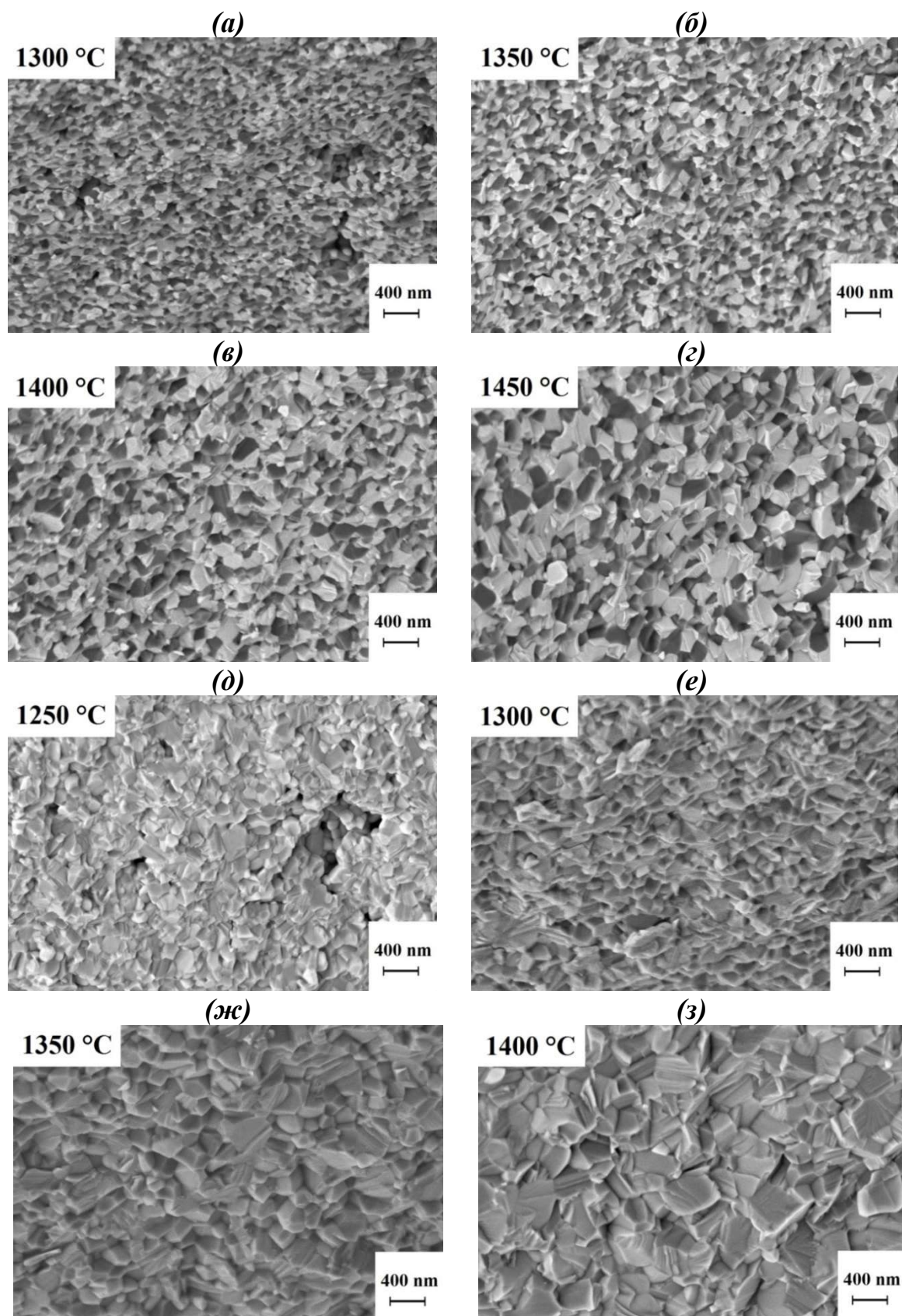


Рисунок 77. СЭМ-микроснимки поверхности скола в (а, б, в, г) 1 % Er: Lu_2O_3 –MgO и (д, е, ж, з) 1 % Er: Sc_2O_3 –MgO полученных горячим прессованием при различных температурах

Таблица 24. Средний размер зерен и относительная плотность композитов 1 % Er: Lu₂O₃ – MgO и 1 % Er: Sc₂O₃ – MgO полученных горячим прессованием при различных температурах

| $T_{\text{ГП}}, ^\circ\text{C}$ | 1 % Er: Lu ₂ O ₃ – MgO | | 1 % Er: Sc ₂ O ₃ – MgO | |
|---------------------------------|--|-------------------------|--|-------------------------|
| | $d, \text{нм}$ | $\rho_{\text{отн}}, \%$ | $d, \text{нм}$ | $\rho_{\text{отн}}, \%$ |
| 1250 | — | — | 152 | 94,1 |
| 1275 | — | — | 158 | 97,5 |
| 1300 | 112 | 96,9 | 189 | > 99,5 |
| 1350 | 151 | > 99,5 | 235 | > 99,5 |
| 1400 | 176 | > 99,5 | 319 | > 99,5 |
| 1450 | 185 | > 99,5 | 559 | > 99,5 |

7.2.1.3 Спектры пропускания и люминесценции керамик Er: Lu₂O₃ – MgO и Er: Sc₂O₃ – MgO

Различие в микроструктуре определяет разницу в уровне пропускания керамики, содержащей 1 % Er: Lu₂O₃ – MgO и 1 % Er: Sc₂O₃ – MgO. На рисунке 78 показаны спектры пропускания в ИК-диапазоне композитов, полученных горячим прессованием при различных температурах. Уменьшение пористости с повышением температуры горячего прессования приводит к уменьшению рассеяния на порах, но в то же время увеличивается средний размер зерен, и, соответственно, потери на рассеяние на границах зерен.

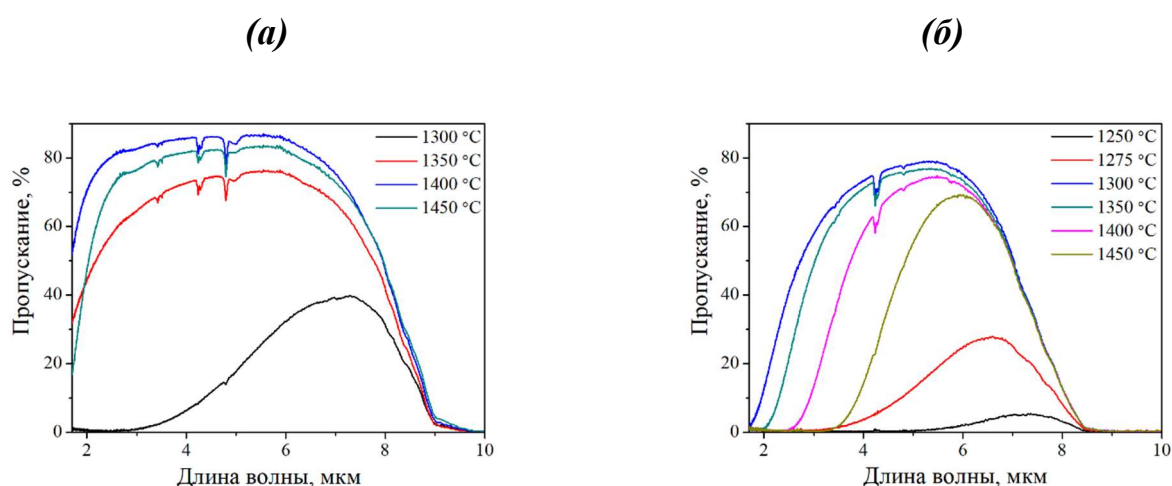


Рисунок 78. ИК-спектры пропускания композитной керамики 1 % Er: Lu₂O₃ – MgO (а) и 1 % Er: Sc₂O₃ – MgO (б), спеченной при различных температурах, и внешний вид образцов, спеченных при 1400 °C

Керамика 1 % Er: Sc₂O₃ – MgO имеет пологий край пропускания в коротковолновой области; наилучшие оптические свойства достигнуты на образце, спеченном при температуре 1300 °С. Композиты 1 % Er: Lu₂O₃ – MgO обладают более высокими оптическими свойствами во всем диапазоне измерений. Образец, полученный при 1400 °С на длине волны 1,5 мкм, имеет пропускание ~ 60 %, а в диапазоне 3 – 6 мкм его пропускание соответствует монокристаллу оксида лутеция. Наблюдаемые полосы поглощения в спектрах связаны с атмосферной водой и углекислым газом, а также углеродсодержащими соединениями, попавшими в поры и образовавшимися в результате взаимодействия углеродной формы с композитами.

На рисунке 79а – г показаны спектры люминесценции керамик 3 % Er: Lu₂O₃ – MgO и 3 % Er: Sc₂O₃ – MgO в видимой и ИК-областях. Отметим, что наряду с ионами эрбия, люминесценция в материалах на основе оксида магния может быть связана с F - центрами в кристаллической решетке [243, 244]. Однако в этом случае возбуждение проводится ультрафиолетовым или рентгеновским излучением. Поэтому это явление не рассматривается в дальнейшем обсуждении.

Оба образца керамики демонстрируют ярко выраженную зеленую полосу люминесценции при возбуждении на длине волны 410 нм (рисунок 79а), а также интенсивную апконверсию в той же области при накачке на длине волны 975 нм, что характерно для ионов Er³⁺ [245]. Особенностью люминесценции в ближнем ИК-диапазоне является наличие длинноволновых спектральных составляющих около 1650 и 1670 нм для керамики с содержанием 3 % Er: Lu₂O₃ – MgO и 3 % Er: Sc₂O₃ – MgO соответственно (рисунок 79б). Измеренное время жизни люминесценции (рисунок 79д) уровня ⁴I_{13/2} для керамики 3 % Er: Lu₂O₃ – MgO составляет 8,8±0,1 мс, что несколько выше по сравнению с полученной нами керамикой Er: Lu₂O₃ (7,2 мс), а также значений времени жизни ионов Er³⁺ в оксидных матрицах [246]. На наш взгляд такое различие может быть связано с эффектом реабсорбции излучения люминесценции близкорасположенными ионами эрбия. Меньшее время жизни люминесценции в композите

3 % Er: Sc₂O₃ – MgO (5,7±0,2 мс) может быть объяснено различием в максимальной энергии фононов для Er: Lu₂O₃, которая составляет 611 см⁻¹, и 666 см⁻¹ для Er: Sc₂O₃ [242].

Более высокая максимальная энергия фононов Er: Sc₂O₃ подразумевает более высокую вероятность безызлучательной многофононной релаксации, которая уменьшает время затухания, особенно в длинноволновой области.

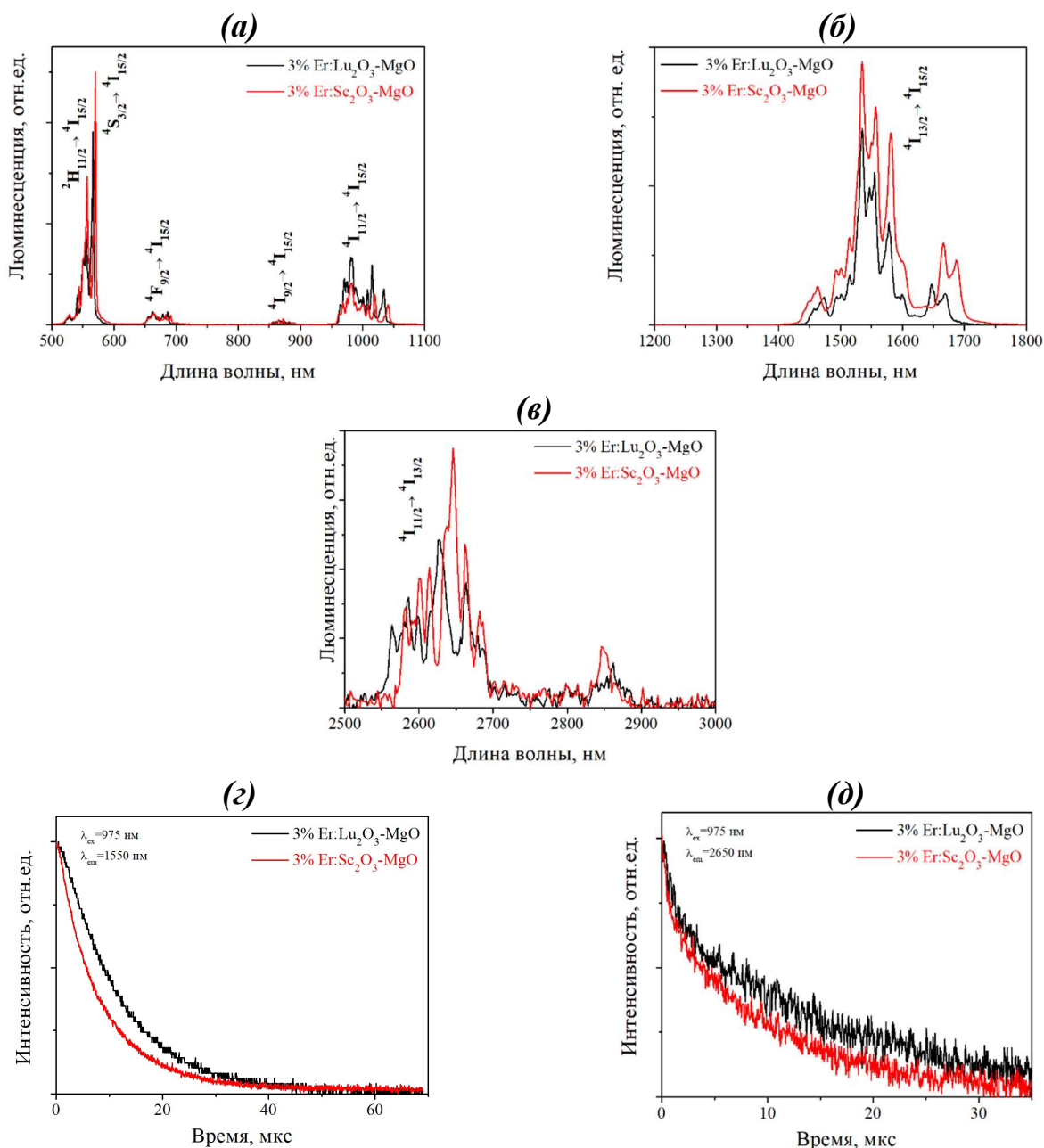


Рисунок 79. Спектры люминесценции керамик 3 % Er: Lu₂O₃ – MgO и 3 % Er: Sc₂O₃ – MgO: (а) в видимом диапазоне при возбуждении $\lambda = 410$ нм, (б) в ближней и (в) средней ИК-областях при возбуждении $\lambda = 975$ нм; и кривые затухания люминесценции для состояний $^4I_{13/2}$ (г) и $^4I_{11/2}$ (д)

Спектр люминесценции в среднем ИК-диапазоне практически одинаков для обоих образцов керамики и представлен широкими полосами при 2650 и 2850 нм (рисунок 79в). Кривые затухания люминесценции в среднем ИК-диапазоне хорошо аппроксимируются двойной экспоненциальной функцией (рисунок 79д). Соответствующие времена затухания составляют $1,5 \pm 0,1$ мс для керамики 3 % Er: $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $0,7 \pm 0,15$ мс для керамики 3 % Er: $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ что близко к времени жизни люминесценции в области 2,8 мкм в керамике Er: Lu_2O_3 [246].

7.2.1.4 Структура и люминесцентные свойства Er: $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и Er: $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

На рисунке 80 приведены результаты рентгенофазового анализа керамик Er: $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и Er: $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Для керамики Er: $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ фазовый состав не изменяется по сравнению с исходными порошками. Измеренный параметр ячейки $a = 10,579(2)$ Å несколько ниже по сравнению с рассчитанным на основе правила Вегарда $a = 10,606$ Å, хотя для фазы оксида магния соответствует стандартному значению $a = 4,215(2)$ Å. Заметное искажение элементарной ячейки Er: Y_2O_3 может быть вызвано частичным растворением оксида магния, что также подтверждается картами распределения элементов SEM/EDX, рассмотренными ниже.

Керамика Er: $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ также является двухфазной, но Er: Gd_2O_3 полностью (в пределах погрешности рентгенофазового анализа) переходит в моноклинную фазу с пространственной группой $C2/m$ со структурой типа Sm_2O_3 (В - тип). В таблице 25 приведены параметры элементарной ячейки этой фазы в сравнении со стандартными значениями для моноклинных оксидов эрбия и гадолиния. Более сильное по сравнению с ожидаемым уменьшение объема ячейки для твердого раствора 7 мол. % Er_2O_3 в Gd_2O_3 , может быть объяснено, как и в случае Er: $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ частичным растворением оксида магния в матрице оксида гадолиния. Примечательно, что во время отжига на воздухе при температуре 1100 °C моноклинная фаза Er: Gd_2O_3 в композите Er: $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ почти полностью превращается обратно в кубическую фазу (рисунок 80в). Остается

лишь небольшое количество моноклинной фазы, близкое к пределу обнаружения при рентгеновском исследовании. Вероятно, незначительная доля кубического оксида гадолиния способствовала обратному процессу трансформации при отжиге. Керамика, изготовленная при температуре на 50 °С выше, обратному превращению не подвергалась.

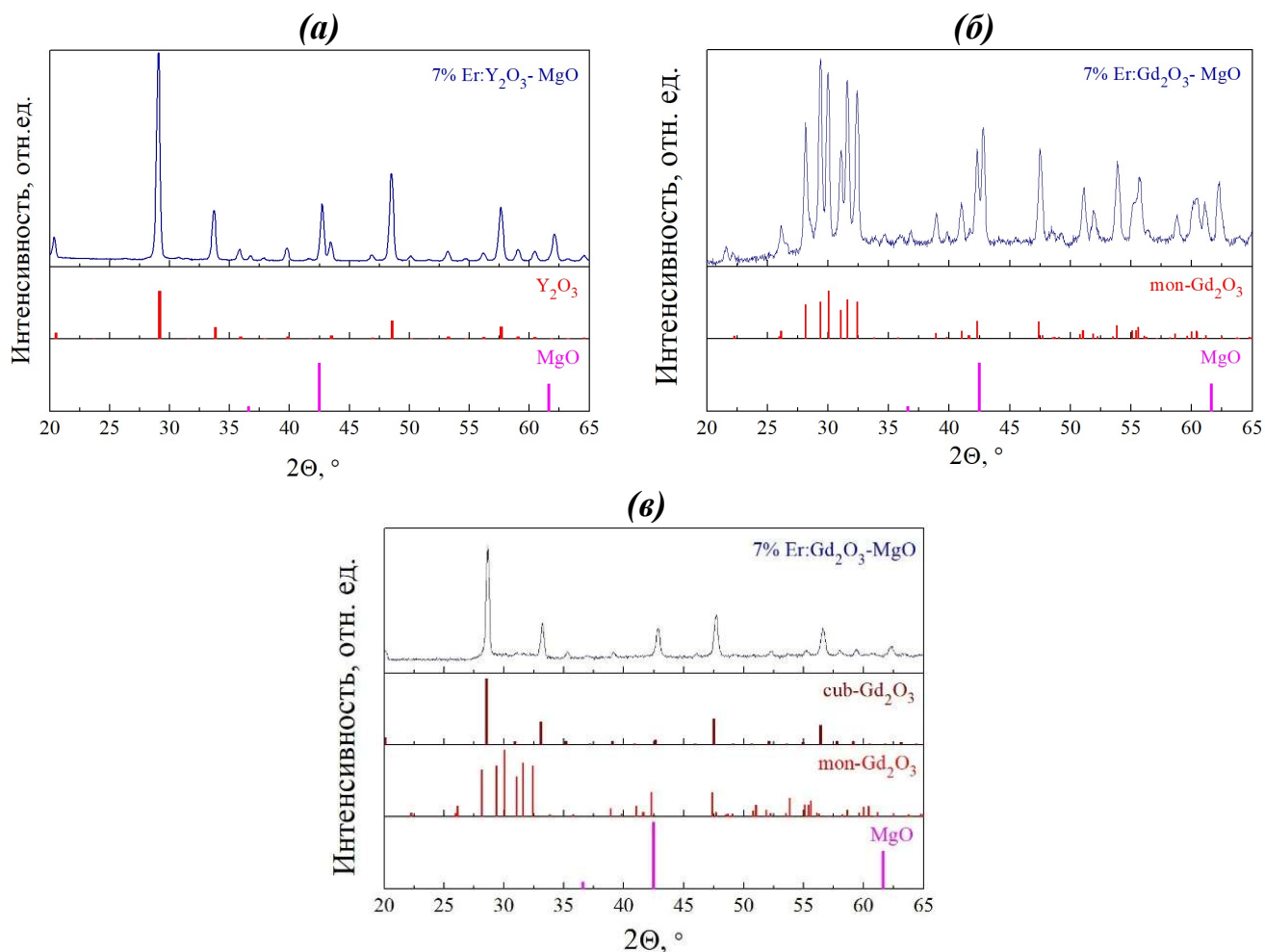


Рисунок 80. Дифрактограммы керамик Er: Y₂O₃ – MgO (а) и Er: Gd₂O₃ – MgO после горячего прессования (б) и дополнительного отжига при 1100 °С (в)

Таблица 25. Параметры элементарной ячейки моноклинной фазы Er: Gd₂O₃ в составе композита 7 % Er: Gd₂O₃ – MgO

| Фаза 7 % Er: Gd ₂ O ₃ (В-тип) в композите | Gd ₂ O ₃ (В-тип) ICSD 636103 | Er ₂ O ₃ (В-тип) ICSD 419435 |
|---|--|--|
| $a = 14,059(2) \text{ \AA}$ | $a = 14,091 \text{ \AA}$ | $a = 13,871 \text{ \AA}$ |
| $b = 3,565(2) \text{ \AA}$ | $b = 3,574 \text{ \AA}$ | $b = 3,468 \text{ \AA}$ |
| $c = 8,741(2) \text{ \AA}$ | $c = 8,761 \text{ \AA}$ | $c = 8,564 \text{ \AA}$ |
| $\gamma = 100(3)^\circ$ | $\gamma = 100,04^\circ$ | $\gamma = 100,17^\circ$ |
| $V = 431,1(1) \text{ \AA}^3$ | $V = 434,4 \text{ \AA}^3$ | $V = 405,5 \text{ \AA}^3$ |

На рисунке 81 показаны карты распределения элементов SEM/EDX, построенные для керамик $\text{Er: Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Er: Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Хотя небольшой размер зерен делает картину распределения элементов размытой, существуют некоторые закономерности, которые согласуются с результатами рентгеновского анализа керамики, а также с литературными данными.

Например, атомы редкоземельных элементов преимущественно находятся в локализованных областях (отдельных зернах), в то время как атомы магния распределены более равномерно. Это может свидетельствовать о некоторой растворимости магния в сесквиоксидных фазах и о том, что композиты состоят из фаз (i) MgO и (ii) твердых растворов MgO и Er_2O_3 в Y_2O_3 (или Gd_2O_3). Стоит отметить также, что содержание магния в твердых растворах невелико.

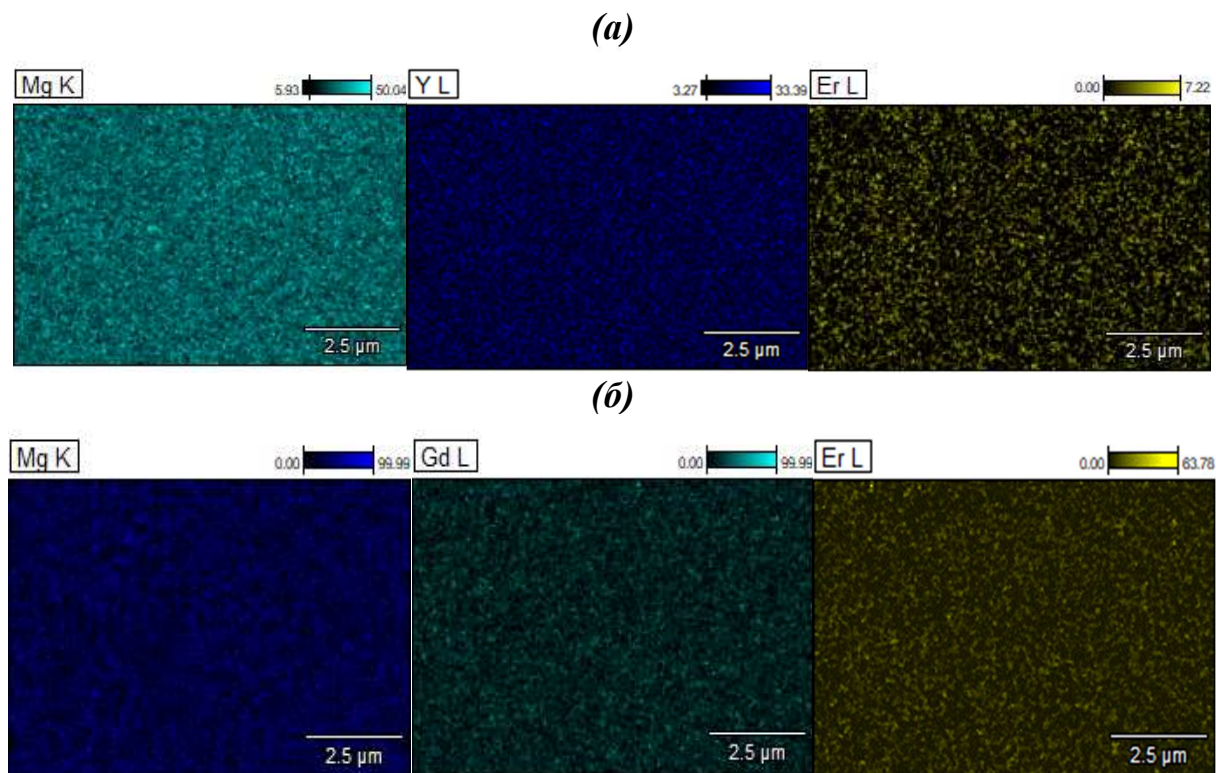


Рисунок 81. SEM/EDX распределение элементов в $\text{Er: Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (a) и в $\text{Er: Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (б)

На рисунке 82 показаны типичные электронные микроснимки сколов керамик $\text{Er: Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Er: Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Можно видеть, что в керамике $\text{Er: Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ поры практически отсутствуют (рисунок 82a и в). В керамике $\text{Er: Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (рисунок 82б и г) имеются пустоты сравнимые по размеру с

зернами. Как будет показано ниже, это приводит к увеличению рассеяния света, особенно на коротких длинах волн.

Средний размер зерен керамик $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Er:Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ практически не отличается и составляет ~ 200 нм, хотя температура горячего прессования керамики на основе оксида гадолиния на 50°C ниже.

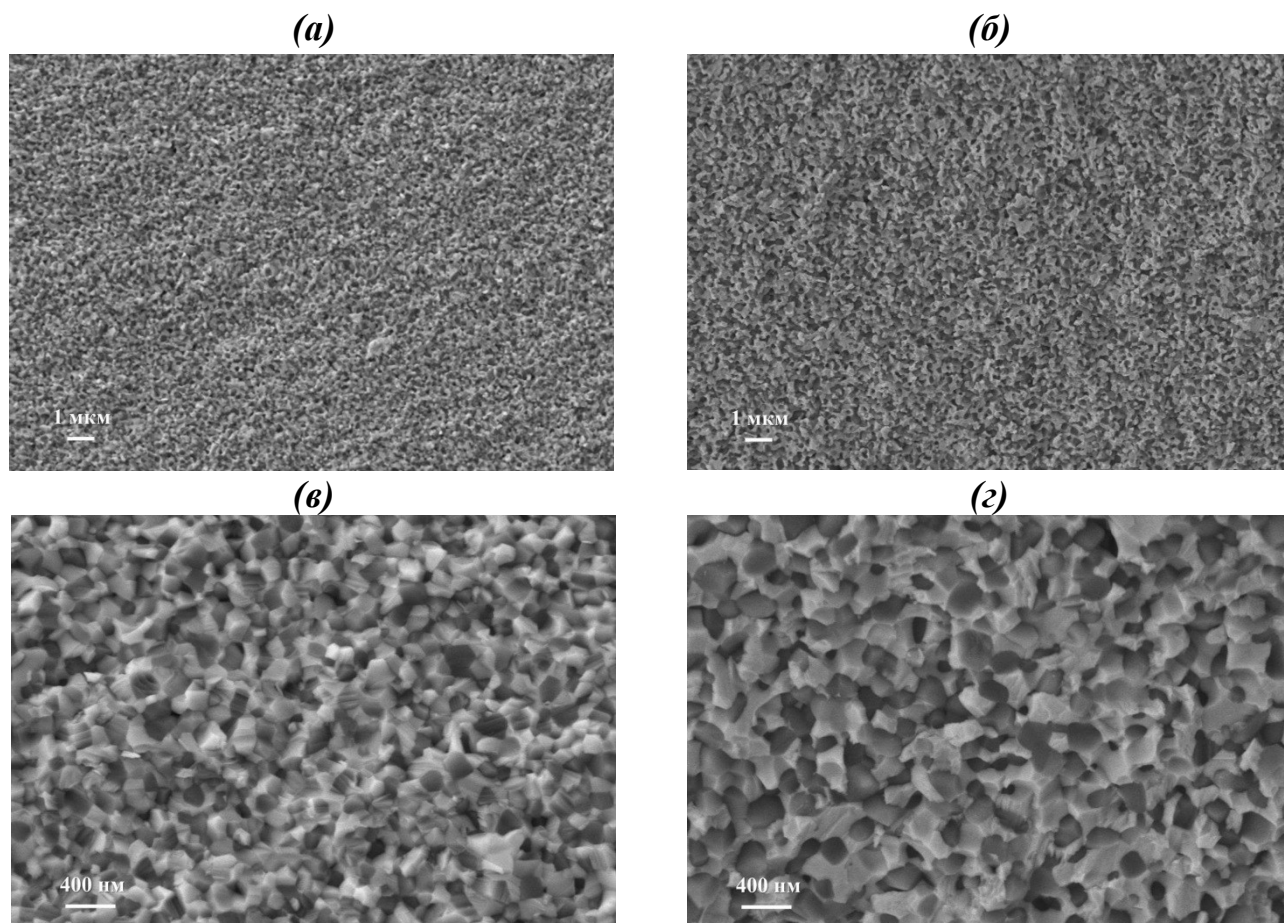


Рисунок 82. Микроснимки поверхности скола керамик $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (*а, в*) и $\text{Er:Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (*б, г*)

7.2.1.5 Спектры пропускания и люминесценции керамик $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Er:Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

На рисунке 83 показаны спектры ИК-пропускания керамик $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Er:Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Добавление эрбия не привело к каким-либо особенностям в спектре пропускания по сравнению с нелегированными композитами, за исключением полосы поглощения ионов Er^{3+} при $\sim 1,5$ мкм, связанной с переходом $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. Эта полоса не видна для керамики $\text{Er:Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ из-за

более высоких потерь на рассеяние. Полосы поглощения, наблюдаемые при 4,94 мкм, связаны с оксидом углерода (II), захваченным порами, а в области 7 мкм – с карбонатами магния и/или редкоземельных металлов [27]. Заметно более сильное светорассеяние керамики $\text{Er:Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ как показано выше, обусловлено более широким распределением пор по размерам по сравнению с композитами $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Диапазон прозрачности обоих композитов достигает 9 мкм. Около 3 мкм, пропускание керамики $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с содержанием 5 ат. % и 7 ат. % соответствует 79,4 и 78,0 %.

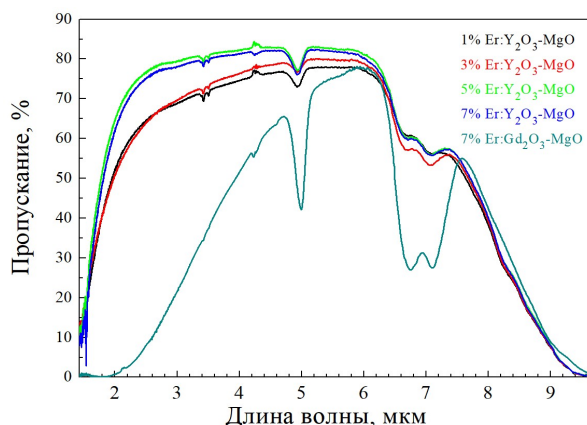


Рисунок 83. ИК-спектры пропускания композитной керамики $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Спектры комбинационного рассеяния композитов, легированных 7 ат. % Er^{3+} , представлены на рисунке 84 в сравнении со спектром комбинационного рассеяния однофазного керамического аналога 7 ат. % $\text{Er:RE}_2\text{O}_3$. Максимальная энергия фононов составила 573 см^{-1} для $\text{Er:Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и 595 см^{-1} в случае $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Для объемно-центрированной кубической структуры RE_2O_3 (С-типа) групповой факторный анализ предсказывает неприводимые представления для оптических (G_{op}) мод в точке G ($k = 0$) следующим образом (51):

$$G_{op} = 4Ag + 4Eg + 14Fg + 5A2u + 5Eu + 16Fu. \quad (51)$$

Из них 22 моды (Ag, Eg и Fg) являются комбинационно-активными [247, 248]. Измеренные спектры комбинационного рассеяния указывают на присутствие кубической сесквиоксидной фазы. Для керамики $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Er:Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ наблюдается в общей сложности 12 и 16 мод, соответственно, а наиболее интенсивные моды (при 378 см^{-1} и 363 см^{-1}) относятся к колебаниям

Ag + Fg. Структура композита $\text{Er:Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с низкой энергией фононов способствует уменьшению безызлучательной релаксации возбужденных состояний Er^{3+} , ответственных за люминесценцию в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах [249].

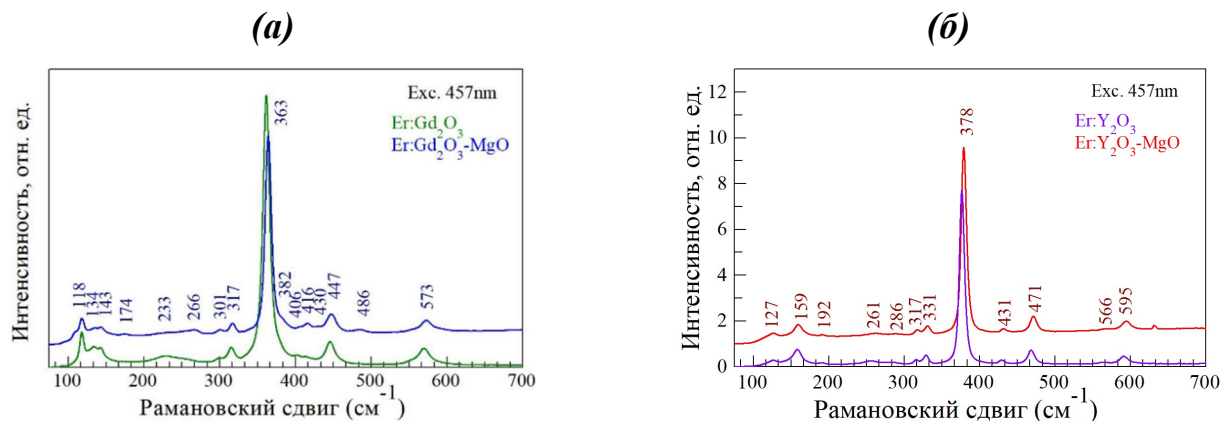


Рисунок 84. Спектры комбинационного рассеяния композитов 7 ат. % $\text{Er:RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в сравнении с индивидуальным оксидом 7 ат. % $\text{Er:RE}_2\text{O}_3$: $\text{RE} = \text{Gd}$ (a) и $\text{RE} = \text{Y}$ (б)

Оксид магния обладает слабым откликом в спектрах комбинационного рассеяния и сильной зависимостью интенсивности колебаний кристаллической решетки от размера кристаллов. Кристаллы MgO должны давать два пика при $\sim 280 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 446 \text{ см}^{-1}$ [250]. Сравнение измеренных спектров комбинационного рассеяния композитов $\text{Er:RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с таковыми для однофазной керамики из Gd_2O_3 и Y_2O_3 , (рисунок 84a и б) показывает отсутствие каких-либо заметных дополнительных пиков для композиционных материалов по сравнению с керамикой, не содержащей MgO . Это позволяет предположить, что вклад оксида магния в комбинационное рассеяние, вероятно, незначителен.

В то же время, спектры комбинационного рассеяния света кубических сесквиоксидных фаз в композитах несколько отличаются от таковых для однофазной керамики. Для $\text{Er:RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ пики комбинационного рассеяния смещены в область более высоких энергий и уширены. Например, для $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ основная мода комбинационного рассеяния составляет $378,1 \text{ см}^{-1}$ (с шириной $9,3 \text{ см}^{-1}$), в то время как для $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ она составляет $376,2 \text{ см}^{-1}$ и

является более узкой (с шириной $7,4 \text{ см}^{-1}$). Это может быть объяснено предполагаемым растворением Mg в зернах оксидов РЗЭ.

Благодаря достаточно высокой прозрачности композита $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в ближней инфракрасной области спектра, удалось различить полосы поглощения ионов Er^{3+} , связанные с переходами из основного состояния на возбужденные уровни $^4I_{13/2}$ и $^4I_{11/2}$. На рисунке 85 показан спектр поглощения ионов Er^{3+} в $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ выраженный через коэффициент поглощения, α_{abs} . Для перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ максимальный коэффициент поглощения составляет $1,36 \text{ см}^{-1}$ при 971 нм , а поглощение для перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ выражено намного сильнее и характеризуется $\alpha_{\text{abs}} = 8,45 \text{ см}^{-1}$ при 1536 нм .

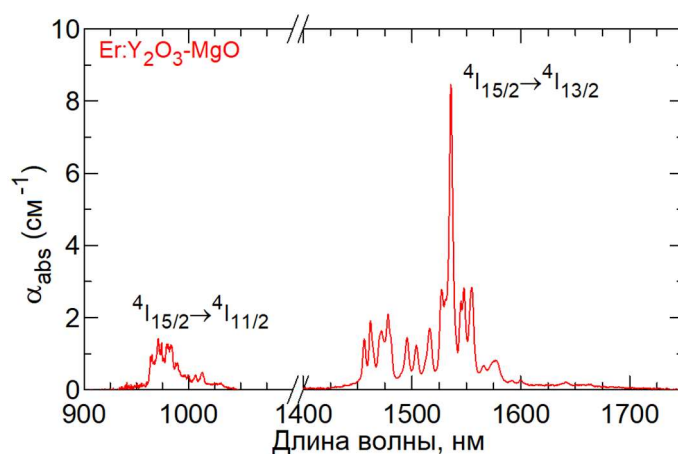


Рисунок 85. Спектр поглощения Er^{3+} (переходы $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) в композите 7 % $\text{Er:Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Нормированные спектры люминесценции ионов Er^{3+} в композитах $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ представлены на рисунке 86. Спектры люминесценции в видимом диапазоне для двух композитов довольно схожи, (рисунок 86а) излучение проявляется в виде серий пиков в области $\sim 550 \text{ нм}$ и $\sim 670 \text{ нм}$, для композита на основе гадолиния наблюдается синее смещение. Они соответствуют излучательным переходам в основное состояние со связанных мультиплетов $^2S_{3/2} + ^2H_{11/2}$ и с уровня $^4F_{9/2}$. В ближнем ИК-диапазоне наблюдается излучение $\sim 0,98 \text{ мкм}$ и $\sim 1,5 \text{ мкм}$ при переходе с уровней $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ соответственно (рисунок 86б).

Спектры люминесценции в среднем инфракрасном диапазоне (переход $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), показанные на рисунке 86в, охватывают диапазон от 2,58 до 3,04 мкм; [242]. Спектры содержат несколько узких интенсивных пиков при 2710, 2717, 2726 и 2741 нм (для обоих композитов), а также широкую и менее интенсивную полосу на более длинных длинах волн, при 2837 нм (Er: Y₂O₃ – MgO шириной 13 нм) или 2842 нм (Er: Gd₂O₃ – MgO шириной 15 нм).

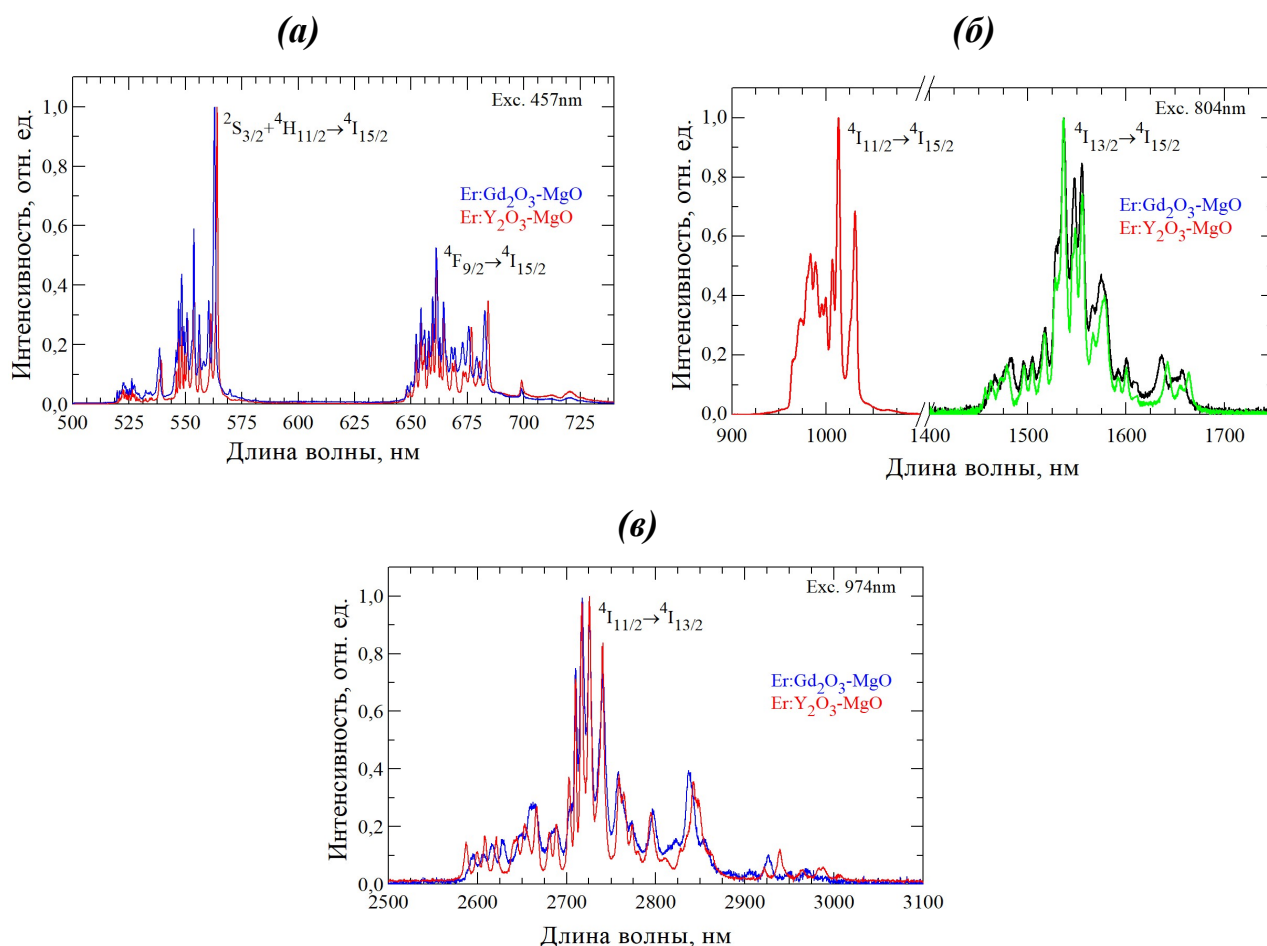


Рисунок 86. Спектры люминесценции ионов Er³⁺ в композитах 7 % Er:RE₂O₃ – MgO: излучение в видимом диапазоне, $\lambda_{exc} = 457$ нм (а); излучение в ближнем инфракрасном диапазоне, $\lambda_{exc} = 804$ нм (б); излучение в среднем инфракрасном диапазоне, $\lambda_{exc} = 974$ нм (в)

На рисунке 87 показано сравнение спектров люминесценции ионов эрбия в среднем инфракрасном диапазоне для однофазной керамики 7 ат. % Er:Y₂O₃ и композита 7 ат. % Er:Y₂O₃ – MgO. Спектральные характеристики двух керамيك очень схожи, что позволяет предположить, что возможный вклад оксида магния в

изменение локального окружения активных ионов, если таковой имеется, очень слаб. Это, в свою очередь, по-видимому, подтверждает, что все излучающие ионы эрбия находятся в кубической сесквиоксидной фазе.

Динамика затухания люминесценции ионов Er^{3+} при переходах с верхнего и нижнего лазерных уровней в средней инфракрасной области ($^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$) была исследована в изготовленных композитах при резонансном возбуждении. Образцы керамики были измельчены в порошок, чтобы уменьшить эффект переизлучения. Кривые затухания люминесценции керамики с содержанием Er^{3+} 7 ат. %, представлены на рисунке 88.

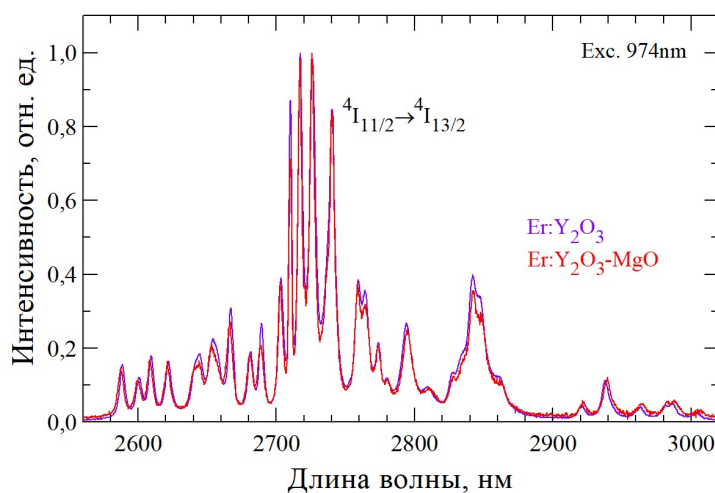


Рисунок 87. Сравнение спектров люминесценции ионов Er^{3+} в средней инфракрасной области спектра в керамике Y_2O_3 , легированной 7 ат. % Er^{3+} , и ее композитном аналоге $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ $\lambda_{\text{exc}} = 974 \text{ nm}$

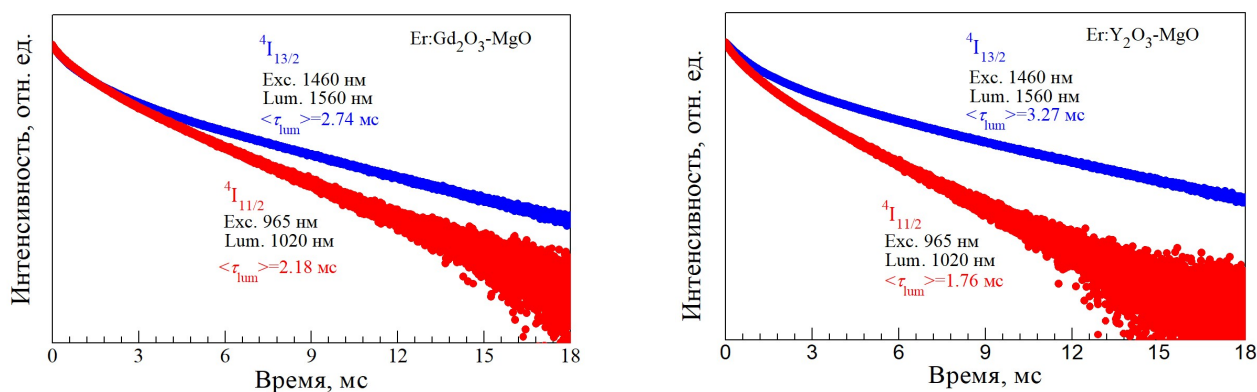


Рисунок 88. Кривые затухания люминесценции для уровней $^4I_{13/2}$ и $^4I_{11/2}$ Er^{3+} в композитах 7 % $\text{Er:RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ измеренные при резонансном возбуждении, $\langle \tau_{\text{lum}} \rangle$ – среднее время жизни люминесценции

Можно заметить, что в случае $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ времена жизни люминесценции уровня $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ намного ближе по значениям. Это связано с более слабым излучением от уровня $^4I_{11/2}$ в кубическом оксиде гадолиния из-за меньшей энергии фононов.

В таблице 26 приведены средние значения времени жизни люминесценции для композитов $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Er}:\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Для однофазной керамики с 7 ат. % $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$, исследованной для сравнения, были получены следующие средние значения времени свечения: 2,74 мс ($^4I_{11/2}$) и 5,88 мс ($^4I_{13/2}$). По-видимому, это различие связано с дефектами, присутствующими в композитном материале, и его уменьшение возможно при дальнейшем улучшении оптического качества композитной керамики.

Таблица 26. Время жизни люминесценции с уровней $^4I_{13/2}$ и $^4I_{11/2}$ Er^{3+} в композитах $\text{Er}:\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

| Материал | $\omega_{At} (\text{Er}^{3+}), \%$ | $\langle t_{lum} \rangle, \text{мс}$ | |
|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------|
| | | $^4I_{13/2}$ | $^4I_{11/2}$ |
| $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 7 | 2,74 | 2,18 |
| $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 1 | 7,23 | 2,36 |
| | 3 | 6,02 | 2,34 |
| | 5 | 4,85 | 2,12 |
| | 7 | 3,27 | 1,76 |

Накачка эрбиевых лазеров среднего инфракрасного диапазона, работающих на переходе $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, может быть осуществлена излучением с длиной волны 0,98 мкм (резонансное возбуждение верхнего лазерного уровня $^4I_{11/2}$) или 1,5 мкм (лазерный уровень $^4I_{13/2}$), при наличии процесса кросс-релаксации $^4I_{13/2} + ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2} + ^4I_{9/2}$. Для разработанных материалов последняя схема выглядит более перспективной, поскольку ожидается, что она обеспечит значительно меньшее рассеяние излучения накачки. Тем не менее, уровень потерь при рассеянии около 1,5 мкм должен быть снижен за счет оптимизации условий синтеза. С увеличением степени легирования эрбием с 1 ат. % до 7 ат. % соотношение рассчитанных времен жизни люминесценции на уровнях жизни с $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ увеличивается с 0,33 до 0,54, что свидетельствует об увеличении эффективности

апконверсионных процессов при более высоких концентрациях ионов Er^{3+} в композите. Кроме этого, для потенциальных лазерных применений толщина активного элемента имеет решающее значение для достижения достаточного поглощения накачки. К примеру, в более ранней нашей работе эффективная лазерная генерация на длине волны 2,8 мкм была достигнута в керамике 7 ат. % $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ толщиной 1,2 мм [251]. В случае композитов $\text{Er}:\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ где кубическая сесквиоксидная фаза составляет только половину объема, разумно предположить, что толщина керамических элементов для достижения аналогичных характеристик лазера должна быть сопоставимой.

Для однофазной керамики 7 ат. % $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$, исследованной для сравнения, были получены следующие средние времена жизни люминесценции: 2,74 мс ($^4I_{11/2}$) и 5,88 мс ($^4I_{13/2}$), соответственно отношение времен жизни люминесценции 0,47. В композитной керамике $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ эти значения составляют 1,76 и 3,27 мс. Такое гашение, по-видимому, вызвано дефектами, присутствующими в композитном материале, и мы полагаем, что его можно уменьшить за счет улучшения оптического качества композитной керамики.

7.2.2 Композиционные керамики $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), легированные ионами Ho^{3+} и Tm^{3+}

7.2.2.1 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+}

Методом горячего прессования была получена серия образцов композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), легированных ионами Ho^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} . Спектры пропускания композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$) приведены на рисунке 89. Для всех исследованных материалов наблюдался высокий уровень пропускания в среднем ИК-диапазоне (3 – 6 мкм). Длинноволновый край пропускания находится в интервале 7 – 10 мкм и определяется фононным поглощением компонентов основы, в области 1 – 2 мкм прозрачность лимитируется рассеянием на базовой структуре материала. Кроме этого, наблюдается серия полос поглощения CO_2

(4,25 мкм), СО (5 мкм), карбонатных групп (6 – 7 мкм). Для материалов на основе оксидов иттрия и лютеция оптические потери существенно меньше по сравнению с композитами на основе оксидов гадолиния и скандия.

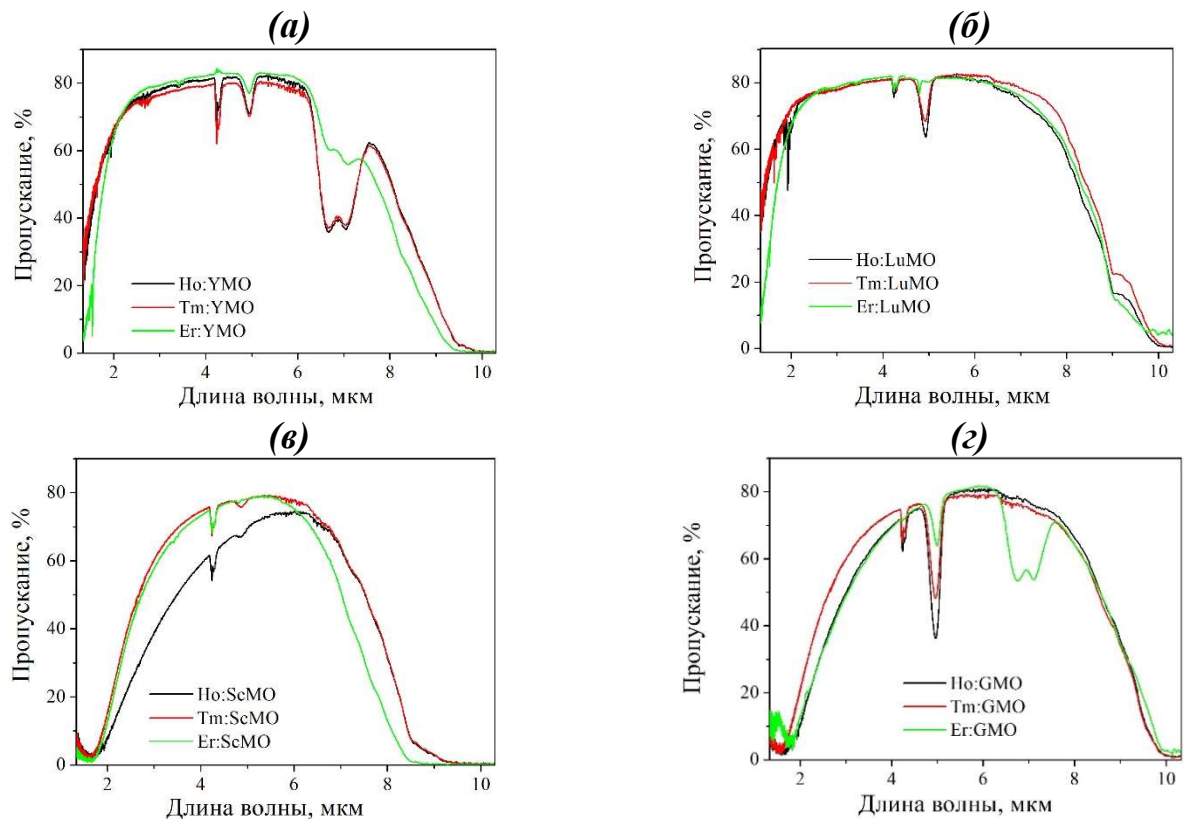


Рисунок 89. Спектры пропускания композиционных керамик $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Sc, Lu, Gd$), легированных ионами Ho^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} в области 1 – 10 мкм $Y_2O_3 - MgO$ (а), $Lu_2O_3 - MgO$ (б), $Sc_2O_3 - MgO$ (в) и $Gd_2O_3 - MgO$ (г)

Как отмечалось ранее, нарушение микроструктуры, и в целом худшие оптические свойства этих материалов, могут быть связаны с формированием структуры твёрдого раствора (для Sc_2O_3) и с фазовым переходом в моноклинную фазу (для Gd_2O_3).

На начальном этапе исследования люминесцентных свойств были зарегистрированы спектры люминесценции серии керамик $Y_2O_3 - MgO$ легированных ионами Ho^{3+} и Tm^{3+} в концентрации 0,5; 1; 3 и 5 %.

Как видно из рисунка 90а, для образцов с концентрациями ионов тулия 0,5 и 1 % в спектрах люминесценции присутствуют интенсивные линии в диапазоне 1,39 – 1,56 мкм, ассоциируемые с излучательными переходами $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$.

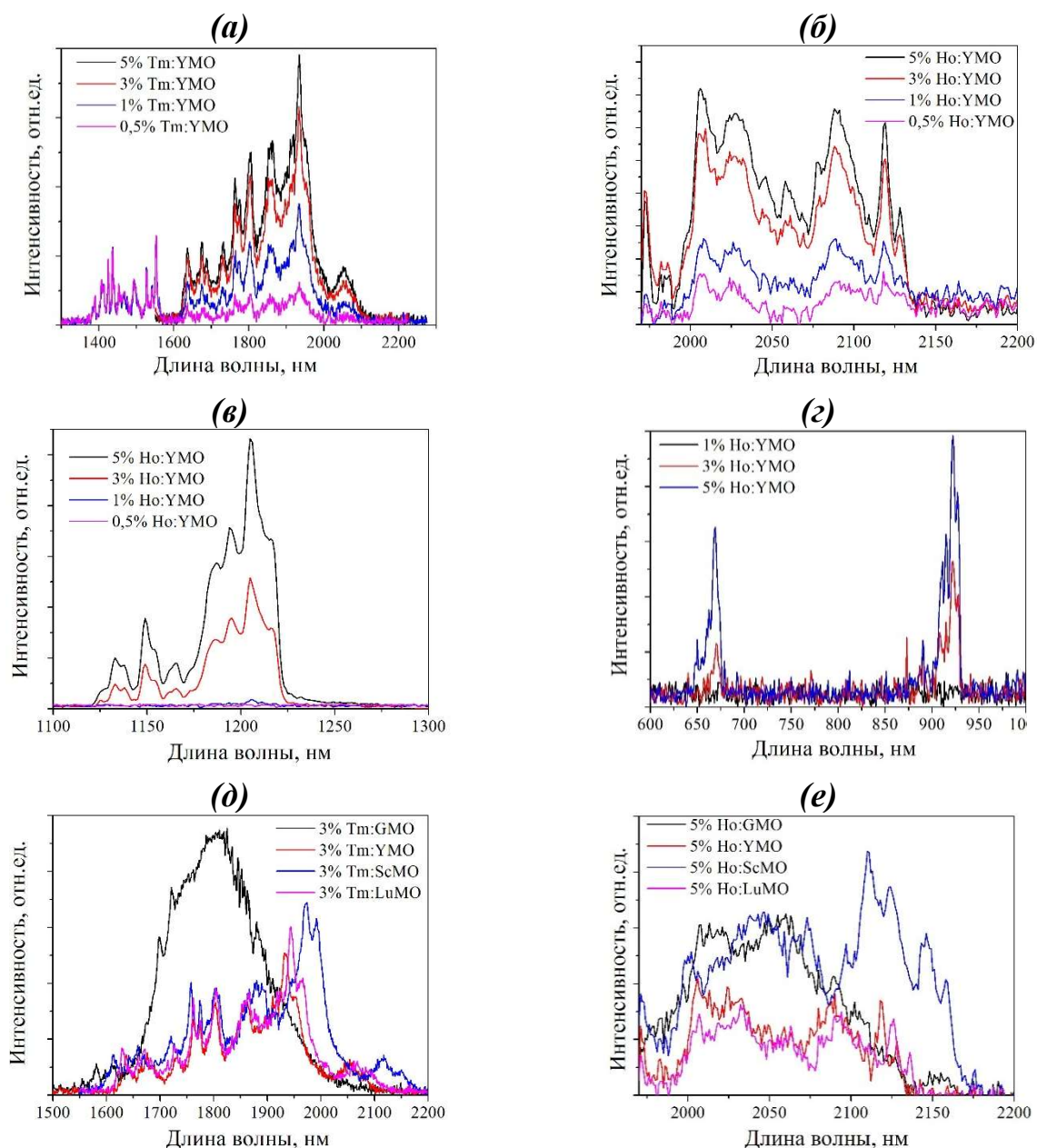


Рисунок 90. Спектры люминесценции композиционных керамик (а) Tm^{3+} $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с концентрациями 0,5; 1; 3 и 5 %. (б–г) $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с концентрациями Ho^{3+} : 0,5; 1; 3 и 5 %, (д) $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), легированные 5 % Ho^{3+} , (е) $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), легированные 3 % Tm^{3+}

Для образцов с концентрацией 3 и 5 % люминесценция в данной полосе практически отсутствует, зато заметно возрастает люминесценция в полосе 1,6 – 2,15 мкм (переход $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$), которая представляет наибольший интерес для лазерных приложений. Подобная картина объясняется ростом вероятности безызлучательного процесса кросс-релаксации ($^3H_4 \rightarrow ^3F_4 // ^3H_6 \rightarrow ^3F_4$), что

приводит к обеднению уровня ${}^3\text{H}_4$ и заселению уровня ${}^3\text{F}_4$. Так как максимальная эффективность двухмикронной люминесценции наблюдалась для образцов с 3 и 5 % легированием, для дальнейшей работы был выбран уровень легирования 3 %, при котором возникают меньшие напряжения внутри структуры керамики.

В спектрах люминесценции ионов гольмия (рисунок 90б – з) наблюдается сильное ап-конверсионное свечение в оптическом и ближнем ИК диапазонах: 670 нм (${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$), 920 нм (${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$), 1120 – 1220 нм (${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$). Наличие этих полос люминесценции объясняется каскадным (многоступенчатым) процессом заселения возбуждённых состояний. Каналы заселения на переходах (${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$) – (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_6$) и (${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$) – (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_5$) играют ключевую роль в последующем заселении состояния 5F_5 .

Также были исследованы спектры люминесценции керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (RE = Y, Sc, Lu, Gd), легированные 5 % Ho^{3+} в области 1,97 – 2,2 мкм (рисунок 91д) при возбуждении излучением с длиной волны 1940 нм, а также 3 % Tm^{3+} в области 1,5 – 2,2 мкм при возбуждении на 797 нм (рисунок 90е). 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, как следствие 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 уровней ионов гольмия и тулия в матрице оксида скандия, имеющего наименьший параметр элементарной ячейки.

Зависимость эффективности ИК-люминесценции ионов Ho^{3+} от концентрации исследовалась для образцов состава $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с концентрациями Ho^{3+} : 0,5; 1; 3 и 5 % (рисунок 90б–з). Максимальная эффективность люминесценции наблюдалась для образцов с легированием 5 %.

Для всех изготовленных образцов керамик были измерены времена затухания ИК-люминесценции в области 1,9 мкм для Tm^{3+} и 2,03 мкм для Ho^{3+} . Осциллограммы затухания люминесценции с высокой точностью аппроксимировались простой экспоненциальной функцией, полученные данные представлены в таблице 27. Результаты согласуются с имеющимися литературными данными, из которых следует, что в зависимости от материала матрицы и концентрации время жизни ИК-люминесценции ионов Ho^{3+} в области 2 мкм составляет от 1 до 10 мс для, и $3,7 \pm 0,2$ мс для коммерческой лазерной керамики 2 % $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ (*Konoshima Chemical Co*) [252].

Таблица 27. Времена затухания ИК-люминесценции в области 1,9 мкм для Tm^{3+} и 2,03 мкм для Ho^{3+} для композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$)

| Материал | $\langle t_{lum} \rangle$, мс | Материал | $\langle t_{lum} \rangle$, мс |
|---|--------------------------------|---|--------------------------------|
| 5 % $\text{Ho}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 3,3 | 3 % $\text{Tm}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 2,8 |
| 5 % $\text{Ho}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 1,8 | 3 % $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 3,2 |
| 5 % $\text{Ho}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 2,2 | 3 % $\text{Tm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 2,7 |
| 5 % $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 1,9 | 3 % $\text{Tm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ | 3,1 |

Можно считать композиционные материалы $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 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. Более того, обнаруженный эффект ап-конверсии ИК-излучения диапазона 2 мкм в видимый спектральный диапазон позволяет надеяться на использование рассматриваемых материалов для визуализаторов лазерного излучения.

7.2.3 Композиционная керамика $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

На рисунке 91 приведены спектры антистоксовой люминесценции при возбуждении диодными лазерами с длиной волны излучения 975 и 808 нм. Как видно, даже при минимальной мощности излучения наблюдается люминесценция

в видимом диапазоне с максимумом $\sim 450 - 500$ нм при возбуждении на 808 нм и $\sim 500 - 550$ нм при возбуждении на 975 нм.

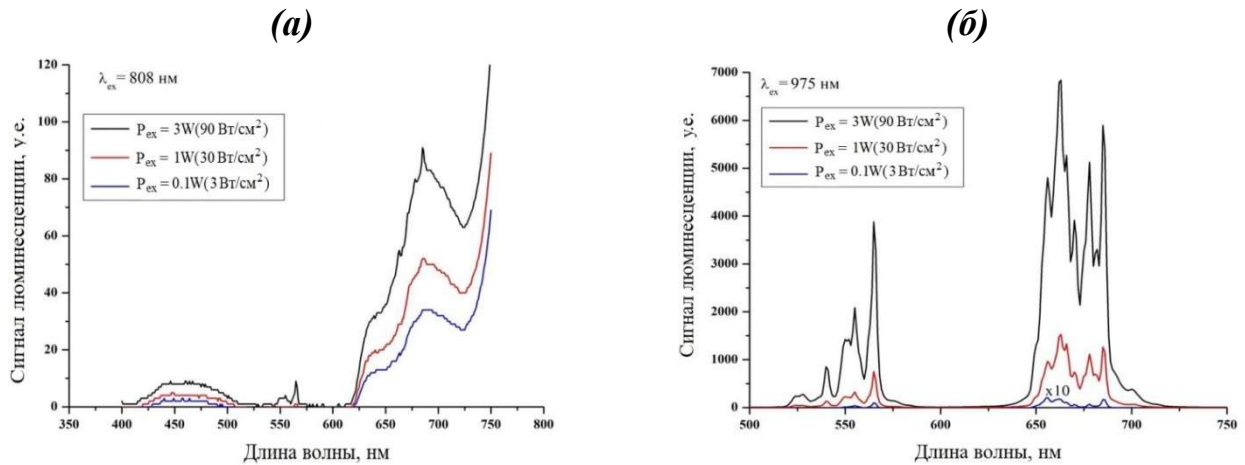


Рисунок 91. Спектры антистоксовой люминесценции визуализатора $(Y_{0.985}Yb_{0.01}Er_{0.005})_2O_3 - MgO$ при облучении ИК-излучения с длинами волн 808 (а) нм и 975 нм (б)

Визуально эффект повышения частоты излучения люминесценции наблюдался невооружённым глазом в виде свечения синим и жёлто-зелёным цветом соответственно. Таким образом, разработанный материал обладает существенной чувствительностью для детектирования даже слабого лазерного ИК-излучения.

Обычно, для изготовления визуализаторов используются компакты порошков люминофора [95]. Соответствующий предел разрушения таких изделий обычно невелик, порядка 300 Вт/см^2 при работе лазера в непрерывном режиме. За счёт существенно более высоких механических характеристик изготовленные композитные материалы имеют лазерную стойкость до уровня плотности мощности $4,5 \text{ кВт/см}^2$. Такие высокие свойства подтверждают перспективность и потенциал коммерциализации разрабатываемых материалов.

7.3 Магнитооптическая керамика на основе композита $Dy_2O_3 - MgO$

7.3.1 Микроструктура композитной керамики $Dy_2O_3 - MgO$

Основываясь на предыдущих результатах спекания композитов $RE_2O_3 - MgO$ для горячего прессования был выбран температурный интервал $1350 - 1450$ °С.

Полученные керамические образцы имели плотную структуру; на СЭМ-микроснимках высокого разрешения видно лишь несколько изолированных пор нанометрового размера во всех образцах (рисунок 92), пустот размером больше среднего размера зерна не было обнаружено.

Характеристики керамик $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, полученных при разных температурах, приведены в таблице 28. Средний размер зерен керамики значительно увеличивается при повышении температуры горячего прессования с $1350\text{ }^\circ\text{C}$ до $1450\text{ }^\circ\text{C}$. Распределение зерен по размерам для образцов, подвергнутых горячему прессованию при 1350 и $1400\text{ }^\circ\text{C}$ довольно узкое с верхней границей $\sim 300\text{ нм}$, тогда как в керамике, изготовленной при $1450\text{ }^\circ\text{C}$, наблюдается появление относительно крупных и увеличение числа мелких зерен. Образцы, изготовленные при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$, достигают максимальной плотности $99,5\%$, и дальнейшее повышение температуры горячего прессования не приводит к её заметному увеличению.

Таблица 28. Плотность и средний размер зёрен керамик $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, полученных при разных температурах горячего прессования

| $T_{\text{ГП}},\text{ }^\circ\text{C}$ | $\rho, \text{ г/см}^3$ | $\rho_{\text{отн}}, \%$ | $d, \text{ нм}$ |
|--|------------------------|-------------------------|-----------------|
| 1350 | 5,837 | 99,2 | 120 |
| 1400 | 5,855 | 99,5 | 157 |
| 1450 | 5,855 | 99,5 | 195 |

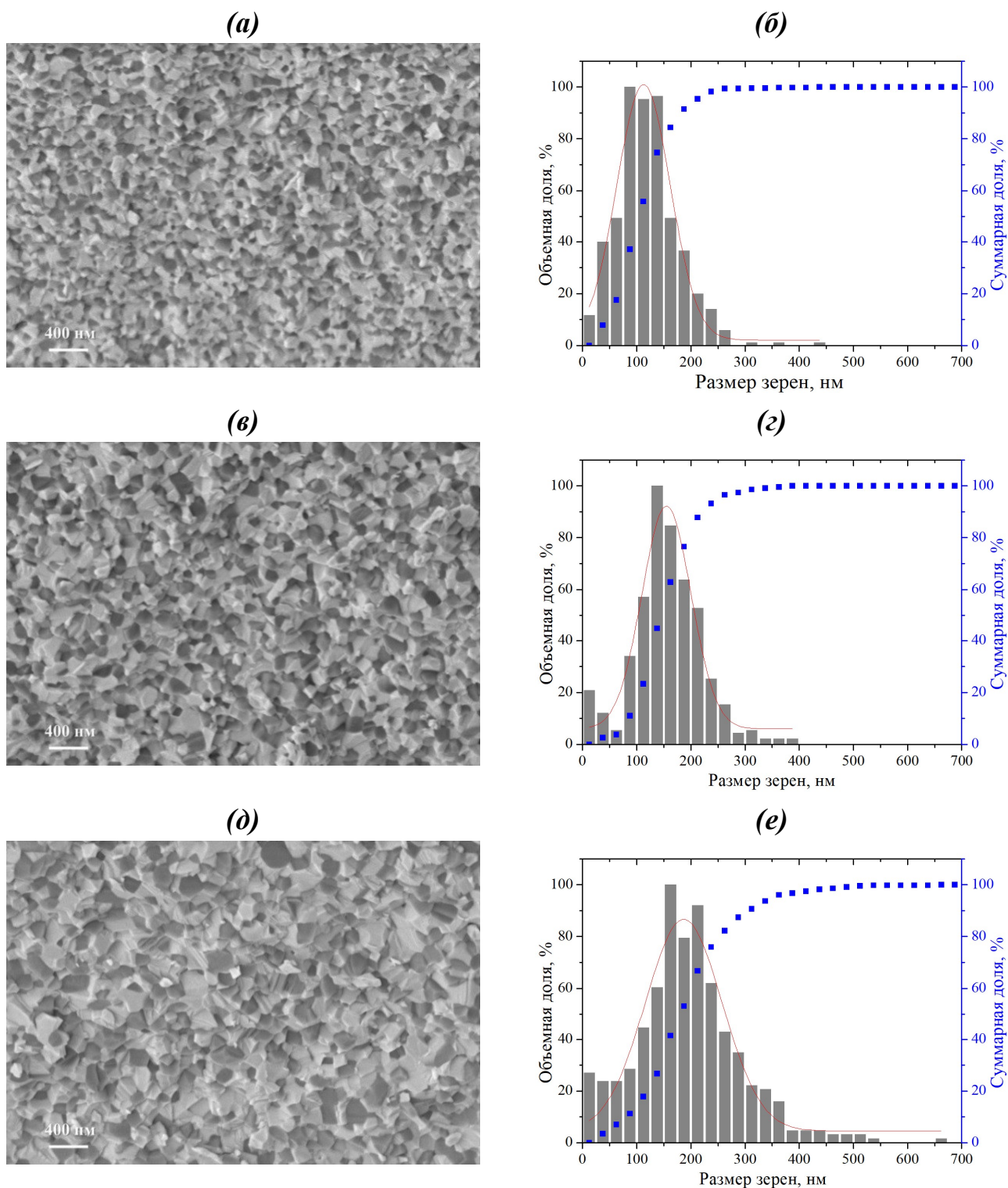


Рисунок 92. СЭМ-изображения поверхности скола и соответствующие распределения зерен по размерам композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, полученной горячим прессованием при температурах: 1350 (а, б), 1400 (в, г), 1450 °C (д, е)

7.3.2 Механические свойства композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

В таблице 29 приведены значения микротвёрдости композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в сравнении с наиболее близкой по составу прозрачной керамикой на основе оксида диспрозия.

Таблица 29. Механические свойства композита $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в сравнении с ранее полученной однофазной керамикой $(\text{Dy}_{0,7}\text{Y}_{0,25}\text{La}_{0,05})_2\text{O}_3$ [253]

| $T^\circ, ^\circ\text{C}$ | HVI, GPa | $K_{IC}, \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ |
|--|-------------------|---|
| 1350 | $9,9\pm 0,1$ | $1,8\pm 0,2$ |
| 1400 | $9,7\pm 0,1$ | $1,7\pm 0,2$ |
| 1450 | $9,4\pm 0,1$ | $1,8\pm 0,2$ |
| $(\text{Dy}_{0,7}\text{Y}_{0,25}\text{La}_{0,05})_2\text{O}_3$ | 7,1 | 0,81 |

Измеренная микротвердость HV полученной керамики незначительно снижается с повышением температуры спекания, что может быть объяснено увеличением размера зерен. Трещиностойкость K_{IC} , рассчитанная по методу Палмквиста, находится в пределах погрешности измерения для всех образцов. По сравнению с композитами на основе других редкоземельных металлов с аналогичным средним размером зерен, микротвердость керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ имеет очень близкие значения и существенно выше, чем для однофазной магнитооптической керамики $(\text{Dy}_{0,7}\text{Y}_{0,25}\text{La}_{0,05})_2\text{O}_3$. Это может быть объяснено как высоким вкладом зерен MgO в увеличение микротвердости $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, так и малым размером зерен, обусловленным структурой композита. Трещиностойкость композитов также более чем в два раза выше, чем по сравнению с керамикой $(\text{Dy}_{0,7}\text{Y}_{0,25}\text{La}_{0,05})_2\text{O}_3$ ($0,81 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$).

7.3.3 Теплопроводность композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

На рисунке 93 показана температурная зависимость коэффициента теплопроводности композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в сравнении с полученной нами однофазной керамикой $(\text{Dy}_{0,7}\text{Y}_{0,25}\text{La}_{0,05})_2\text{O}_3$ [253].

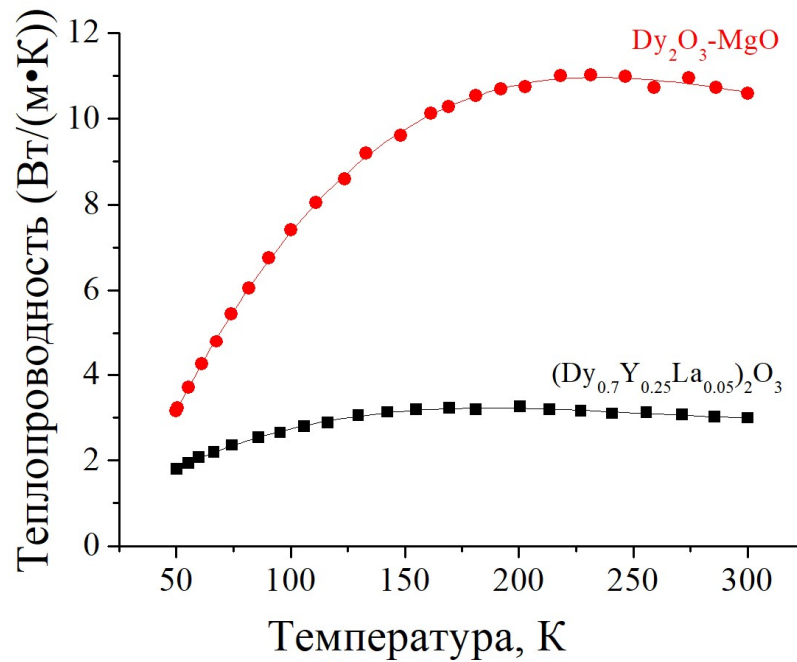


Рисунок 93. Температурная зависимость теплопроводности композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Экспериментальные значения $k(T)$ для диапазона 50 – 300 К аппроксимированы с помощью полинома третьей степени для керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (52) и для $(\text{Dy}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ (53):

$$k(T) = 5,980 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 5,400 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,1546 \cdot T - 3,303, \quad (52)$$

$$k(T) = 2,227 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 1,689 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 3,990 \cdot T + 0,2166. \quad (53)$$

Можно видеть, что при комнатной температуре теплопроводность композита более чем в три раза больше по сравнению с керамикой $(\text{Dy}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$. При понижении температуры разница становится меньше, тем не менее, даже при 50 К различие составляет ~ 60 %.

7.3.4 Оптические свойства композитной керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

На рисунке 94 показаны спектры ИК-пропускания композитов $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, полученных методом горячего прессования при различных температурах. Спектры содержат полосы, соответствующие собственным линиям поглощения оксида диспрозия, в области менее 2 мкм и 2,3 – 3,5 мкм. Благодаря высокой

плотности, небольшому среднему размеру зерен и одномодовому распределению по размерам самым высоким пропусканием обладает образец, подвергнутый горячему прессованию при 1400 °С. Уровень пропускания образца, изготовленного при температуре 1350 °С заметно ниже, по всей видимости, из-за остаточной пористости. Горячее прессование при температуре 1450 °С обеспечивает более высокое пропускание в среднем ИК-диапазоне, однако в области ~2 мкм самое высокое пропускание характерно для керамики, полученной при температуре 1400 °С.

Основной характеристикой материала, определяющей его магнитооптические свойства, является константа Верде. Как видно из спектров пропускания, приведенных на рисунке 94, большое количество полос резонансного поглощения оксида диспрозия не позволяет рассматривать его как материал изоляторов Фарадея для области длин волн 1,5 и 2,5 – 3 мкм. Наиболее востребованной, по всей видимости, является окно прозрачности Dy_2O_3 в районе 2 мкм, совпадающее с длиной волны генерации тулиевых лазеров.

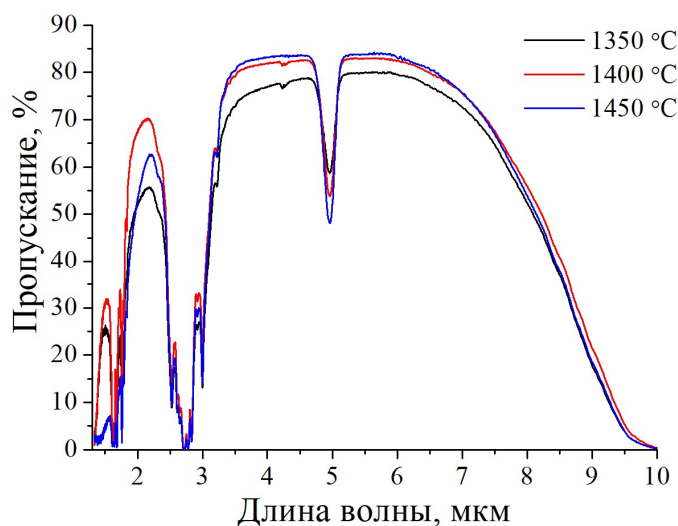


Рисунок 94. Спектры пропускания композитной керамики $Dy_2O_3 - MgO$ полученной горячим прессованием при разной температуре

Измеренные значения постоянной Верде керамики $Dy_2O_3 - MgO$ на длине волны 1940 нм равны $6,1 \pm 0,6$ рад/(Т·м) для образца, полученного при 1350 °С, $7,0 \pm 0,3$ рад/(Т·м) для 1400 °С и $6,9 \pm 0,1$ рад/(Т·м) для 1450 °С. Отличие значения первой керамики мы связываем с её худшим оптическим качеством. Для

полученной нами 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) [254] (в два раза выше, чем измерено в композите с содержанием 50 % об. Dy_2O_3). Постоянная Верде керамики MgO пренебрежимо мала [29]. Кроме этого, значения постоянной Верде для других материалов, которые прозрачны в этом диапазоне длин волн и которые могут быть использованы в качестве магнитооптического элемента для изоляторов Фарадея: Yb_2O_3 – 5,4 рад/(Т·м) [180]; Er_2O_3 – 6,2 рад/(Т·м) [103]; ZnSe 7,7 рад/(Т·м) [256]; Si 15,2 рад/(Т·м) [257].

7.4 Заключение к главе 7

Горячим прессованием СВС-нанопорошков получены высокоплотные керамики: оксид магния – оксид иттрия и оксид магния – оксид гадолиния со средним размером зёрен 202 и 193 нм соответственно. При горячем прессовании оксиды магния и иттрия сохраняют кубическую кристаллическую решётку, а оксид гадолиния претерпевает фазовый переход с образованием моноклинной модификации. Создание композиционных образцов $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с близкой микроструктурой в идентичных условиях позволило провести достоверное сравнение их механических и теплофизических свойств. Установлено, что керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ имеют небольшое преимущество для использования в качестве защитных окон инфракрасных устройств диапазона длин волн 3 – 5 мкм.

Получена серия образцов композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$), легированных ионами Ho^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} . В результате сравнительного исследования их механических, оптических и люминесцентных свойств сделан вывод о том, что наиболее перспективны для дальнейшей разработки лазерных материалов композиционные материалы $\text{Ho}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и $\text{Ho}^{3+} : \text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Более того, обнаружено существование интенсивной апконверсионной люминесценции в керамиках $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$) легированных ионами Ho и Yb/Er , что, наряду с высокими механическими и теплофизическими

свойствами, делает исследуемые материалы перспективными средами для изготовления визуализаторов лазерного ИК-излучения.

Разработанный подход горячего прессования СВС-порошков успешно применен для спекания магнитооптической керамики оксид диспрозия – оксид магния. Получены образцы керамики $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ с пропусканием близким к теоретическому значению для однофазной керамики Dy_2O_3 в диапазоне длин волн 2 – 9 мкм. 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.

Глава 8. Прогнозирование спектрального характера потерь на рассеяние на зёренной наноструктуре и микродефектах в композитах $Y_2O_3 - MgO$

Оптические потери на рассеяние на зёренной (базовой) наноструктуре композита, обусловленные разностью показателей преломления зёрен MgO и Y_2O_3 – фундаментальный фактор, ограничивающий коротковолновую границу прозрачности керамики $Y_2O_3 - MgO$. В настоящее время область высокой оптической прозрачности этой керамики ограничена, как правило, средним ИК диапазоном длин волн (3 – 5 мкм). Наряду с принципиально неустранимым (собственным) рассеянием излучения на границах зёрен MgO и RE_2O_3 , источниками рассеяния являются дефекты структуры композита, появление которых в материале практически неизбежно. Ими могут быть любые гетерогенные неоднородности, показатель преломления которых отличается от показателя преломления композита (микропоры, гетерогенные микровключения примесной природы, участки недостаточно спеченных агломератов порошка и т.п.). Наиболее критично присутствие в композитах дефектов размерами $D \gg d$ (где d – средний размер зёрен композита), которые являются мощными рассеивающими центрами, и даже низкие их содержания могут привести к значительному снижению пропускания материала.

В связи с этим, чрезвычайно важным представляется установление общих корреляций характеристик микроструктуры (пористость, размер зёрен) и спектров оптических потерь на рассеяние, а также прогнозирование положения коротковолновой границы пропускания композита в зависимости от размеров его зёрен.

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 $RE_2O_3 - MgO$ 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).

8.1 Количественные оценки уровня и спектра потерь на рассеяние на базовой структуре композитов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Известные на сегодня попытки такого прогноза 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 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ доминирует эффект межчастичной (межзёренной) интерференции. В данной работе учёт этого эффекта сделан на основе современной модели рассеяния в концентрированных системах – интерференционного приближения (модель ITA – Interference approximation). Как наиболее вероятный рассмотрен случай хаотического расположения зёрен в композите $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ описываемый структурным фактором Перкуса-Йевики.

На рисунке 95 приведены результаты моделирования спектра пропускания керамики $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ рассчитанные в моделях ITA и INA (размер зёрен $d = 0,2$ мкм; толщина образца $h = 1$ мм) и отношение коэффициентов рассеяния γ_{ITA} и γ_{INA} в зависимости от параметра дифракции x . Учёт межзёренной интерференции (модель ITA) приводит к двум существенным эффектам в характере рассеяния в концентрированных системах по сравнению с рассеянием в разбавленных системах (модель INA).

Во-первых, это эффект интерференционного просветления материала (или т.н. «ультра-пропускание») – значительное увеличение его прозрачности по сравнению с прогнозируемой в модели INA. Расчёт степени интерференционного просветления для композита $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (рисунок 95а) показывает, что коэффициент рассеяния уменьшается в $\sim 3 - 60$ раз по сравнению с моделью INA.

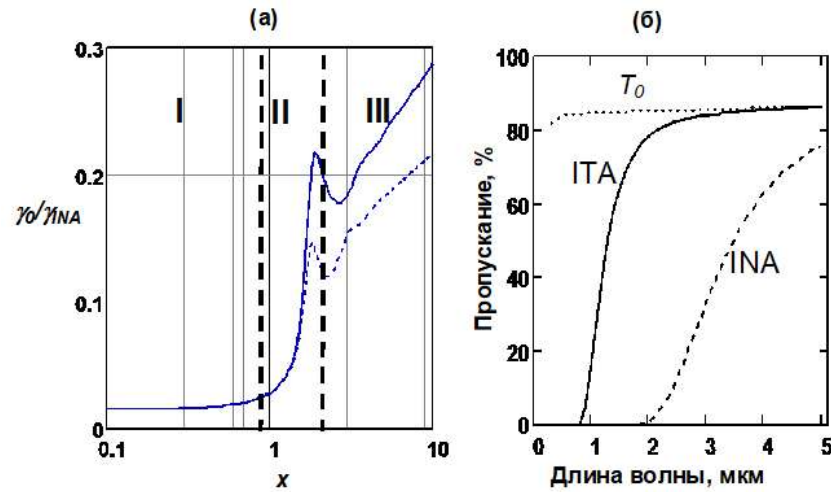


Рисунок 95. Зависимость степени интерференционного просветления γ_0/γ_{INA} от параметра дифракции x для композита $Y_2O_3 - MgO$. Сплошная кривая – расчёт для системы «зёрна MgO в среде Y_2O_3 », пунктир – для системы «зёрна Y_2O_3 в среде MgO » (а); Спектры пропускания композита $Y_2O_3 - MgO$ рассчитанные в моделях ИТА и ИНА. Отмечены области, где реализуются различные типы рассеяния: I – Релея; II – Переходная область, где возможно появление аномального рассеяния; III – Релея-Ганса (б)

Особенно выражен этот эффект на зёрнах диаметром много меньше длины волны, для которых достигаются минимальные значения потерь на рассеяние. Результатом интерференционного просветления является существенный сдвиг границы пропускания композита в сторону более коротких длин волн относительно прогнозируемого в ИНА (рисунок 96б), на что указывают расчёты зависимости коротковолновой границы пропускания композита $Y_2O_3 - MgO$ от размера его зёрен (рисунок 97).

Вторым положительным эффектом межзёренной интерференции является появление так называемого «аномального» спектра потерь на рассеяние. В модели ИНА максимально возможный спад потерь (рост пропускания) с увеличением длины волны имеет место для релеевских рассеивателей ($\sim 1/\lambda^p$, где $p = 4$). В концентрированных системах возможен более резкий спад потерь ($\sim 1/\lambda^p$, где $p > 4$ и достигает величин 8 – 9). На возможность появления в системе зёрен аномального рассеяния формально указывает наличие участков резкого роста

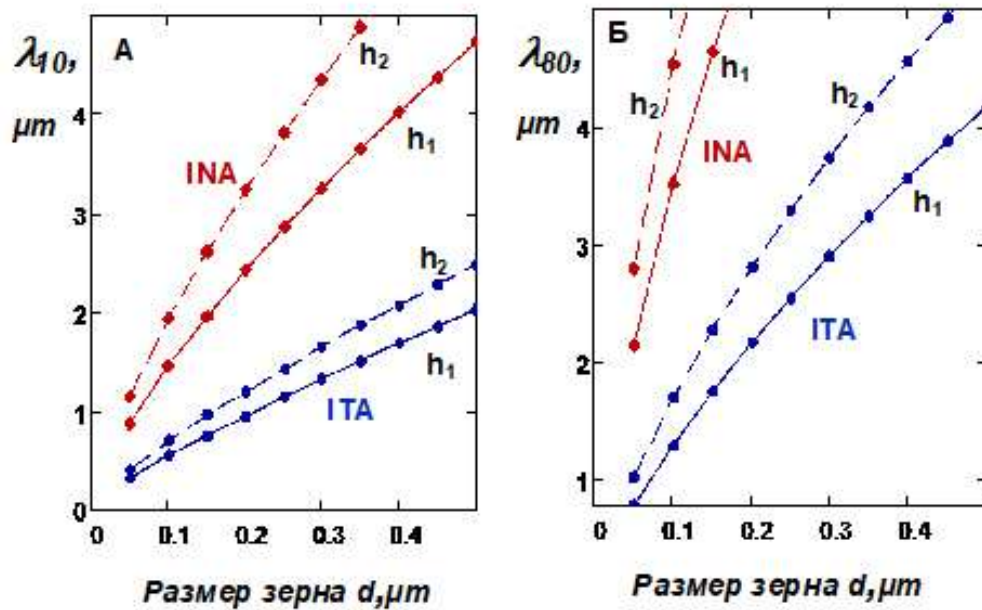


Рисунок 96. Зависимость положения коротковолновой границы пропускания λ_{10} от размера зёрен композита для образцов толщины $h_1 = 1$ мм и $h_2 = 3$ мм (А); Длины волн λ_{80} , на которых достигается пропускание 80 % композита с заданным размером зерна d . Расчёты в моделях ИТА и ИНА (Б)

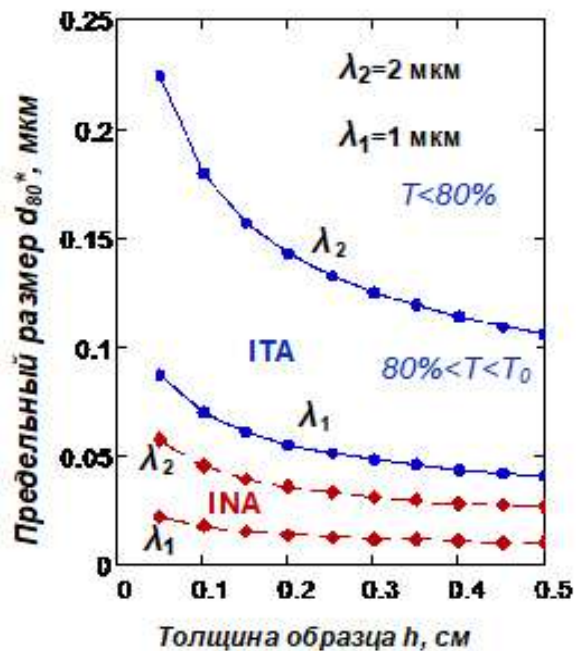


Рисунок 97. Предельно допустимые (максимальные) размеры зёрен композита, обеспечивающие уровень пропускания образцов толщиной 0,5 – 5 мм не менее 80 % на любом участке диапазонов длин волн $\lambda_1 > 1$ мкм и $\lambda_2 > 2$ мкм. Расчёты в моделях ИТА (синие линии) и ИНА (красные линии)

степени интерференционного просветления с увеличением параметра дифракции x (рисунок 96а). В рассматриваемом случае хаотического расположения зёрен композита ожидать аномальное изменение спектра можно для зёрен размерами 100 – 300 нм в спектральных диапазонах $\sim 0,5 - 1$ мкм и $\sim 1 - 2$ мкм, соответственно (область II на рисунок 95). Расчёты показывают, что здесь могут реализовываться спектры вида $\sim 1/\lambda^p$, где параметр p меняется от 5 до 7.

Значительный интерес представляет оценка предельно допустимых размеров зёрен композита $Y_2O_3 - MgO$ обеспечивающих уровень пропускания образцов различной толщины не менее 80 % на любом участке диапазонов длин волн более 1 мкм и более 2 мкм (активные и пассивные применения, соответственно) (рисунок 97). Результаты расчётов (рисунки 96б и 97) позволяют сделать вывод о том, что достижение пропускания сравнимого с однофазными оксидами РЗЭ (~ 80 %) на длинах волн 1,5 – 2 мкм возможно при ограничении среднего размера зёрен $\sim 100 - 150$ нм (для образцов толщиной 1 мм).

Верификация модели ИТА проводилась при сравнении с экспериментальными спектрами потерь в наиболее прозрачных ИК керамиках $Y_2O_3 - MgO$ (рисунок 98).

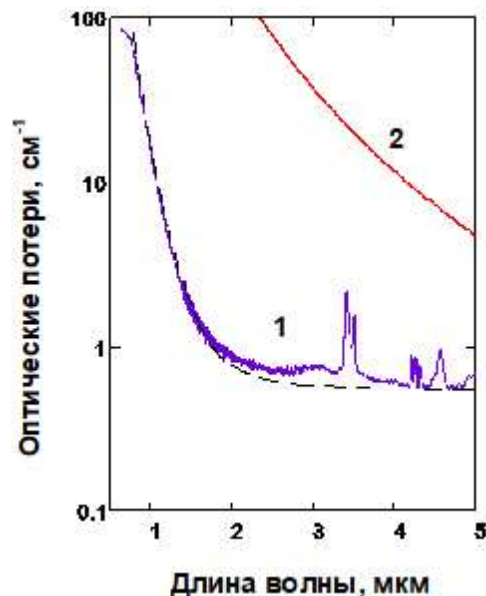


Рисунок 98. Спектр оптических потерь $\gamma = - \ln(T/T_0)/h$ образца керамики $Y_2O_3 - MgO$ (1), полученной методом горячего прессования при температуре 1400 °С (средний размер зёрен $d = 230$ нм; толщина образца $h = 1$ мм); Спектр оптических потерь на рассеяние, рассчитанный в модели ИНА (2)

Видно, что оба необходимых критерия верификации модели ИТА выполняются. Уровень наблюдаемых потерь значительно ниже, рассчитанного в модели INA. Таким образом, учёт межзёренной интерференции, приводящей к эффектам интерференционного просветления и аномального рассеяния, даёт значительно более близкую к наблюдаемой на практике картину межзёренного рассеяния композита по сравнению с прогнозом в рамках INA. Эффекты интерференционного просветления и аномального рассеяния известны и экспериментально подтверждены для оптической стеклокерамики [258, 259].

8.2 Потери на рассеяние на микродефектах в керамиках $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Концентрация микродефектов в ИК-прозрачных композиционных материалах сравнительно мала, поэтому оценка их вклада в общий уровень пропускания возможна в рамках модели независимых рассеивателей (расчёты по теории Ми). На рисунке 99 показаны спектры избыточных потерь на рассеяние, вносимые дефектами различных размеров.

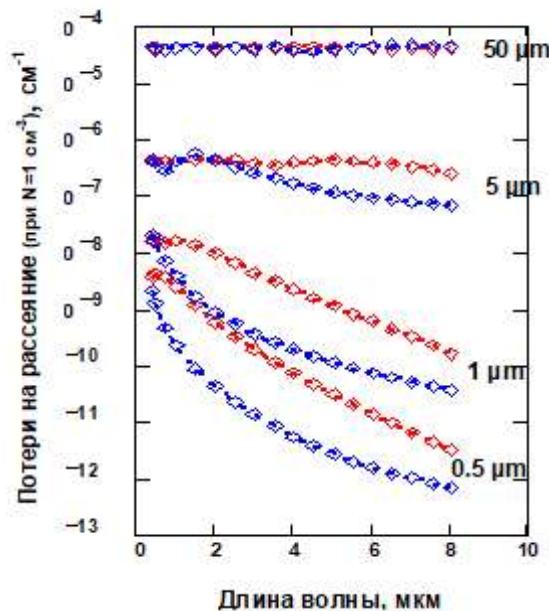


Рисунок 99. Спектры потерь на рассеяние на дефектах различного размера (указаны на рисунке). Расчёт по теории Ми для сильно рассеивающих пор ($\Delta n = 0,75$) (красные линии) и оптически мягких включений с $\Delta n = 0,1$ (синие линии) в керамике $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (50:50)

Видно, что увеличение размеров дефектов D приводит к более медленному спаду потерь с ростом длины волны по сравнению с рассеянием на зёрненной структуре композита. В пределе (по мере роста размера дефектов) – к «серым» независимым от длины волны потерям во всей области прозрачности композита, которые принципиально ограничивают достижение максимального (теоретического) пропускания композита. Одновременно рассеяние на таких крупных дефектах перестаёт зависеть от их показателя преломления. Близкие к «серым» потери имеют место уже при рассеянии на дефектах размерами $> \sim 5$ мкм (рисунок 99).

8.3 Методика оценки оптического качества структуры композиционных керамик $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Важным для оптимизации процессов получения высокопрозрачной композитной керамики является установление вкладов рассеяния на зёрненной структуре (γ_d) композита и на её дефектах (γ_D) в снижение пропускания композита.

Для этого спектр потерь на рассеяние:

$$\gamma(\lambda) = -\ln(T/T_0)/h \quad (54)$$

аппроксимировался зависимостью вида

$$\gamma(\lambda) = \sum_i a_i \lambda^{-p_i} \quad (55)$$

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

Основным признаком для идентификации в спектре межзёрненного 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 $0 \leq p < 4$).

Верификация спектрометрической идентификации проводилась установлением корреляцией с данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) о размерах зёрен композита (оценка вклада потерь) и данными ИК-микроскопии (ИКМ) о размерах и концентрации дефектов (оценка вклада потерь).

Типичные фото СЭМ и ИКМ показаны на рисунке 100, соответствующие спектры пропускания керамик приведены на рисунке 101. Образцы далее обозначены как **МУ-Т** (где T – температура спекания). Результаты дисперсионного анализа образцов приведены в таблице 30.

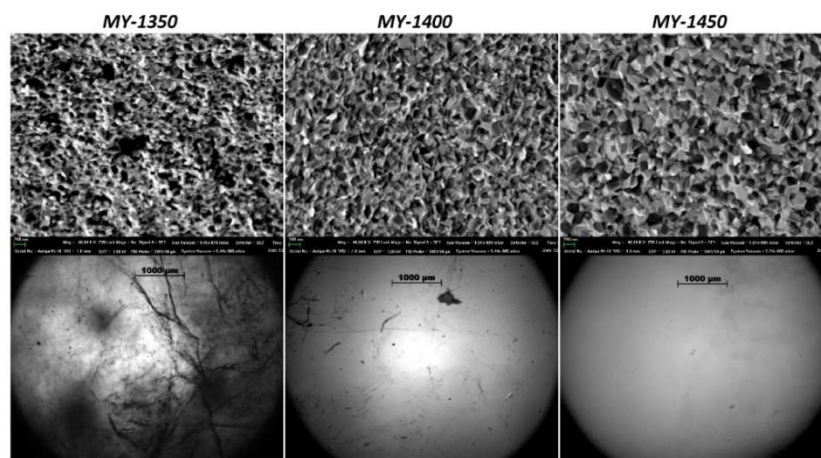


Рисунок 100. Фотографии СЭМ (верхний ряд) и ИК микроскопии (нижний ряд) композитов $Y_2O_3 - MgO$ (50 : 50), полученных методом ГП при температурах спекания 1350, 1400 и 1450 °С

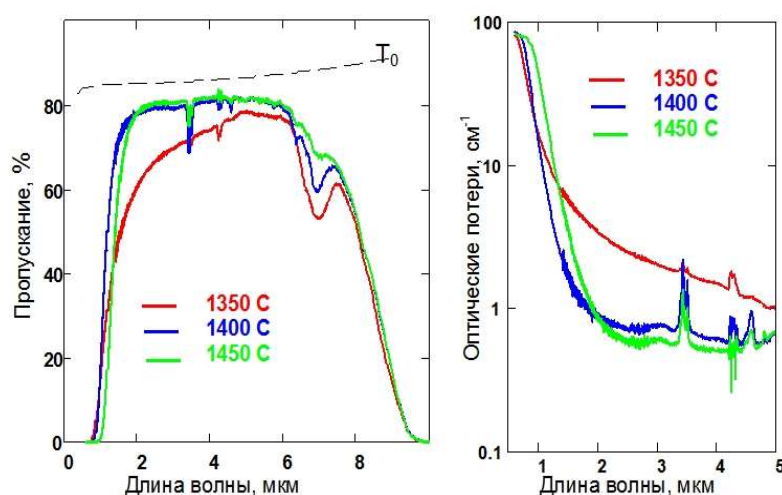


Рисунок 101. Спектры пропускания ($h = 1$ мм) и спектры оптических потерь композитов $Y_2O_3 - MgO$ (50 : 50), полученных при температурах спекания 1350, 1400 и 1450 °С

Таблица 30. Результаты дисперсионного анализа образцов композитов $Y_2O_3 - MgO$ (50 : 50), полученных при различных температурах ГП

| Образцы | d , нм | D , мкм | N , см ⁻³ |
|---------|----------|-----------|------------------------|
| МУ-1350 | 125 | — | $>10^5$ (локально**) |
| МУ-1400 | 140 | 20 | $1.2 \cdot 10^4$ |
| МУ-1450 | 185 | 15 | $1 \cdot 10^4$ |

** Без учёта микротрещин.

Согласно анализу спектров оптических потерь, увеличение температуры спекания сопровождается ростом потерь на межзёрненное рассеяние и снижением величины потерь на дефектах (рисунок 102). 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). В образцах **МУ-1350** наблюдаемые потери полностью обуславливает рассеяние на дефектах структуры ($\gamma = \gamma_D \gg \gamma_d$).

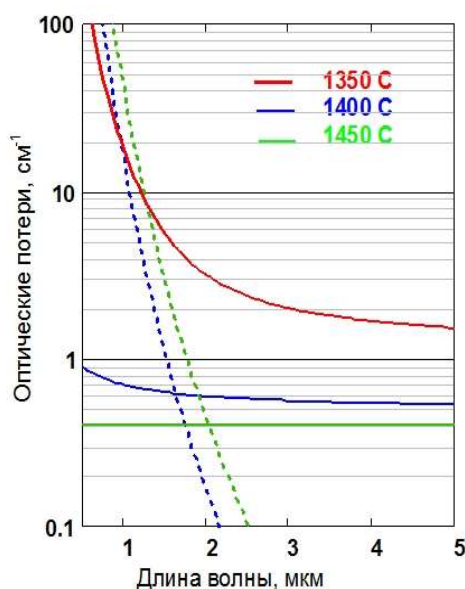


Рисунок 102. Спектры потерь на рассеяние на зёрненной структуре (пунктирные линии) и на дефектах (сплошные линии) композитов $Y_2O_3 - MgO$ (50 : 50), спеченных при температурах 1350, 1400 и 1450 °С

В частности, оно лимитирует коротковолновую границу пропускания этих образцов. По мере снижения уровня потерь на дефектах (увеличения температуры ГП) в спектрах потерь образцов **МУ-1400** и **МУ-1450** появляется «аномальная» составляющая межзёренного рассеяния $\gamma_d \sim \lambda^{-6,5}$ (таблица 31).

Таблица 31. Аппроксимация спектров полных оптических потерь на рассеяние и выделение вкладов рассеяния на зёренной структуре композитов и на её дефектах

| Образцы | Спектр полных потерь на рассеяние (γ) | Составляющие рассеяния | |
|---------|--|--------------------------------------|--|
| | | на зёренной структуре (γ_d) | на дефектах (γ_D) |
| МУ-1350 | $\frac{15}{\lambda^{3,7}} + \frac{2}{\lambda^{0,5}} + 0,6$ | 0 | $\frac{15}{\lambda^{3,7}} + \frac{2}{\lambda^{0,5}} + 0,6$ |
| МУ-1400 | $\frac{15}{\lambda^{6,5}} + \frac{2}{\lambda} + 0,5$ | $\frac{15}{\lambda^{6,5}}$ | $\frac{0,3}{\lambda} + 0,5$ |
| МУ-1450 | $\frac{40}{\lambda^{6,5}} + 0,4$ | $\frac{40}{\lambda^{6,5}}$ | 0,4 |

Рассеяние на зёренной структуре композита становится основным источником потерь в коротковолновой области целевого диапазона длин волн ($\lambda < \sim 2$ мкм), ограничивая коротковолновые границы пропускания образцов **МУ-1400** и **МУ-1450**. На длинах волн ~ 2 мкм вклады межзёренного рассеяния и рассеяния на дефектах сравнимы. В длинноволновой области целевого диапазона ($\lambda > \sim 2$ мкм) доминирующий вклад в полные потери образцов дают 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, так как. диапазон оптической прозрачности более мелкозернистых образцов **МУ-1400** несколько шире.

8.4 Заключение к главе 8

На основе современной модели рассеяния в концентрированных системах – интерференционного приближения (модель ИТА) – проведена оценка коротковолновой границы пропускания и спектра пропускания композитов $Y_2O_3 - MgO$ с учётом эффектов взаимного влияния зёрен на межзёренное рассеяние. Осуществлена верификация использованного подхода сравнением с экспериментально измеренными спектрами пропускания керамик $Y_2O_3 - MgO$. В результате получена значительно более близкая к наблюдаемой на практике картина межзёренного рассеяния композита по сравнению с прогнозом в традиционной модели независимых рассеивателей (модель INA). Впервые обнаружены эффекты «ультра-пропускания» и «аномального рассеяния» в оптической композитной керамике $Y_2O_3 - MgO$. По данным расчётов сделан вывод, что достижение пропускания композитов $Y_2O_3 - MgO$ сравнимого с однофазными оксидами РЗЭ (~ 80 %) на длинах волн 1,5 – 2 мкм, возможно при ограничении среднего размера зёрен 100 – 150 нм.

На основе данных ИК микроскопии проведены оценки вклада микродефектов в снижение пропускания ИК-композитов $Y_2O_3 - MgO$ в зависимости от условий их компактирования и степени легирования РЗЭ. Полученные данные о размерах и концентрации дефектов в образцах и оценки обусловленных ими оптических потерь на рассеяние указывают на снижение дефектности образцов керамик и их вклада в потери на рассеяние с ростом температуры спекания, а также на увеличение количества дефектов и их вклада в оптические потери композитов с увеличением степени их легирования РЗЭ. Разработанная методика позволяет без привлечения данных СЭМ и ИК микроскопии экспрессно, во-первых, оценить оптическое качество получаемых образцов керамик, в том числе сравнить его с качеством керамик, представленных в литературе; во-вторых, установить, зёрненная структура или её дефекты являются доминирующими источниками потерь на тех или иных длинах волн целевого диапазона, на той или иной стадии синтеза композита.

Работоспособность методики продемонстрирована на серии образцов композиционных керамик $RE_2O_3 - MgO$ полученных на основе СВС порошков при различных условиях горячего прессования (ГП)

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 $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 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 $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. 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 $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Dy}$). 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 $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 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+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} встраиваются в структуру оксида РЗЭ основы. Это обуславливает схожесть основных спектральных характеристик люминесценции керамик Er^{3+} , Tm^{3+} , $Ho^{3+}:RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu$) с индивидуальными оксидами иттрия, гадолиния скандия и лутеция. Показано существование интенсивной антистоксовой люминесценции ионов пары Er/Yb при возбуждении в области длин волн 1 и 1,5 мкм, а также ионов гольмия при возбуждении излучением 2 мкм, что делает композиты $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu$) перспективными материалами визуализаторов ИК-излучения;

6. Впервые описан магнитооптический эффект Фарадея в композиционной керамике $Dy_2O_3 - MgO$; 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 микротвёрдости и теплопроводности, это обуславливает перспективность применения данного

материала в оптических изоляторах при условии дальнейшего улучшения микроструктуры.

Список обозначений

Сокращения

| | |
|--------------------------------|---|
| AcacH | <i>ацетилацетон;</i> |
| AcO | <i>ацетат металла;</i> |
| EDX | <i>энергодисперсионный анализ;</i> |
| FIR | <i>дальний ИК;</i> |
| Gly | <i>глицин;</i> |
| HCit | <i>лимонная кислота;</i> |
| INA | <i>модель независимых рассеивателей;</i> |
| ITA | <i>модель рассеяния в концентрированных системах интерференционного приближения;</i> |
| LWIR | <i>длинноволновый ИК;</i> |
| MWIR | <i>средневолновый ИК;</i> |
| NIR | <i>ближний ИК;</i> |
| PEI | <i>полиэтиленмин;</i> |
| RE, PЗЭ | <i>редкоземельные элементы;</i> |
| RE ₂ O ₃ | <i>оксид редкоземельного элемента;</i> |
| UFMS | <i>сверхбыстрое микроволновое спекание;</i> |
| YAG | <i>алюмоиттриевый гранат;</i> |
| YAP | <i>ортоалюминат иттрия;</i> |
| YSZ | <i>оксид циркония стабилизированный оксидом иттрия;</i> |
| АЭС-ИСП | <i>атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой;</i> |
| БЭТ, BET | <i>метод Брунауэра-Эммета-Теллера;</i> |
| ГИП, HIP | <i>горяче изостатическое прессование;</i> |
| ГП | <i>горячее прессование;</i> |
| ДЛА, DLA | <i>дилатометрический анализ;</i> |
| ИК | <i>инфракрасный;</i> |
| ИКМ | <i>ИК-микроскопия;</i> |
| ИСП-МС | <i>масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой;</i> |
| КТР | <i>коэффициент теплового расширения;</i> |
| МВС | <i>модель валентных состояний атомов в химическом соединении;</i> |
| ОКР, D(PФА) | <i>область когерентного рассеяния;</i> |
| ОСЧ | <i>особо чистый;</i> |
| ПАВ | <i>поверхностно-активное вещество;</i> |
| ПФА, PFA | <i>перфторалкоксиполимер;</i> |
| ПЭМ | <i>просвечивающий электронный микроскоп / просвечивающая электронная микроскопия;</i> |
| РФА | <i>рентгенофазовый анализ;</i> |
| СВС | <i>самораспространяющийся высокотемпературный синтез;</i> |

| | |
|-----------|--|
| СВЧ | сверхвысокие частоты; |
| СЭМ, SEM | сканирующий электронный микроскоп / сканирующая; электронная микроскопия; |
| ТГ/ДСК | совместная термогравиметрия-дифференциальная сканирующая калориметрия; |
| УЗ | ультразвуковой/ая; |
| УФ | ультрафиолетовый; |
| ХЧ | химически чистый; |
| Ч | чистый; |
| ЧДА | чистый для анализа; |
| ЭИПС, SPS | электроимпульсное плазменное спекание. |

Буквенные обозначения и символы

| | |
|----------------------------------|--|
| μ | приведенная масса; |
| λ | длина волны; |
| ν | коэффициент Пуассона; |
| \varnothing | диаметр; |
| φ | молярная доля окислителя в прекурсор СВС; |
| ω | массовая доля; |
| $\rho(\text{РФА})$ | теоретическая плотность; |
| φ' | объемная доля; |
| $\eta_{\text{ТА}}$ | коэффициент рассеяния по модели ИТА; |
| $\rho_{\text{отн}}$ | относительная плотность; |
| $\rho_{\text{эксп}}$ | экспериментально измеренная плотность керамик; |
| $\langle t_{\text{lum}} \rangle$ | среднее время жизни люминесценции; |
| a', b', δ_i | параметры рассчитываемые из потенциала ионизации и сродства к электрону; |
| n_i | количество функциональных групп в формульной единице; |
| a'' | величина адсорбции; |
| A_i | сродство к электрону; |
| a_m | объем монослоя на поверхности адсорбента; |
| B | индукция внешнего магнитного поля; |
| B' | ширина дифракционного пика на его полувысоте; |
| C | отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации; |
| c | расстояние от центра отпечатка до кончика трещины; |
| C_{sca} | сечение рассеяния; |
| d | средний размер частиц или зёрен; |
| D | эквивалентный диаметр дефектов; |
| $D(\text{БЭТ})$ | средний эквивалентный диаметр частиц; |

| | |
|-------------------|---|
| $d_{\text{СЭМ}}$ | размер зёрен по СЭМ; |
| E | модуль Юнга; |
| E_g | ширина запрещенной зоны; |
| f | силовая постоянная; |
| $f(D)$ | функция распределения дефектов по размерам; |
| f' | объёмная доля зёрен рассеивающей фазы; |
| $G_{\text{ор}}$ | неприводимые представления для оптических мод; |
| H | реальная глубина сканирования образца; |
| H_i | энтальпии образования; |
| HV | микротвердость по Виккерсу; |
| I_i | потенциал ионизации; |
| k | коэффициент теплопроводности; |
| k | теплопроводность; |
| K_{IC} | трециностойкость; |
| $K_{\text{РГД}}$ | параметр рассеяния Ганса-Рэлея-Дебая; |
| $K_{\text{Рэл}}$ | параметр Рэлеевского рассеяния; |
| l | длина оптического пути; |
| L | размер камеры гиротрона |
| L' | средняя длина хорд; |
| m | масса; |
| M | средняя молярная масса; |
| m | относительный показатель преломления зёрен; |
| n | показатель преломления; |
| N | численная концентрация дефектов; |
| n_c | показатель преломления композита; |
| n_{in} | показатель преломления дефектов; |
| p | давление в системе; |
| P | нагрузка индентора; |
| $p(x, \theta, t)$ | нормированная на единицу индикатриса рассеяния зёрен или фазовая функция; |
| p_0 | давление конденсации; |
| pH | кислотность среды; |
| Q_{sca} | фактор эффективности рассеяния; |
| R | коэффициент отражения материала; |
| R' | устойчивость к термическому удару; |
| S | площадь изображения; |
| $S(x, \theta, f)$ | структурный фактор системы, характеризующий степень упорядоченности во взаимном расположении зёрен; |
| $S(\text{БЭТ})$ | удельная площадь поверхности порошков; |
| $T_{\text{ад}}$ | адиабатическая температура; |
| $T_{\text{макс}}$ | максимальное пропускание; |

| | |
|--------------------------|--|
| $T_{Рэл}$ | пропускание в условиях Рэлеевского рассеяния; |
| V' | постоянная Верде; |
| V_{scan} | Объём сканированного материала |
| w | тепловое сопротивление; |
| x | параметр дифракции или параметр размера; |
| Z | количество структурных единиц в элементарной ячейке; |
| Z | оптическая глубина сканирования; |
| γ | величина потерь на рассеяние |
| γ_0 | оптические потери на рассеяние на зёрненной структуре композита; |
| γ_{INA} | коэффициент рассеяния (потери на рассеяние) в модели INA; |
| δ | деформационное колебание; |
| $\Delta_f H^\circ_{298}$ | стандартные энтальпии образования; |
| θ | угол вращения плоскости поляризации; |
| Θ | угол Брэгга; |
| ν | валентное колебание; |
| ν_0 | частота колебаний; |
| ν_i | число валентных орбиталей; |
| σ_0 | предел макроупругости; |
| σ_{abs} | сечение поглощения; |
| σ_{em} | сечение люминесценции; |
| σ_T | предел текучести поликристаллов; |
| ν | количество вещества |
| ν_{ox} | количество вещества окислителя |
| ν_{red} | количество вещества восстановителя |
| ω_{At} | атомная доля |
| K | коэффициент зернограницного упрочнения, характеризующий вклад границ зерен в упрочнение; |
| T | линейное пропускание |
| T° | температура |
| $T^\circ_{ГП}$ | максимальная температура спекания при горячем прессовании |
| T°_0 | температура начала приложения одноосного давления; |
| ppm | одна миллионная доля (10^{-6} или 0,0001 %) |

Список литературы

1. Ikesue A., Yan L.A., Voicu L. Ceramic Lasers // Cambridge: Cambridge University Press, 2013. 445 p. DOI:10.1080/00107514.2014.973451
2. С.Г. Гаранин и др. Лазерная керамика. 1. Методы получения // Оптический журнал, 2010. Т. 77, № 9. С. 52–68. DOI:10.1364/JOT.77.000565
3. Osipov V.V. et al. Fabrication of Nd³⁺:YAG Laser Ceramics with Various Approaches // Opt. Mater., 2012. Vol. 34, № 8. P. 1482-1487. DOI:10.1016/j.optmat.2012.03.004.
4. Akchurin M.Sh. et al. CaF₂:Yb Laser Ceramics // Opt. Mater., 2013. Vol. 35, № 3. P. 444-450. DOI:10.1016/j.optmat.2012.09.035
5. Wei G.C. Transparent Ceramic Lamp Envelope Materials // J. Phys. D: Appl. Phys., 2005. Vol. 38, №17. P. 3057-3065. DOI:10.1088/0022-3727/38/17/S07
6. Salem J.A. Transparent Armor Ceramics as Spacecraft Windows // J. Am. Ceram. Soc., 2013. Vol. 96, № 1. P. 281-289. DOI:10.1111/jace.12089
7. Strassburger E. Ballistic Testing of Transparent Armour Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc., 2009. Vol. 29, № 2. P. 267-273. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.049
8. Volfi A. et al. Industrial Potential of Additive Manufacturing of Transparent Ceramics: A Review // Open Ceramics, 2024. Vol. 20. P. 100682. DOI:10.1016/j.oceram.2024.100682
9. Harris D.C. Durable 3–5 μm Transmitting Infrared Window Materials // Infrared Phys. Technol., 1998. Vol. 39, № 4. P. 185-201. DOI:10.1016/S1350-4495(98)00006-1
10. Ikonnikov V. B. et al. Diffusion of Iron in Zinc Selenide During Hot Isostatic Pressing // Opt. Mater., 2024. Vol.156. P. 116007. DOI:10.1016/j.optmat.2024.116007.
11. Goldstein A., Krell A. Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further // J. Am. Ceram. Soc., 2016. Т. 99, № 10. С. 3173-3197. DOI:10.1111/jace.14553
12. Snetkov I.L. et al. Study of the Thermo-Optical Constants of Yb Doped Y₂O₃, Lu₂O₃ and Sc₂O₃ Ceramic Materials // Opt. Express, 2013. Vol. 21, № 18. P. 21254-21263. DOI:10.1364/OE.21.021254
13. Dumerac M. et al. Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions during Processing of Transparent Magnesium Aluminate (MgAl₂O₄) Spinel // J. Am. Ceram. Soc., 2013. Vol. 96, № 11. P. 3341-3365. DOI:10.1111/Jace.12637
14. Wang J. et al. Fabrication of Aluminum Oxynitride (γ-AlON) Transparent Ceramics with Modified Gelcasting // J. Am. Ceram. Soc., 2014. Vol. 97, №5. P. 1353-1355. DOI:10.1111/jace.12853
15. Wang Z. et al. High Optical Quality Y₂O₃ Transparent Ceramics with Fine Grain Size Fabricated by Low Temperature Air Pre-Sintering and Post-HIP Treatment // Ceram. Int., 2016. Vol. 42, № 3. P. 4238-4245. DOI:10.1016/j.ceramint.2015.11.099

16. Jiang N. et al. Fabrication of Sub-Micrometer MgO Transparent Ceramics by Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc., 2017. Vol. 37, № 15. P. 4947-4953. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.021
17. Гавришук Е.М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики / Е. М. Гавришук // Неорганические материалы, 2003. Т. 39, № 9. С. 1030-1050.
18. Щуров А.Ф. и др. Структура и механические свойства поликристаллического сульфида цинка // Неорганические материалы, 2004. Т. 40, № 2. С. 138-143.
19. Kong L.B. et al. Transparent Ceramics // Springer, 2015. 746 p. DOI:10.1007/978-3-319-18956-7
20. Krell A., Klimke J., Hutzler T. Advanced Spinel and Sub- μm Al_2O_3 for Transparent Armour Applications // J. Eur. Ceram. Soc., 2009. Vol. 29, № 2. P. 275-281. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.024
21. Cheng J. et al. Microwave Sintering of Transparent Alumina // Mater. Lett., 2002. Vol. 56, № 4. P. 587-592. DOI:10.1016/S0167-577X(02)00557-8
22. Патент US 3767745 A Соединенные Штаты Америки, МПК C04B 35/48. Hot Pressing Ceramic Oxides to Transparency by Heating in Isothermal Increments / Gazza G., Dutta S. ; заявитель и патентообладатель не указан. № US3767745A; заявл. 1972; опубл. 23.10.1973. 2 с.
23. Klimke J., Trunec M., Krell A. Transparent Tetragonal Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics: Influence of Scattering Caused by Birefringence // J. Am. Ceram. Soc., 2011. Vol.94, №6. P. 1850-1858. DOI:10.1111/j.1551-2916.2010.04322.x
24. Takimoto K. et al. Laser Properties of Hexagonal Yb-Doped Fluorapatite (FAP) Transparent Ceramics // EPJ Web of Conferences, 2024. Vol.307. P. 4011. DOI:10.1051/epjconf/202430704011
25. Furuse H. et al. High-Optical-Quality Non-Cubic Yb^{3+} -Doped $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (Yb:FAP) Laser Ceramics // Opt. Mater. Express, 2021. Vol.11, №6. P. 1756. DOI:10.1364/OME.426701
26. Kannan R., Seehra M.S. Percolation Effects and Magnetic Properties of the Randomly Diluted FCC System $\text{Co}_p\text{Mg}_{1-p}\text{O}$ // Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1987. Vol. 35, № 13. P. 6847-6853. DOI:10.1103/PHYSREVB.35.6847
27. Stubican V.S., Roy R. Mechanism of the Precipitation of the Spinel From $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ Solid Solutions // J. Phys. Chem. Solids, 1965. Vol.26. №8. P. 1293-1297. DOI:10.1016/0022-3697(65)90111-3
28. Kato T., Okada G., Yanagida T. Optical, Scintillation and Dosimeter Properties of MgO Transparent Ceramic Doped with Mn^{2+} // J. Ceram. Soc. Jpn., 2016. Vol. 124, № 5. P. 559–563. DOI:10.2109/jcersj.2.15229
29. Kato T., Okada G., Yanagida T. Dosimeter Properties of MgO Transparent Ceramic Doped with C // Radiation Measurements, 2016. Vol. 92. P. 93–98. DOI:10.1016/j.radmeas.2016.07.004
30. Kato T. et al Dosimeter Properties of Ce-Doped MgO Transparent Ceramics. // J. Lumin., 2017. Vol. 192. P. 316–320. DOI:10.1016/j.jlumin.2017.06.067

31. Kato T., Okada G., Yanagida T. Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic and single crystal // *Ceram. Int.*, 2016. Vol. 42, № 5. P. 5617-5622.
32. Zinkevich M. Thermodynamics of Rare Earth Sesquioxides // *Prog. Mater. Sci.*, 2007. Vol. 52, № 4. P. 597-647. DOI:10.1016/j.pmatsci.2006.09.002
33. Adachi G., Imanaka N. The Binary Rare Earth Oxides // *Chem. Rev.*, 1998. Vol. 98, № 4. P. 1479-1514. DOI:10.1021/cr940055h
34. Lu J. et al. Yb³⁺: Y₂O₃ Ceramics – A Novel Solid-State Laser Material // *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2. 2002. Vol. 41, № 12A. P. L1373-L1375. DOI:10.1143/JJAP.41.L1373
35. Ivakin E.V., Kisialiou I.G., Antipov O.L Laser Ceramics Tm: Lu₂O₃. Thermal, Thermo-Optical, and Spectroscopic Properties // *Opt. Mater.*, 2013. Vol. 35, № 3. P. 499-503. DOI:10.1016/j.optmat.2012.10.002
36. Balabanov S. et al. Hot Pressing of Yb:Y₂O₃ Laser Ceramics with LiF Sintering Aid // *Opt. Mater.*, 2021. Vol. 119. P. 111349. DOI:10.1016/j.optmat.2021.111349
37. Snetkov I.L. et al. Wavelength Dependence of Verdet Constant of Tb³⁺:Y₂O₃ Ceramics // *Appl. Phys. Lett.*, 2016. Vol. 108, №16. P. 161905. DOI:10.1063/1.4947432
38. Palashov O.V. et al. Thermo-Optical Studies of Laser Ceramics // *Materials*, 2021. Vol. 14, № 14. p. 3944. DOI:10.3390/ma14143944
39. Snetkov I.L. et al. Thermo-Optical and Magneto-Optical Characteristics of Terbium Scandium Aluminum Garnet Crystals // *IEEE J. Quantum Electron.*, 2015. Vol. 51, № 7. P. 1-7. DOI:10.1109/JQE.2015.2431611
40. Li J., Chen P., Ikesue A. Passive Application/Window, Dome, and Armor // *Proc. Ceram.: Breakthrough. Opt. Mater.*, 2021. P. 275-348. DOI:10.1002/9781119538806.ch6
41. Yan D. et al. Fabrication and Properties of Y₂O₃ Transparent Ceramic by Sintering Aid Combinations // *Ceram. Int.*, 2016. Vol. 42, № 15. P. 16640-16643. DOI:10.1016/j.ceramint.2025.05.437
42. Tresvyatskii S.G., Lopato L.M. Calculation and Determination of Liquidus Curves in the Oxide Systems La₂O₃-MgO, Y₂O₃-MgO, and Sc₂O₃-MgO // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1964. Vol. 2, №5. P. 366-369. DOI:10.1007/BF01194671
43. Tresvyatskii S.G., Lopato L.M., Yaremenko Z.A. The Phase Diagram of the System Sc₂O₃-MgO // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1964. Vol. 3, №1. P. 22-25. DOI:10.1007/BF00774319
44. Lopato L.M., Ogorodnikova A.A., Shevchenko O.V. Phase Diagrams of the System of Samarium, Gadolinium, and Dysprosium Oxides with Magnesium Oxide // *Dopovidi Akademii Nauk Ukrainskoi RSR Seriya B – Geologichni Khimichni Ta Biologichni Nauki*, 1970. Vol. 32. P. 1106-1108.
45. Du Y., Jin Z. Thermodynamic Assessment of the YO_{1.5}-MgO System // *J. Alloys Compd.*, 1991. Vol. 176, №1. P. L1-L4. DOI:10.1111/J.1151-2916.1991.TB07142.X

46. Kim S.S. Thermodynamic Modeling of the $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ Phase Diagram // *J. Alloys Compd.*, 2009. Vol. 488, №1. P. 479-481. DOI:10.1016/j.jallcom.2009.09.014
47. ISO B. S. I. 20473: 2007 Optics and Photonics–Spectral Bands. – 2015.
48. Honma T. et al. Unique Properties and Potential of Glass-Ceramics // *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2022. Vol. 130, № 8. P. 545-551. DOI:10.2109/jcersj2.22037
49. Dymshits O., Shepilov M., Zhilin A. Transparent Glass-Ceramics for Optical Applications // *MRS Bulletin*, 2017. Vol. 42, № 3. P. 200-205. DOI:10.1557/mrs.2017.29
50. Любин Дж. Справочник по композиционным материалам: в 2 т. Т. 1; пер. с англ. А. Б. Геллера, М. М. Гельмонта. Москва: Машиностроение, 1988. 448 с.
51. Карпинос Д.М. Композиционные материалы: справочник; под ред. Г.М. Ледяева, З. П. Чернюк. Киев: Наукова думка, 1985. 592 с.
52. Balashov V.V et al. Composite Ceramic Nd^{3+} : YAG/ Cr^{4+} : YAG Laser Elements // *Journal of Russian Laser Research*, 2019. Vol. 40, № 3. P. 237-242. DOI:10.1007/s10946-019-09795-3
53. Tian F., Ikesue A., Li J. Progress and Perspectives on Composite Laser Ceramics: A review // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2022. Vol. 42, № 5. P. 1833-1851. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.061
54. Ikesue A. et al. Composite Laser Ceramics by Advanced Bonding Technology // *Materials*, 2018. Vol. 11, № 2. P. 271. DOI:10.3390/ma11020271
55. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. Москва: Наука, 1977. 366 с.
56. Shachar M.H. et al. Modeling the Effects of Scattering and Absorption on the Transmission of Light in Polycrystalline Materials // *J. Appl. Phys.*, 2020. Vol. 128, № 8. P. 083103. DOI:10.1063/5.0014937
57. Гаврищук Е.М. Материалы для инфракрасной оптики: получение, свойства, применение: учебное пособие. Нижний Новгород: Издательство Нижегородского государственного университета, 2015. 265 с. ISBN 978-5-91326-356-8.
58. Krell A. et al. Fine-Grained Transparent Spinel Windows by the Processing of Different Nanopowders // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010. Vol. 93, № 9. P. 2656–2666. DOI:10.1111/j.1551-2916.2010.03814.x
59. Ikesue A., Kinoshita T. Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995. Vol. 78, № 4. P. 1033–1040. DOI:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x
60. Boulesteix R. et al. Light Scattering by Pores in Transparent Nd:YAG Ceramics for Lasers: Correlations Between Microstructure and Optical Properties // *Opt. Express*, 2010. Vol. 18, № 14. P. 14992–15002.
61. Pabst W., Hostaša J., Esposito L. Porosity and Pore Size Dependence of the Real In-Line Transmission of YAG and Alumina Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014. Vol. 34, № 11. P. 2745-2756. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.053

62. Apetz R., Van Bruggen M.P.B. Transparent Alumina: A Light-scattering Model // J. Am. Ceram. Soc., 2003. Vol. 86, № 3. P. 480-486. DOI:10.1111/J.1151-2916.2003.TB03325.X
63. Pecharromán C. et al. On the Transparency of Nanostructured Alumina: Rayleigh-Gans Model for Anisotropic Spheres // Opt. Express, 2009. Vol. 17, № 8. P. 6899-6912. DOI:10.1364/OE.17.006899
64. Penilla E.H. et al. The Role of Scattering and Absorption on the Optical Properties of Birefringent Polycrystalline Ceramics: Modeling and Experiments on Ruby (Cr: Al₂O₃) // J. Appl. Phys., 2016. Vol. 119, № 2. P. 023106. DOI:10.1063/1.4939090
65. Kuna L. et al. Mesoscale Modeling of Polycrystalline Light Transmission // Acta Mater., 2019. Vol. 175. P. 82-89. DOI:10.1016/j.actamat.2019.06.001
66. Wen T.C., Shetty D.K. On the Effect of Birefringence on Light Transmission in Polycrystalline Magnesium Fluoride // J. Am. Ceram. Soc., 2015. Vol. 98, № 3. P. 829-837. DOI:10.1111/jace.13351
67. Furuse H., Horiuchi N., Kim B.N. Transparent Non-Cubic Laser Ceramics with Fine Microstructure // Sci. Rep., 2019. Vol. 9, № 1. P. 10300. DOI:10.1038/s41598-019-46616-8
68. Kim B.N. et al. Spark Plasma Sintering of Highly Transparent Hydroxyapatite Ceramics // J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., 2017. Vol. 64, № 10. P. 547-551. DOI:10.2497/jjspm.64.547
69. Sokol M. et al. High-pressure Spark Plasma Sintering (SPS) of Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel (PMAS) // J. Eur. Ceram. Soc., 2014. Vol. 34, № 16. P. 4305-4310. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.022
70. Safronova N.A. et al. Influence of Sintering Temperature on Structural and Optical Properties of Y₂O₃–MgO Composite SPS Ceramics // Ceram. Int., 2020. Vol. 46, № 5. P. 6537-6543. DOI:10.1016/j.ceramint.2019.11.137
71. Нохрин А.В. и др. Соотношение Холла-Петча в нано- и микрокристаллических металлах, полученных методами интенсивного пластического деформирования. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 5-2. С. 142–146.
72. Kingery W.D. Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Materials // J. Am. Ceram. Soc., 1955. Vol. 38, № 1. P. 3-15.
73. Wang S. et al. 3D Printed Nanocomposite Optical Ceramics with Temperature-Resistant High Infrared Transmittance // Additive Manufacturing, 2024. Vol. 86. P. 104210. DOI:10.1016/j.addma.2024.104210
74. Harris D.C. et al. Properties of an Infrared-Transparent MgO:Y₂O₃ Nanocomposite // J. Am. Ceram. Soc., 2013. Vol. 96, № 12. P. 3828-3835. DOI:10.1111/jace.12589
75. Prasad N.S. Optical Communications in the Mid-Wave IR Spectral Band // J. Opt. Fiber Commun. Rep., 2005. Vol. 2, № 6. P. 558-602. DOI:10.1007/s10297-005-0057-x
76. Лазаренко В.И. Инфракрасные источники среднего ИК-диапазона. Десятая Всероссийская школа для студентов, аспирантов, молодых учёных и специалистов по лазерной физике и лазерным технологиям: сборник

- докладов; под общ. ред. С. Г. Гаранина. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2017. С. 133–146.
77. Harris D.C. Frontiers in Infrared Window and Dome Materials // *Infrared Technology XXI*. SPIE, 1995. Vol. 2552. P. 325-335. DOI:10.1117/3.349896
 78. Savage J.A. *Infrared Optical Materials and Their Antireflection Coatings* // Bristol: Hilger, 1985. 270 p. ISBN 10: 085274790X.
 79. Harris D.C. Materials for infrared windows and domes: properties and performance // Bellingham, WA: SPIE Press, 1999. 428 p. P. 158.
 80. McComb T.S. et al. High-Power Widely Tunable Thulium Fiber Lasers // *Appl. Opt.*, 2010. Vol. 49, № 32. P. 6236-6242. DOI:10.1364/AO.49.006236
 81. Gong W. et al. Recent Advances in Laser Gas Sensors for Applications to Safety Monitoring in Intelligent Coal Mines // *Frontiers in Physics*, 2022. Vol. 10. P. 1058475. DOI:10.3389/fphy.2022.1058475
 82. Mingareev I. et al. Welding of Polymers Using a 2 μm Thulium Fiber Laser // *Opt. Laser Technol.*, 2012. Vol. 44, № 7. P. 2095-2099. DOI:10.1016/j.polymertesting.2019.106185
 83. Zhang D., Gokce B., Barcikowski S. Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications // *Chem. Rev.*, 2017. Vol. 117, № 5. P. 3990-4103. DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00468
 84. Serebryakov V. A. et al. Medical Applications of Mid-IR Lasers. Problems and Prospects // *J. Opt. Technol.*, 2010. Vol. 77, № 1. P. 6-17. DOI:10.1364/JOT.77.000006
 85. Ma J. et al. Review of Mid-Infrared Mode-Locked Laser Sources in the 2.0 μm –3.5 μm Spectral Region // *Appl. Phys. Rev.*, 2019. Vol. 6, № 2. P. 021317. DOI:10.1063/1.5037274
 86. Ma H. J. et al. A Novel Approach of an Infrared Transparent Er: Y₂O₃–MgO Nanocomposite for Eye-Safe Laser Ceramics // *J. Mater. Chem. A.*, 2018. Vol. 6, № 41. P. 11096-11103. DOI:10.1039/C7TC05991D
 87. Blair V. L. et al. Co-Precipitation of Rare-Earth-Doped Y₂O₃ and MgO Nanocomposites for Mid-Infrared Solid-State Lasers // *Appl. Opt.*, 2016. Vol. 56, № 3. P. B154-B158. DOI:10.1364/AO.56.00B154
 88. Safronova N.A. et al. A Novel IR-Transparent Ho³⁺: Y₂O₃–MgO Nanocomposite Ceramics for Potential Laser Applications // *Ceram. Int.*, 2021. Vol. 47, № 1. P. 1399-1406. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.08.263
 89. Wang Y. et al. Effects of Ho³⁺ Concentration on the Fabrication and Properties of Ho:Y₂O₃-MgO Nanocomposite for Mid-Infrared Laser Applications // *Ceram. Int.*, 2023. Vol. 49, № 7. P. 10625-10633. DOI:10.1016/j.ceramint.2022.11.250
 90. Chen S. et al. Y₂O₃-MgO:Eu Composite Ceramics with High Quantum Yield and Excellent Thermal Performance // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2023. Vol. 43, № 8. P. 3553-3562. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2023.01.054
 91. Menyuk N., Dwight K., Pierce J. W. NaYF₄: Yb, Er—an Efficient Upconversion Phosphor // *Appl. Phys. Lett.*, 1972. Vol. 21, № 4. P. 159-161. DOI:10.1016/j.solmat.2012.01.019

92. Pokhrel M., Kumar G.A, Sardar D.K. Highly Efficient NIR to NIR and VIS Upconversion in Er^{3+} and Yb^{3+} Doped in $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Y}$) // J. Mater. Chem. A., 2013. Vol. 1, № 38. P. 11595-11606. DOI:10.1039/C3TA12205K
93. Tikhomirov V.K et al. Optimizing Er/Yb Ratio and Content in Er–Yb Co-Doped Glass-Ceramics for Enhancement of the Up-and Down-Conversion Luminescence // Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2012. Vol. 100. P. 209-215. DOI:10.1016/j.solmat.2012.01.019
94. Cao B. et al. Wide-Range and Highly-Sensitive Optical Thermometers Based on the Temperature-Dependent Energy Transfer from Er to Nd in Er/Yb/Nd Codoped NaYF_4 Upconversion Nanocrystals // Chem. Eng. J., 2020. Vol. 385. P. 123906. DOI:10.1016/j.cej.2019.123906
95. Infrared-to-Visible Converters, IR Laser Beam Visualizers, IR Detectors: IR-VIS Series / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.alphalas.com/products/laser-diagnostic-tools/infrared-to-visible-converters-ir-laser-beam-visualizers-ir-detectors-ir-vis-series.html> (дата обращения: 08.08.2025).
96. ЗАО «НПФ Люминофор». Визуализаторы ИК излучения в керамической оправе / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://luminophor.ru/catalog/vizualizatory-uf-i-ik-izlucheniya/vizualizatory-v-vide-keramicheskogo-diska-v-oprave/> (дата обращения: 08.08.2025).
97. ВИЗ-2-1 Визуализаторы лазерного излучения / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://lenlasers.ru/viz-2-1-vizualizatory-lazernogo-izlucheniya> (дата обращения: 08.08.2025).
98. Патент РФ № 2700069С1. Антистоксовый люминофор для визуализации инфракрасного лазерного излучения / Ляпин А.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». № 2018128255; заявл. 01.08.2018; опубл. 01.08.2018, Бюл. № 23. 6 с.
99. Евстропов Т.О., Балабанов С.С. Керамические визуализаторы для мощных ИК лазеров // Фотон-экспресс. 2023. № 6(190) С. 343-344. DOI 10.24412/2308-6920-2023-6-343-344.
100. Ikesue A. et al. Total Performance of Magneto-Optical Ceramics with a Bixbyite Structure // Materials, 2019. Vol. 12, № 3. P. 421. DOI:10.3390/ma12030421
101. Balabanov S. et al. Fabrication and Characterizations of Holmium Oxide Based Magneto-Optical Ceramics // Opt. Mater., 2020. Vol. 101. P. 109741. DOI:10.1016/j.optmat.2020.109741
102. Snetkov I.L. et al. Magneto-Optical Faraday Effect in Dysprosium Oxide (Dy_2O_3) Based Ceramics Obtained by Vacuum Sintering // Opt. Lett., 2018. Vol. 43, № 16. P. 4041. DOI:10.1364/OL.43.004041
103. Yakovlev A. et al. Faraday rotation in erbium oxide based ceramics // Opt. Mater., 2020. Vol. 101. p. 109750. DOI:10.1016/j.optmat.2020.109750
104. Ikesue A., Aung Y.L. Development of Optical Grade Polycrystalline YIG Ceramics for Faraday Rotator // J. Am. Ceram. Soc., 2018. Vol. 101, № 11. P. 5120-5126. DOI:10.1111/jace.15772

105. Yasuhara R. et al. Cryogenic Temperature Characteristics of Verdet Constant on Terbium Gallium Garnet Ceramics // *Opt. Express*, 2007. Vol. 15, № 18. P. 11255. DOI:10.1364/OE.15.011255
106. Lin H., Shengming Zh., Teng H. Synthesis of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TAG) Transparent Ceramics for Potential Magneto-Optical Applications // *Opt. Mater.*, 2011. Vol. 33, № 11. P. 1833-1836. DOI:10.1016/j.optmat.2011.06.017
107. Yasuhara R., Ikesue A. Magneto-Optic Pyrochlore Ceramics of $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ for Faraday Rotator // *Opt. Express*, 2019. Vol. 27, № 5. P. 7485. DOI:10.1364/OE.27.007485
108. Lai Y. et al. Optical Properties and Faraday Magneto-Optical Effects of Highly Transparent Novel $\text{Tb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Fluorite Ceramics // *Scripta Mater.*, 2023. Vol. 227. P. 115282. DOI:10.1016/j.scriptamat.2023.115282
109. Krell A. et al. Fine-grained Transparent Spinel Windows by the Processing of Different Nanopowders // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010. Vol. 93, № 9. P. 2656–2666. DOI:10.1111/j.1551-2916.2010.03814.x
110. Ikesue A., Kinoshita T. Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995. Vol. 78, № 4. P. 1033–1040. DOI:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x
111. Boulesteix R. et al. Light Scattering by Pores in Transparent Nd:YAG Ceramics for Lasers: Correlations Between Microstructure and Optical Properties // *Opt. Express*, 2010. Vol. 18, № 14. P. 14992–15002. DOI:10.1364/OE.18.014992
112. Патент US 3026210 Соединенные Штаты Америки, МПК C04B 35/10. Transparent alumina and method of preparation / R. L. Coble ; заявитель и патентообладатель General Electric Company. № 59160 ; заявл. 13.06.1960 ; опубл. 20.03.1962. 5 с.
113. Kim B. et al. High-Pressure Spark Plasma Sintering of MgO-Doped Transparent Alumina // *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2012. Vol. 120, № 1399. P. 116-118. DOI:10.2109/jcersj2.120.116
114. Болдин М.С. Кинетика электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Н. Новгород, 2019. 183 с.
115. Зверев Г. М. и др. Лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом. Москва: Радио и связь, 1985. 144 с. ISBN 978-5-458-32455-7.
116. Peters V. Growth and spectroscopy of ytterbium-doped sesquioxides // *Shaker: Düren, Germany*, 2001. 170 p. ISBN-10: 3826594797
117. Kim W. et al. Synthesis of High Purity Yb^{3+} -Doped Lu_2O_3 Powder for High-Power Solid-State Lasers // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011. Vol. 94, № 9. P. 3001–3005. DOI:10.1111/j.1551-2916.2011.04485.x
118. Сторожева, Т.И. Получение особо чистых слабоагломерированных нанопорошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Н. Новгород, 2012. 125 с.

119. Gaume R. et al. Effect of Si-Induced Defects on 1 μm Absorption Losses in Laser-Grade YAG Ceramics // J. Appl. Phys., 2012. Vol. 111, № 9. DOI:10.1063/1.4709756
120. Trojan-Piegza J. et al. Thermoluminescence and Kinetics of Persistent Luminescence of Vacuum-Sintered Tb^{3+} -Doped and Tb^{3+} , Ca^{2+} -Codoped Lu_2O_3 Materials // Chem. Mater., 2008. Vol. 20, № 6. P. 2252–2261. DOI:10.1021/cm703060c
121. Permin D.A. et al. Synthesis and Luminescence Properties of Yb-Doped Y_2O_3 , Sc_2O_3 and Lu_2O_3 Solid Solutions Nanopowders // Opt. Mater., 2018. Vol. 77. P. 240 – 245. DOI:10.1016/j.optmat.2018.01.041
122. Yong S. et al. Study on Carbon Contamination and Carboxylate Group Formation in Y_2O_3 -MgO Nanocomposites Fabricated by Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc., 2020. Vol. 40, № 3. P. 847-851. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.035
123. Kryzhanovska O.S et al. Y_2O_3 -MgO Highly-Sinterable Nanopowders for Transparent Composite Ceramics // Functional Materials, 2019. Vol. 26, № 4. P. 829-837. DOI:10.15407/fm26.04.829
124. Ma H. J. et al. Influence of Microstructure Control on Optical and Mechanical Properties of Infrared Transparent Y_2O_3 -MgO Nanocomposite // J. Eur. Ceram. Soc., 2017. Vol. 37, № 15. P. 4902-4911. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.049
125. Nigara Y. Measurement of the Optical Constants of Yttrium Oxide // Jpn. J. Appl. Phys., Part 1: Regular Papers & Short Notes, 1968. Vol. 7, № 4. P. 404-408. DOI:10.1143/JJAP.7.404
126. Stephens R., Malitson I. H. Index of Refraction of Magnesium Oxide // Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1952. Vol. 49, № 4. P. 249. DOI:10.6028/jres.049.025
127. Liu L. et al. Evolution of Microstructure, Mechanical, and Optical Properties of Y_2O_3 -MgO Nanocomposites Fabricated by High Pressure Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc., 2020. Vol. 40, № 13. P. 4547-4555. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.046
128. Lu T. et al. Fabrication of Highly Transparent Y_2O_3 -MgO Nanocomposite Ceramics in the Visible-Near-IR Wavelength // J. Eur. Ceram. Soc., 2025. Vol. 45, № 7. P. 117196. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117196
129. Safronova N. A. et al. Influence of Sintering Temperature on Structural and Optical Properties of Y_2O_3 -MgO Composite SPS Ceramics // Ceram. Int., 2020. Vol. 46, № 5. P. 6537-6543. DOI:10.1016/j.ceramint.2019.11.137
130. Lange F.F. Sinterability of Agglomerated Powders // J. Am. Ceram. Soc., 1984. Vol. 67, № 2. P. 83-89. DOI:10.1557/PROC-24-247
131. Suprunchuk V. et al. YAG-Ceramic Powders — Size-Reduction Influence on Optical Ceramic Properties // Glass and Ceramics, 2024. Vol. 80, № 11-12. P. 479-486. DOI:10.1007/s10717-024-00637-6

132. Kear B.H. et al. Submicron-Grained Transparent Yttria Composites // Window and Dome Technologies and Materials IX. – SPIE, 2005. Vol. 5786. P. 227-233. DOI:10.1117/12.602333
133. Stefanik T., Gentilman R., Hogan P. Nano-Composite Optical Ceramics for Infrared Windows and Domes // Window and dome technologies and materials X. – SPIE, 2007. Vol. 6545. P. 94-98. DOI:10.1117/12.719312
134. Oh H.M. et al. Remarkable Plasma-Resistance Performance by Nanocrystalline Y_2O_3 -MgO Composite Ceramics for Semiconductor Industry Applications // Sci. Rep., 2021. Vol. 11, № 1. P. 10288. DOI:10.1038/s41598-021-89664-9
135. Chen S. et al. Y_2O_3 -MgO : Eu Composite Ceramics With High Quantum Yield and Excellent Thermal Performance // J. Eur. Ceram. Soc., 2023. Vol. 43, № 8. P. 3553-3562. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2023.01.054
136. Mahmoudabad M.M., Hashemi B. Investigation of Affecting Parameters on Slip Casting of Yttria-Magnesia IR-Transparent Bodies // Ceram. Int., 2019. Vol. 45, № 8. P. 10400-10413. DOI:10.1016/j.ceramint.2019.02.099
137. Kumar K. et al. Scalable and Tunable Y_2O_3 -MgO Composite for Infrared Transparency Applications // J. Am. Ceram. Soc., 2022. Vol. 105, № 5. P. 3636-3646. DOI:10.1111/jace.18353
138. Liu L. et al. Synthesis of Highly-Infrared Transparent Y_2O_3 -MgO Nanocomposites by Colloidal Technique and SPS // Ceram. Int., 2020. Vol. 46, № 9. P. 13669-13676. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.02.153
139. Liu L. et al. Evolution of Microstructure, Mechanical, and Optical Properties of Y_2O_3 -MgO Nanocomposites Fabricated by High Pressure Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc., 2020. Vol. 40, № 13. P. 4547-4555. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.046
140. Shen Z. et al. Fabrication of Infrared-Transparent Y_2O_3 -MgO Composites Using Nanopowders Synthesized Via Thermal Decomposition // Ceram. Int., 2021. Vol. 47, № 9. P. 13007-13014. DOI:10.1016/j.ceramint.2021.01.164
141. Ivanov M.G. et al. Nd: Y_2O_3 Nanopowders for Laser Ceramics // Opt. Mater., 2007. Vol. 29, № 10. P. 1236-1239. DOI:10.1134/S0020168514090040
142. Liu Z. et al. Fabrication and Laser Operation of Yb: Lu_2O_3 Transparent Ceramics From Co-Precipitated Nano-Powders // J. Am. Ceram. Soc., 2019. Vol. 102, № 12. P. 7491-7499. DOI:10.1111/JACE.16674
143. Hu D. et al. Terbium (III) Oxide (Tb_2O_3) Transparent Ceramics by Two-Step Sintering From Precipitated Powder // Magnetochemistry, 2022. Vol. 8, № 7. P. 73. DOI:10.3390/magnetochemistry8070073
144. Hu D. et al. Fabrication of Dy_2O_3 Transparent Ceramics by Vacuum Sintering Using Precipitated Powders // Magnetochemistry, 2020. Vol. 7, № 1. P. 6. DOI:10.3390/magnetochemistry7010006
145. Dai Z. et al. Fabrication and Laser Oscillation of Yb: Sc_2O_3 Transparent Ceramics From Co-precipitated Nano-powders // J. Eur. Ceram. Soc., 2018. Vol. 38, № 4. P. 1632-1638. DOI:10.15541/jim20240322
146. Lu B. et al. Preparation and Characterization of Transparent Magneto-Optical Ho_2O_3 Ceramics // J. Am. Ceram. Soc., 2019. Vol. 102, № 1. P. 118-122. DOI:10.1111/jace.16096

147. Blair V.L. et al. Co-precipitation of Rare-Earth-Doped Y_2O_3 and MgO Nanocomposites for Mid-Infrared Solid-State Lasers // *Appl. Opt.*, 2016. Vol. 56, № 3. P. B154-B158. DOI:10.1364/AO.56.00B154
148. Cai X. et al. Mid-Infrared Transparent Y_2O_3 -MgO Composites With Wide Transmittance Range and Weak Absorption Peaks Via the Reduction of Carbon Contamination and Agglomerations // *Ceram. Int.*, 2024. Vol. 50, № 24. P. 54802-54810. DOI:10.1016/j.ceramint.2024.10.339
149. Wu N. et al. Synthesis of MgO Coating Gd_2O_3 Nanopowders for Consolidating Gd_2O_3 -MgO Nanocomposite With Homogenous Phase Domain Distribution and High Mid-Infrared Transparency // *Coatings*, 2022. Vol. 12, № 10. P. 1435. DOI:10.3390/coatings12101435
150. Jiang D.T., Mukherjee A.K. Synthesis of Y_2O_3 -MgO Nanopowder and Infrared Transmission of the Sintered Nanocomposite // *Nanophotonic Materials V.* – SPIE, 2008. Vol. 7030. P. 50-55. DOI:10.1117/12.795472
151. Xu S. et al. Spark Plasma Sintering of Y_2O_3 -MgO Composite Nanopowder Synthesized by the Esterification Sol-Gel Route // *Ceram. Int.*, 2015. Vol. 41, № 2. P. 3312-3317. DOI:10.1016/j.ceramint.2014.10.120
152. Ghorbani S. et al. Synthesis of Y_2O_3 -MgO Composite Nanopowder with a High Specific Surface Area by the Pechini Method // *Ceram. Int.*, 2017. Vol. 43, № 1. P. 345-354. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.09.162
153. Wu N. et al. Fabrication of Gd_2O_3 -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
154. Shen Z. et al. Preparation and Study of the Mechanical and Optical Properties of Infrared Transparent Y_2O_3 –MgO Composite Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021. Vol. 104, № 12. P. 6335-6344. DOI:10.1111/jace.18030
155. Brard N. et al. Control of the Nanostructure of MgO- Y_2O_3 Composite Ceramics Using Two-Step Sintering for High Temperature Mid Infrared Window Applications // *Ceram. Int.*, 2023. Vol. 49, № 11. P. 18187-18194. DOI:10.1016/j.ceramint.2023.02.187
156. Jiang D.T., Mukherjee A.K. Spark Plasma Sintering of an Infrared-Transparent Y_2O_3 -MgO Nanocomposite // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010. Vol. 93, № 3. P. 769-773. DOI:10.1111/j.1551-2916.2009.03444.x
157. Мержанов А.Г. 40 лет CBC: итоги деятельности и её значение. Черноголовка: ИСМАН. 2002. 77 с.
158. Varma A. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // *Chem. Rev.*, 2016. Vol. 116, № 23. P. 14493-14586. DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00279
159. Mukasyan A.S., Dinka P. Novel Approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials // *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.*, 2007. Vol. 16, № 1. P. 23-35. DOI:10.3103/S1061386207010049
160. Carlos E. et al. Solution Combustion Synthesis: Towards a Sustainable Approach for Metal Oxides // *Chem. Eur. J.*, 2020. Vol. 26, № 42. P. 9099-9125. DOI:10.1002/chem.202000678

161. Sutka A., Mezinskis G. Sol-Gel Auto-Combustion Synthesis of Spinel-Type Ferrite Nanomaterials // *Front. Mater. Sci.*, 2012. Vol. 6, № 2. P. 128-141. DOI:10.1007/s11706-012-0167-3
162. Polizzi S. et al. Fractal Aggregates of Lanthanide-Doped Y_2O_3 Nanoparticles Obtained by Propellant Synthesis // *J. Mater. Res.*, 2001. Vol. 16, № 1. P. 146-154. DOI:10.1557/JMR.2001.0025
163. Rekha M. et al. Energy-Efficient Green Synthesis of Nd: Y_2O_3 Nanopowder by Microwave Gel Combustion // *J. Mater. Sci.*, 2009. Vol. 44, № 16. P. 4252-4257. DOI:10.1007/s10853-009-3615-4
164. Krsmanović R. et al. Structural Characterization and Luminescence Properties of Nanostructured Lanthanide-Doped Sc_2O_3 Prepared by Propellant Synthesis // *Nanotechnology*, 2006. Vol. 17, № 11. P. 2805. DOI:10.1088/0957-4484/17/11/013
165. Chick L.A. et al. Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders // *Mater. Lett.*, 1990. Vol. 10, № 1-2. P. 6-12. DOI:10.1016/0167-577X(90)90003-5
166. Valefi M. et al. New Insights of the Glycine-Nitrate Process for the Synthesis of Nano-Crystalline 8YSZ // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007. Vol. 90, № 7. P. 2008-2014. DOI:10.1111/j.1551-2916.2007.01681.x
167. Toniolo J.C. et al. Synthesis of Alumina Powders by the Glycine–Nitrate Combustion Process // *Mater. Res. Bull.*, 2005. Vol. 40, № 3. P. 561-571. DOI:10.1016/j.materresbull.2004.07.019
168. Saberi A. et al. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Forsterite Through Citrate–Nitrate Route // *Ceram. Int.*, 2009. Vol. 35, № 4. P. 1705-1708. DOI:10.1016/j.ceramint.2008.09.007
169. Roy S. et al. Synthesis of YAG Phase by a Citrate–Nitrate Combustion Technique // *Mater. Lett.*, 1999. Vol. 39, № 3. P. 138-141. DOI:10.1016/S0167-577X(98)00230-4
170. Muoto C.K. et al. Phase Homogeneity in Y_2O_3 –MgO Nanocomposites Synthesized by Thermal Decomposition of Nitrate Precursors With Ammonium Acetate Additions // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011. Vol. 94, № 12. P. 4207-4217. DOI:10.1016/S0167-577X(98)00230-4
171. Wang J. et al. Y_2O_3 –MgO– ZrO_2 Infrared Transparent Ceramic Nanocomposites // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012. Vol. 95, № 3. P. 1033-1037. DOI:10.1111/j.1551-2916.2011.04928.x
172. Yong S.M. et al. Influence of the Calcination Temperature on the Optical and Mechanical Properties of Y_2O_3 –MgO Nanocomposite // *Arch. Metall. Mater.*, 2018. Vol. 63, № 3. P. 1481-1484. DOI:10.24425/123834
173. Xu S. et al. Infrared-Transparent Y_2O_3 –MgO Nanocomposites Fabricated by the Glucose Sol–Gel Combustion and Hot-Pressing Technique // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015. Vol. 98, № 9. P. 2796-2802. DOI:10.1111/jace.13681
174. Xie J. et al. Influence of Synthesis Conditions on the Properties of Y_2O_3 –MgO Nanopowders and Sintered Nanocomposites // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017. Vol. 37, № 13. P. 4095-4101. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.056

175. Xie J. et al. Influence of Moisture Absorption on the Synthesis and Properties of Y_2O_3 -MgO Nanocomposites // *Ceram. Int.*, 2017. Vol. 43, № 1. P. 40-44. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.08.117
176. Wun L. et al. Synthesis of Nanopowders With Low Agglomeration by Elaborating Φ Values for Producing Gd_2O_3 -MgO Nanocomposites With Extremely Fine Grain Sizes and High Mid-Infrared Transparency // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020. Vol. 41, № 4. P. 2898-2907. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.019
177. Ma H. J. et al. Microstructural Freezing of Highly NIR Transparent Y_2O_3 -MgO Nanocomposite Via Pressure-Assisted Two-Step Sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019. Vol. 39, № 15. P. 4957-4964. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.029
178. Balabanov S.S. et al. Transparent $Yb:(YLa)_2O_3$ Ceramics Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Microwave Sintering // *Opt. Mater.*, 2013. Vol. 35, № 4. P. 727-730. DOI:10.1070/QE2013v043n04ABEH015137
179. Permin D.A. et al. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Lu_2O_3 Powders for Optical Ceramics // *Inorg. Mater.*, 2017. Vol. 53, № 12. P. 1330-1335. DOI:10.1134/S0020168517120123
180. Permin D.A. et al. Fabrication and Magneto-Optical Properties of Yb_2O_3 Based Ceramics // *Magnetochemistry*, 2020. Vol. 6, № 4. P. 63. DOI:10.3390/magnetochemistry6040063
181. Рахаман М.Н. Технология получения керамик. Синтез. Консолидация. Спекание: учебное пособие / М.Н. Рахаман; под ред. В. Н. Чувильдеева [и др.]; пер. с англ. М. С. Болдина [и др.]; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского. Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2022. 741 с. ISBN 978-5-91326-777-1
182. Matvienko O.O. et al. Formation Features of MgO - Y_2O_3 Nanocomposite of Complex Shape Through Aqueous Slip Casting Using Glycine-Nitrate Nanopowder // *Ceram. Int.*, 2025. Vol. 51, № 3. P. 2803-2810. DOI:10.1016/j.ceramint.2024.11.257
183. Fang Y. et al. Fabrication of Translucent MgO Ceramics Using Nanopowders // *Mater. Lett.*, 2004. Vol. 58, № 5. P. 551-554. DOI:10.1016/S0167-577X(03)00560-3
184. Балабанов С.С. и др. Оптическая керамика MgO , полученная горячим прессованием с использованием LiF // *Неорганические материалы*. 2024. Т. 60, № 9-10. С. 1136–1145. DOI:10.31857/S0002337X24090089
185. Zhou Z. et al. Effect of CaO Additive on the Densification of MgO and MgO - YAG : Ce Ceramics // *Ceram. Int.*, 2023. Vol. 49, № 11. P. 17340-17347. DOI:10.1016/j.ceramint.2023.02.101
186. Hu Z. et al. Spark Plasma Sintering of Sm^{3+} Doped Y_2O_3 Transparent Ceramics for Visible Light Lasers // *Ceram. Int.*, 2017. Vol. 43, № 15. P. 12057-12060. DOI:10.1111/jace.15232
187. Sanghera J. et al. Transparent Ceramics for High-Energy Laser Systems // *Opt. Mater.*, 2011. Vol. 33, № 3. P. 511-518. DOI:10.1016/j.optmat.2010.10.038

188. Osipov V. V. et al. Properties of Transparent Re^{3+} : Y_2O_3 Ceramics Doped With Tetravalent Additives // *Opt. Mater.*, 2015. Vol. 50. P. 65-70. DOI:10.1016/j.optmat.2015.04.021
189. . Li S et al. Fabrication of 5 at. % $\text{Yb}:(\text{La}_{0.1}\text{Y}_{0.9})_2\text{O}_3$ Transparent Ceramics by Chemical Precipitation and Vacuum Sintering // *Opt. Mater.*, 2017. Vol. 71. P. 56-61. DOI:10.1016/j.optmat.2016.06.017
190. Ma H.J., Kong J.H., Kim D.K. Insight Into the Scavenger Effect of LiF on Extinction of a Carboxylate Group for Mid-Infrared Transparent Y_2O_3 –MgO Nanocomposite // *Scripta Mater.*, 2020. Vol. 187. P. 37-42. DOI:10.1016/j.scriptamat.2020.05.001
191. X. Chen et al. Fabrication of Highly Transparent Y_2O_3 –MgO Nanocomposite Ceramics in the Visible-Near-IR Wavelength // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2025. Vol. 45, № 7. P. 117196. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117196
192. Tokita M. Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition): Materials, Applications, Processing, and Properties. Chapter 11.2.3: Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications // Waltham, USA: Academic Press, 2013. 1258 p. DOI:10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5
193. Tokita M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization // *Ceramics*, 2021. Vol. 4. Iss. 2. P. 160-198. DOI:10.3390/ceramics4020014
194. Hulbert D.M. et al. The Absence of Plasma in Spark Plasma Sintering // *J. Appl. Phys.*, 2008. Vol. 104, № 3. P. 033305. DOI:10.1063/1.2963701
195. H. Sun et al. High Reactive Y_2O_3 –MgO Nanopowders Via Microwave Combustion Method and Sintering Behavior // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2016. Vol. 13, № 2. P. 367–372. DOI:10.1111/ijac.12484
196. Mathew C.T. et al. Enhanced Infrared Transmission Characteristics of Microwave-Sintered Y_2O_3 –MgO Nanocomposite // *Bull. Mater. Sci.*, 2017. Vol. 40, № 6. P. 1171–1178. DOI:10.1007/s12034-017-1474-1
197. Mathew C.T. et al. A Comprehensive Analysis of the Influence of Resistive Coupled Microwave Sintering on the Optical, Thermal and Hardness Properties of Infrared Transparent Ytria-Magnesia Composites // *Ceram. Int.*, 2017. Vol. 43, № 18. P. 17048–17056. DOI:10.1016/j.ceramint.2017.09.117
198. Sun H. et al. Microwave Sintering and Kinetic Analysis of Y_2O_3 –MgO Composites // *Ceram. Int.*, 2014. Vol. 40, № 7. P. 10211-10215. DOI:10.1016/j.ceramint.2014.02.106
199. Egorov S.V. et al. Rapid Microwave Sintering of Alumina Ceramics With an Addition of Carbon Nanotubes // *Ceram. Int.*, 2021. Vol. 47, № 4. P. 4604-4610. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.10.027
200. Egorov S.V. et al. Rapid Microwave Sintering of Zinc Oxide-Based Varistor Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021. Vol. 41, № 13. P. 6508-6515. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.028
201. Egorov S.V. et al. Rapid Consolidation of Hydroxyapatite Using Intense Millimeter-Wave Radiation // *Mater. Today Proc.*, 2020. Vol. 25. P. 349-351. DOI:10.1016/j.matpr.2019.12.081

202. Bykov Y.V. et al. Ultra-Rapid Microwave Sintering of Pure and Y_2O_3 -Doped $MgAl_2O_4$ // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019. Vol. 102, № 2. P. 559-568.
203. Tsabit A.M., Yoon D.H. Review on Transparent Polycrystalline Ceramics // *J. Korean Ceram. Soc.*, 2022. Vol. 59, № 1. P. 1-24. DOI:10.1007/s43207-021-00140-6
204. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 2 / под ред. К. А. Большакова. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1976. 360 с. Учебное пособие для вузов.
205. Балабанов С.С. и др. Получение нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом, методом СВС // *Неорганические материалы*, 2009. Т. 45, № 2. С. 194–198.
206. Varma A. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials // *Proc. Combust. Inst.*, 2007. Vol. 31, № 2. P. 1789-1795. DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00279
207. Кутьин А.М. и др. Реакция алкилирования галогенидов галлия и индия // *Журнал органической химии*, 1977. Т. 47, № 12. С. 2769–2773.
208. Фукин К.К., Кутьин А.М., Фролов И.А. Модельное описание реакции синтеза триметилгаллия // *Журнал органической химии*, 1977. Т. 47, № 11. С. 2410–2415.
209. Гурвич Л.В. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 354 с.
210. Иориш В.С., Юнгман В.С. База данных «Термические константы веществ» (рабочая версия 2) // Электронный ресурс. – Режим доступа: URL: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html> (дата обращения: 08.08.2025).
211. Egorov S.V. et al. On the Correlation Between the Thermal Instability Onset and the Flash Sintering Event // *Scr. Mater.*, 2020. Vol. 174. P. 68-71. DOI:10.1016/j.scriptamat.2019.08.032
212. Popov P.A. et al. Thermal Conductivity and Expansion of PbF_2 Single Crystals // *Ionics*, 2017. Vol. 23, № 1. P. 233–239. DOI:10.1007/s11581-016-1802-2
213. Mironov E.A., Voitovich A.V., Palashov O.V. Permanent-Magnet Faraday Isolator With the Field Intensity of More Than 3 Tesla // *Laser Phys. Lett.*, 2019. Vol. 17, № 1. P. 015001. DOI:10.1088/1612-202X/ab4fe3
214. Ribot F., Toledano P., Sanchez C. X-Ray and Spectroscopic Investigations of the Structure of Yttrium Acetate Tetrahydrate // *Inorg. Chim. Acta.*, 1991. Vol. 185, № 2. P. 239-245. DOI:10.1016/S0020-1693(00)85449-3
215. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 2: Химия металлов; пер. с румын. канд. хим. наук Д. Г. Батыра и канд. техн. наук Х. Ш. Харитона. 1972. 871 с.
216. Melnikov P. et al. Thermogravimetric Study of the Scandium Nitrate Hexahydrate Thermolysis and Computer Modeling of Intermediate Oxynitrates // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015. Vol. 119. P. 1073–1079. DOI:10.1007/s10973-014-4272-7
217. Huang M., Lv S., Zhou C. Thermal Decomposition Kinetics of Glycine in Nitrogen Atmosphere // *Thermochim. Acta.* 2013. Vol. 552. P. 60–64. DOI:10.1016/j.tca.2012.11.006

218. Яблоков В.А. и др. Исследование термической стабильности глицина, аланина и серина // Журнал общей химии. 2009. Т. 79, № 8. С. 1344–1346.
219. Balabanov S.S. et al. Fabrication and Characterizations of Erbium Oxide Based Optical Ceramics // Opt. Mater., 2020. Vol. 101. P. 109732. DOI:10.1016/j.optmat.2020.109732
220. Chaika M., Balabanov S., Permin D. Optical Spectra and Gain Properties of Er_{3+} : Lu_2O_3 Ceramics for Eye-Safe 1.5- μm Lasers // Opt. Mater., 2021. Vol. 112. P. 110785. DOI:10.1016/j.optmat.2020.110785
221. Madelung O., Rössler U., Schulz M. Magnesium Oxide (MgO) Crystal Structure, Lattice Parameters, Thermal Expansion // The Landolt-Börnstein Database, 2017. Vol. 44H. P. 19–21. – Режим доступа: URL: <http://www.springermaterials.com> (дата обращения: 08.08.2025). DOI:10.1007/978-3-662-53620-9_6
222. Zhuze V.P. et al. Thermal Diffusivities of Y_2O_3 , Er_2O_3 , La_2O_3 and Sm_2O_3 Single Crystals // Inorg. Mater., 1968. Vol. 4. P. 1304–1307.
223. Hájek B., Brožek V., Duvigneaud P.H. Dilatation Thermique Des Produits d'oxydation Du Scandium // J. Less-Common Met., 1973. Vol. 33, № 3. P. 385–386. DOI:10.1016/0022-5088(73)90191-4.
224. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised Values of Effective Ionic Radii // Struct. Sci., 1970. Vol. 26, № 7. P. 1046–1048. DOI:10.1107/S0567740870003576
225. Balabanov S.S. et al. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of $(\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ Nanopowders for Magneto-Optical Ceramics // Heliyon. 2019. Vol. 5, № 4. P. e01519. DOI:10.1016/j.heliyon.2019.e01519
226. Veljovic D. et al. Two-Step Microwave Sintering—A Promising Technique for the Processing of Nanostructured Bioceramics // Mater. Lett., 2013. Vol. 93. P. 251–253. DOI:10.1016/j.matlet.2012.11.095
227. Пермин Д.А. и др. Получение оптической керамики на основе высокодисперсных порошков оксида скандия // Оптический журнал. 2018. Т. 85, № 1. С. 71–75. DOI:10.17586/1023-5086-2018-85-01-71-75
228. Ahmadi B. et al. Mechanical and Optical Properties of Spark Plasma Sintered Transparent Y_2O_3 Ceramics // Ceram. Int., 2016. Vol. 42, № 15. P. 17081–17088. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.07.218
229. Tani T. et al. Grain Size Dependences of Vickers Microhardness and Fracture Toughness in Al_2O_3 and Y_2O_3 Ceramics // Ceram. Int., 1986. Vol. 12, № 1. P. 33–37. DOI:10.1016/S0272-8842(86)80007-4
230. An L., Ito A., Goto T. Transparent Yttria Produced by Spark Plasma Sintering at Moderate Temperature and Pressure Profiles // J. Eur. Ceram. Soc., 2012. Vol. 32, № 5. P. 1035–1040. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.023
231. Nishida T. et al. MgO and MgO-SiC Whisker Composite Ceramics Prepared by Hot-Forge Processing // J. Mater. Sci. Soc. Jpn., 1989. Vol. 38. P. 1241–1246. DOI:10.2472/jsms.38.1241
232. Ehre D., Chaim R. Abnormal Hall–Petch Behavior in Nanocrystalline MgO Ceramic // J. Mater. Sci., 2008. Vol. 43, № 18. P. 6139–6143. DOI:10.1007/s10853-008-2936-z

233. Balabanov S. et al. Thermal Conductivity of Yttria-Gadolinia Solid Solution Optical Ceramics in the Temperature Range 50–300 K // *Inorganics*, 2022. Vol. 10, № 6. P. 78. DOI:10.3390/inorganics10060078
234. Van de Hulst H.C. *Light Scattering by Small Particles* // Courier Corporation. Chelmsford, MA, 1981. 470 p.
235. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008. 530 p.
236. Gild J. et al. Temperature Dependence of Carbon Contamination in Spark Plasma Sintered Y_2O_3 // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2024. Vol. 44, № 6. P. 4255-4259. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.100
237. McColm I.J. *Applied Load, Environment, and Time as External Determinants of Ceramic Hardness* // Boston, MA: Springer US, 1990. 530 p. P. 119-143.
238. Balabanov S.S., Belyaev A.V., Popov P.A. Heat Conduction of Ceramic Materials Based on MgAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 // *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 2020. Vol. 93, № 3. P. 719-724. DOI:10.1007/s10891-020-02171-y
239. Mogilevskii B. M. et al. Thermal Conductivity of Fluorides of Alkali Earth Metals // *J. Eng. Phys.*, 1976. Vol. 30, № 2. P. 210-214. DOI:10.1007/BF00859754
240. Xin M. et al. Lu_2O_3 -MgO Nano-Powder: Synthesis and Fabrication of Composite Infrared Transparent Ceramics // *J. Inorg. Mater.*, 2021. Vol. 36, № 12. P. 1263-1269. DOI:10.15541/JIM20210149
241. Mu H. et al. Sol-Gel Combustion Synthesis of Sc_2O_3 -MgO Nano Powders Using Mixed Fuels of Citric Acid and Glycine for Producing Mid-Infrared Transparent Nanocomposite Ceramics // *Mater. Chem. Phys.*, 2025. Vol. 333. P. 130406. DOI:10.1016/j.matchemphys.2025.130406
242. Uvarova A. et al. Stimulated-Emission Cross-Sections of Trivalent Erbium Ions in the Cubic Sesquioxides Y_2O_3 , Lu_2O_3 , and Sc_2O_3 // *Opt. Mater. Express*, 2023. Vol. 13, № 5. P. 1385-1400. DOI:10.1364/ASSL.2022.JTu6A.4
243. Rosenblatt G. H. et al. Luminescence of F and F^+ Centers in Magnesium Oxide // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1989. Vol. 39, № 14. P. 10309. DOI:10.1103/PhysRevB.39.10309
244. Chen Y., Kolopus J.L., Sibley W.A. Luminescence of the F^+ Center in MgO // *Physical Review*, 1969. Vol. 186, № 3. P. 865. DOI:10.1103/PhysRev.186.865
245. Wang L. et al. Fabrication and Upconversion Luminescence of Novel Transparent Er_2O_3 Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020. Vol. 40, № 4. P. 1767-1772. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.048
246. Uehara H. et al. Optimization of Laser Emission at 2.8 μm by Er: Lu_2O_3 Ceramics // *Opt. Express*, 2018. Vol. 26, № 3. P. 3497-3507. DOI:10.1364/OE.26.003497
247. Abrashev M.V., Todorov N.D., Geshev J. Raman Spectra of R_2O_3 (R—Rare Earth) Sesquioxides With C-Type Bixbyite Crystal Structure: A Comparative Study // *J. Appl. Phys.*, 2014. Vol. 116, № 10. P. 103508. DOI:10.1063/1.4894775
248. Todorov N.D. et al. Raman Spectroscopy and Lattice Dynamical Calculations of Sc_2O_3 Single Crystals // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2013. Vol. 87, № 10. P. 104301. DOI:10.1103/PhysRevB.87.104301

249. Normani S. et al. Mid-Infrared Emission Properties of Erbium-Doped Fluorite-Type Crystals // *Opt. Mater. Express*, 2023. Vol. 13, № 7. P. 1836-1851. DOI:10.1364/OME.482402
250. Ishikawa K., Fujima N., Komura H. First-Order Raman Scattering in MgO Microcrystals // *J. Appl. Phys.*, 1985. Vol. 57, № 3. P. 973-975. DOI:10.1063/1.334701
251. Balabanov S. et al. Mid-Infrared Laser Operation of $(\text{Er}_{0.07}\text{La}_{0.10}\text{Y}_{0.83})_2\text{O}_3$ Sesquioxide Ceramic // *Laser Phys. Lett.*, 2023. Vol. 20, № 4. P. 045801. DOI:10.1088/1612-202X/acbce4
252. Antipov O. L. et al. Optical properties and efficient laser oscillation at 2066 nm of novel Tm: Lu_2O_3 ceramics // *Opt. Mater. Express*, 2012. Vol. 2, № 2. P. 183-189. DOI:10.1364/OME.2.000183
253. Balabanov S. et al. Hot pressing of Ho_2O_3 and Dy_2O_3 based magneto-optical ceramics // *Opt. Mater.*, 2022. Vol. 13. P. 100125. DOI:10.1016/j.omx.2021.100125
254. 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
255. Kruk A., Trubitsyn M. Optical and magneto-optical properties of MgO transparent ceramics // *Acta Phys. Pol., A*, 2020. Vol. 138. P. 57. DOI:10.12693/APhysPolA.138.557
256. Mironov E.A. et al. ZnSe-based Faraday isolator for high-power mid-IR lasers // *Laser Phys. Lett.*, 2020. Vol. 17, № 12. P. 125801. DOI:10.1088/1612-202X/abc072
257. Snetkov I., Yakovlev A. Faraday isolator based on crystalline silicon for 2- μm laser radiation // *Opt. Lett.*, 2022. Vol. 47, № 7. P. 1895-1898. DOI:10.1364/OL.452218
258. Shepilov M.P. Asymmetry parameter for anomalous scattering of light in nanostructured glasses // *Opt. Lett.*, 2017. Vol. 42, № 21. P. 4513-4516. DOI:10.1364/OL.42.004513
259. Shepilov M.P., Dymshits O.S., Zhilin A.A. Light scattering in glass-ceramics: revision of the concept // *J. Opt. Soc. Am. B*, 2018. Vol. 35, № 7. P. 1717-1724. DOI:10.1364/JOSAB.35.001717

Приложение 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2838172**Способ изготовления люминофора для визуализаторов
мощного ИК-излучения**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского" (ННГУ)
(RU)*

Авторы: *Пермин Дмитрий Алексеевич (RU), Назмутдинов Марсель
Дамирович (RU), Болдин Максим Сергеевич (RU), Курашкин
Сергей Владимирович (RU), Снетков Илья Львович (RU)*

Заявка № **2023133540**Приоритет изобретения **17 декабря 2023 г.**Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретенийРоссийской Федерации **11 апреля 2025 г.**Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **17 декабря 2043 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов