

На правах рукописи

Евстропов Тимофей Олегович



Синтез и исследование свойств нанопорошков и оптических керамических материалов на основе оксидов иттрия и гадолиния

1.4.1 Неорганическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Нижний Новгород

2026 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН.

Научный **Пермин Дмитрий Алексеевич**

руководитель: кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией Высочистых оптических материалов Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых, доцент кафедры неорганической химии Химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные **Рябочкина Полина Анатольевна**

оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой фотоники Института наукоёмких технологий и новых материалов ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

Акопджанян Тигран Гагикович

кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории Макрокинематики процессов СВЧ в реакторах ФГБУН Институт структурной макрокинематики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН

Ведущая ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический организация университет им. Д.И. Менделеева»

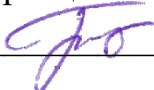
Защита состоится «02» июня 2026 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 в ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского" по адресу 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23 корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1624> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,

д.х.н. доцент _____



Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Развитие лазерной техники во многом ограничивается имеющейся элементной базой активных сред. Керамическая технология позволяет создавать оптические материалы, которые практически невозможно получить растворными или расплавленными методами, сохраняя при этом достоинства стёкол (большая апертура) и монокристаллов (высокие теплопроводность, химическая и механическая стойкость). Это определило прогресс в разработке лазеров с уникальными характеристиками – высокой импульсной и средней мощностью, компактностью, сверхкороткими импульсами и прочее [1].

Керамики оксидов редкоземельных элементов и их твердых растворов представляют собой класс материалов, пригодных для изготовления прозрачных высокотемпературных окон, элементов ИК-оптики и активных лазерных сред, за счёт высоких значений коэффициента теплопроводности, микротвердости, химической стойкости, широкого окна прозрачности и возможности управления свойствами путём варьирования макросостава [2]. Среди данных материалов, оксид гадолиния обладает наименьшим значением максимальной энергии фононов $E_p = 569 \text{ см}^{-1}$, что делает его перспективной матрицей для твердотельных лазеров за счёт снижения вероятности безызлучательной релаксации активных ионов. Наличие фазового перехода С→В при 1260 °С ограничивает возможность получения прозрачной керамики Gd_2O_3 . На данный момент сообщается о двух работах, в которых получена прозрачная керамика индивидуального Gd_2O_3 [3,4], однако качество керамики остаётся недостаточно высоким. Решением данной проблемы может стать использование твердых растворов $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, в которых оксид иттрия стабилизирует кубическую решётку при высоких температурах и даёт возможность проводить спекание керамики методами горячего прессования или вакуумного спекания.

Для спекания прозрачной керамики оксидов РЗЭ требуется использование субмикронных порошков особой чистоты. Перспективным представляется их получение методами пиролиза аэрозолей в пламени (FSP) и пиролиза аэрозоля в реакторе с горячей стенкой (SP), обеспечивающих получение порошков с управляемой морфологией и гранулометрическим составом в непрерывном режиме.

В открытых источниках существует только одна работа по получению керамики оксидов РЗЭ (Lu_2O_3) из FSP порошков [5], однако сделать вывод о влиянии условий синтеза порошка на его свойства и качестве полученной

керамики из имеющихся сведений невозможно. Сведений о применении метода SP для синтеза порошков и последующего спекания прозрачной керамики оксидов РЗЭ в литературе не обнаружено.

Цель работы

Разработка научных основ технологии синтеза высокодисперсных порошков смешанных оксидов иттрия и гадолиния методом пиролиза аэрозолей, консолидация их в плотные прозрачные керамики, а также исследование теплофизических и люминесцентных свойств полученных материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать аппаратное оформление метода пиролиза аэрозолей в пламени и в реакторе с горячей стенкой для синтеза порошков оксидов редкоземельных элементов;

2. Установить влияние технологических параметров пиролиза аэрозолей (способ организации горячей зоны, время нахождения частиц в горячей зоне, тип прекурсора) на морфологию, гранулометрический состав и фазовую структуру порошков оксидов иттрия, гадолиния и твёрдых растворов на их основе;

3. Определить адиабатическую температуру и термодинамически обусловленный состав продуктов реакций горения наиболее перспективных прекурсоров оксидов иттрия и гадолиния, установить особенности их термолиза, оценить влияние условий проведения синтеза на морфологию, гранулометрический, фазовый и примесный состава порошков оксидов иттрия, гадолиния и твердых растворов на их основе, синтезированных методами пиролиза аэрозолей;

4. Получить ряд керамик смешанных оксидов $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$ ($x = 0 - 1$), исследовать концентрационные зависимости фазового состава, энергии фононов, теплопроводности и спектральных свойств, и определить наиболее перспективный состав керамики для получения образцов оптического качества;

5. Разработать методику консолидации прозрачной керамики выбранного состава методом горячего прессования, определить влияние параметров спекания (природы и состава прекурсора, спекающей добавки LiF, температуры изотермической выдержки, времени приложения давления и постобработки) на оптическое качество керамического материала.

Научная новизна

Проведен термодинамический расчёт адиабатической температуры и состава продуктов горения смесей нитрат иттрия/гадолиния – глицин и нитрат иттрия/гадолиния – карбамид. Показано, что внесение стороннего горючего (пропана) нивелирует влияние состава прекурсора на адиабатическую температуру процесса.

Установлено влияние условий пиролиза аэрозолей на морфологию и гранулометрический состав порошков оксидов иттрия, гадолиния и твердых растворов на их основе, показана возможность получения древовидных, сферических, раковинобразных и плотных частиц $(Y, Gd)_2O_3$ с управляемыми размерами в диапазоне 400-1400 нм.

Впервые проведено исследование концентрационной зависимости теплопроводности керамик твердых растворов состава $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$ ($x = 0-1$). Уточнено значение теплопроводности керамики Gd_2O_3 в сравнении с известными литературными данными.

Впервые проведено измерение спектров комбинационного рассеяния оксидов иттрия и гадолиния, легированных ионами тулия. Максимальная энергия фононов в ряду индивидуальных и смешанных оксидов Sc-Lu-Y-Gd линейно зависит от среднего ионного радиуса РЗЭ, составы $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ характеризуются минимальными значениями E_p 582 и 570 cm^{-1} соответственно.

Впервые исследованы люминесцентные свойства ионов тулия в керамиках на основе оксида гадолиния. Определены времена жизни люминесценции и сечения поглощения для перехода $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ и вынужденного излучения для перехода $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ионов тулия в керамиках $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$.

Впервые методом горячего прессования получена прозрачная керамика $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ с пропусканием 76% в видимом и 80% в ИК-диапазонах длин волн.

Практическая ценность работы

Результаты исследования могут быть использованы для разработки промышленной технологии получения субмикронных порошков и оптической керамики на основе оксидов иттрия и гадолиния;

Разработана методика синтеза нанопорошков оксидов иттрия и гадолиния и их смешанных растворов методами пиролиза аэрозолей в пламени и пиролиза аэрозолей в реакторе с горячей стенкой;

Разработана методика спекания прозрачной керамики на основе оксидов иттрия и гадолиния методом горячего прессования, установлено влияние технологических параметров процесса горячего прессования (температура спекания, тип прекурсора и его состав, влияние спекающей добавки LiF) на пропускание керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$.

Полученные данные по теплопроводности керамик смешанных оксидов иттрия и гадолиния, в том числе легированных ионами тулия, могут быть использованы в качестве справочных данных при проектировании и изготовлении оптических и лазерных элементов;

Полученные данные о времени жизни и спектрах люминесценции ионов тулия в керамиках состава $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$, $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$ могут быть использованы для разработки и моделирования твердотельных лазерных элементов для создания компактных и мощных лазеров ближнего ИК-диапазона.

На защиту выносятся:

Аппаратурное оформление и методика синтеза субмикронных порошков оксидов иттрия, гадолиния и смешанных растворов на их основе пиролизом аэрозолей в пламени и в реакторе с горячей стенкой;

Результаты термодинамического расчёта адиабатической температуры реакции горения смесей Y/Gd(NO₃)₃-глицин и Y/Gd(NO₃)₃-карбамид в приближении адиабатичности реакционной системы, учёта атмосферного кислорода и в присутствии пропан-воздушного пламени;

Влияние параметров процесса пиролиза аэрозолей на морфологические свойства и гранулометрический состав порошков оксидов иттрия, гадолиния и смешанных оксидов на их основе;

Влияние макросостава смешанных оксидов $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97(1-x)}\text{Gd}_{0,97x})_2\text{O}_3$ ($x = 0-1$) на их структурные, теплофизические и люминесцентные свойства;

Методика спекания прозрачной керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ и влияние параметров горячего прессования с использованием спекающей добавки LiF.

Степень достоверности и апробация работы

Основные результаты работы докладывались на XXV и XXVII Всероссийской конференции молодых учёных химиков (с международным участием) (2022, 2024 г. Нижний Новгород), XVII и XVIII Всероссийской конференции «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение» (2022, 2025 г. Нижний Новгород), XXX Международной конференции

студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2023 г. Москва), на конференции «VIII Российский день редких земель» (2024 г. Нижний Новгород), семинаре по химии высокочистых веществ (2022 г., 2023 г., 2024 г., Нижний Новгород), Optica advanced protonics congress (2022 г., Барселона, Испания), Optica laser congress and exhibition (2023 г., Вашингтон, США).

Личный вклад

Заключается в постановке и разработке задач исследований, анализе литературы, разработке установок пиролиза, проведение основного объёма теоретических и экспериментальных исследований, анализе и обобщении полученных результатов.

Публикации

По материалам научно-квалификационной работы опубликовано 3 статьи, 1 статья принята к публикации в журналах, индексируемых базами данных РИНЦ, Web of Science и Scopus и 10 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Структура и объём научно-квалификационной работы

Квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, выводов и списка литературы (176 наименований). Работа изложена на 176 страницах машинописного текста, содержит 57 рисунков, 15 таблиц и 2 приложения.

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1 «Неорганическая химия».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе проведён аналитический обзор литературных данных по получению керамик на основе оксида гадолиния, способов синтеза нанодисперсных порошков для получения прозрачной керамики оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и методов их консолидации. Показано, что пиролиз аэрозолей является перспективным методом синтеза порошков для спекания прозрачной керамики, при этом их морфология и гранулометрический состав зависят от типа и концентрации прекурсора, а также условий проведения синтеза.

Во второй главе приведено описание используемых материалов и реактивов, схем установок реакторов пиролиза аэрозолей, экспериментальных методик синтеза порошков и спекания керамики, а также методов исследования порошков и керамики.

В качестве прекурсора в процессе пиролиза аэрозолей использовали растворы нитратов РЗЭ в воде, растворы нитратов РЗЭ с добавками глицина или карбамида, раствор нитрата и ацетата РЗЭ в воде, раствор нитрата иттрия в изопропиловом спирте, раствор ацетилацетона иттрия в бутиловом спирте. Концентрация ионов РЗЭ $C(\text{REE}^{3+}) = 0,1-0,88$ моль/л, концентрация глицина $C(\text{Gly})$ и карбамида $C(\text{Urea})$ от 0,1 до 4 моль/л.

Установка пиролиза аэрозоля в пламени (FSP) включала в себя блок подготовки газов (пропана и сжатого воздуха), блок генерации аэрозоля, смеситель, реакционную камеру и электрофильтр, для улавливания синтезированных порошков. Аэрозоль распыливали при помощи форсунки со шприцевым насосом, форсунки в безнапорном режиме, ультразвукового распылителя и пневматического небулайзера.

Установка пиролиза аэрозоля в реакторе с горячей стенкой (SP) состояла из блока подготовки сжатого воздуха, ультразвукового распылителя, трубчатой печи (температура 600 °С) и полипропиленового фильтра.

Полученные порошки отжигали при температурах 600-1000 °С в муфельной печи, часть материала подвергали деагломерации в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта в размольной гарнитуре из Si_3N_4 или ZrO_2 . Спекаящую добавку LiF вводили в количестве 1 вес.% к массе порошка при деагломерации.

В главах 3, 5-7 использовали порошки оксидов иттрия, гадолиния и их твердых растворов, в том числе легированные ионами тулия, полученные методами SP и FSP. В главе 6 для исследования фазовых, теплофизических и спектроскопических свойств керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$, $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$, были получены из порошков, синтезированных методом глицин-нитратного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Спекание керамик производили методом горячего прессования в вакууме при одноосном давлении 16-50 МПа, остаточном давлении в камере <10 Па, температуре спекания до 1600 °С, в графитовой оснастке на установке, разработанной в лаборатории ВОМ ИХВВ РАН.

Оценку среднего размера капель и среднего размера частиц, синтезируемых в методах SP и FSP при использовании ультразвукового распыливания, производили по уравнениям (1) и (2).

$$d_L = \left(\frac{\pi \cdot \sigma}{\rho_L \cdot f^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

где d_L – средний размер капель аэрозоля, м; σ – поверхностное натяжение раствора, Н/м; ρ_L – плотность раствора, кг/м³; f – частота генератора, Гц.

$$d_p = \frac{d_L}{10} * \left(\frac{c_{sm} * M_0}{2 * \rho} \right)^{1/3} \quad (2)$$

где C_{sm} – концентрация ионов PZr^{3+} , моль/л; M_0 – молярная масса оксида, г/моль; M_s – молярная масса соли, г/моль; ρ – плотность оксида, кг/м³.

Исследование процесса термолиза прекурсоров проводили методом сканирующей дифференциальной калориметрии. Для расчёта адиабатической температуры и термодинамически предсказанного состава газообразных продуктов реакций горения прекурсоров использовали пакет программ ИВТАНТЕРМО 3.0. Полученные порошки были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), диффрактометрии (РФА), динамического рассеяния света (DLS), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Исследование процесса спекания керамик и их свойств проводили методами дилатометрии, гидростатического взвешивания, абсолютного стационарного продольного теплового потока для исследования теплопроводности, СЭМ, РФА, УФ-, видимой и ИК- и люминесцентной спектроскопии.

В третьей главе рассматривается влияние способа генерации аэрозоля, типа прекурсора и способа организации горячей зоны на свойства получаемых порошков.

По результатам исследования морфологии и гранулометрического состава **оптимальным методом генерации аэрозоля** с точки зрения синтеза субмикронных изометрических частиц является ультразвуковое распыливание.

На рис. 1 приведено СЭМ-изображение и распределение частиц по размерам порошка Y_2O_3 , полученного с применением ультразвукового распылителя Альбедро ИН-7 **методом FSP** из водного раствора нитрата иттрия в воде $C(Y^{3+}) = 0,88$ моль/л. Частицы имеют размер 500-2500 нм с максимумом распределения 1200-1400 нм, при этом течение аэрозоля происходит в ламинарном режиме при низкой линейной скорости (<1 м/с), что уменьшает вероятность коалесценции капель и увеличения размеров частиц.

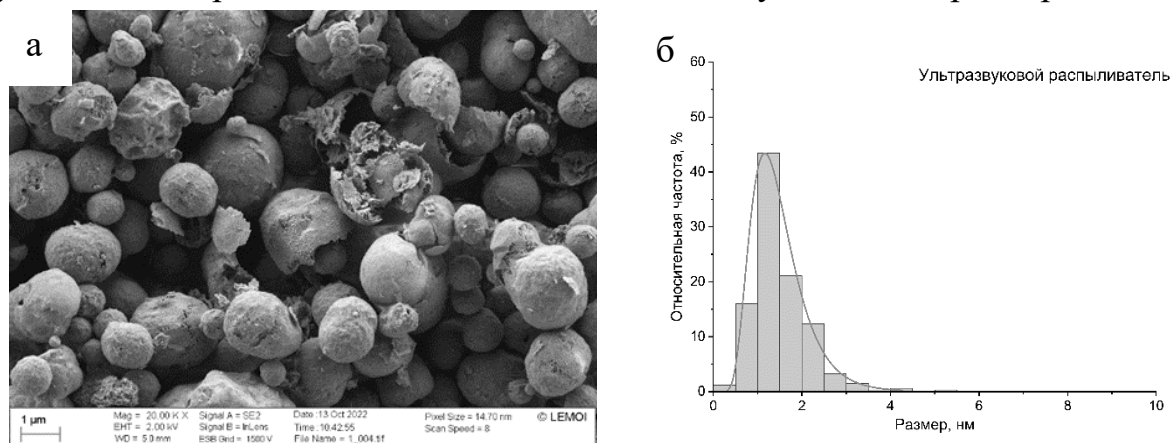


Рисунок 1 – а) СЭМ изображение и б) распределение частиц Y_2O_3 по размерам, полученных методом FSP с использованием ультразвукового распылителя

Стоит отметить, что особенностью данного метода распыливания является ограниченная возможность образования аэрозолей из растворов с низким поверхностным натяжением (на основе органических растворителей).

Следующим рассмотренным параметром, оказывающим влияние на морфологию синтезируемых частиц, являлся **тип прекурсора**. Методом FSP были получены частицы Y_2O_3 из различных прекурсоров с распыливанием при помощи форсунки со шприцевым насосом, ввиду её универсальности к природе прекурсора.

В результате частицы, полученные из нитратных, ацетатонитратных и ацетилацетонатных растворов имеют неправильную форму и широкий разброс по размерам, из глицин-нитратных прекурсоров, имеют «древовидную» форму (см. рис. 2.а), а из растворов нитратов в изопропиловом

спирте (Y-ИПС) и карбамидного раствора (Y-Urea) округлые (см. рис. 2.б). Именно такая форма частиц при прессовании позволяет достичь высокой однородности компакта, что важно при получении керамик с минимальной остаточной пористостью.

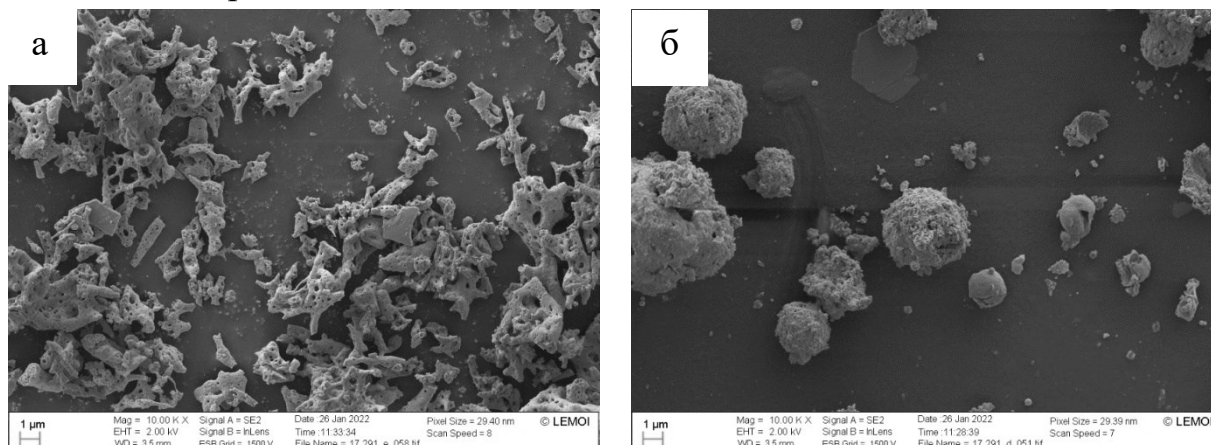


Рисунок 2 – СЭМ изображения порошков Y_2O_3 , полученных из прекурсоров а) $Y(NO_3)_3$ -Глицин- H_2O , б) $Y(NO_3)_3$ -Карбамид- H_2O

Преимуществами прекурсора Y-Urea, в сравнении с Y-ИПС, являются возможность его использования с ультразвуковым распылителем, низкая стоимость карбамида и его высокая чистота по неорганическим примесям, обусловленная газофазным способом его производства.

Далее был рассмотрен вопрос влияния **способа организации горячей зоны** на свойства синтезируемых порошков. Замена пламени (FSP) на реактор с горячей стенкой (SP), приводит к уменьшению температуры синтеза, а следовательно к более контролируемому удалению растворителя и мягким условиям пиролиза, что позволяет получать частицы с более регулярной морфологией.

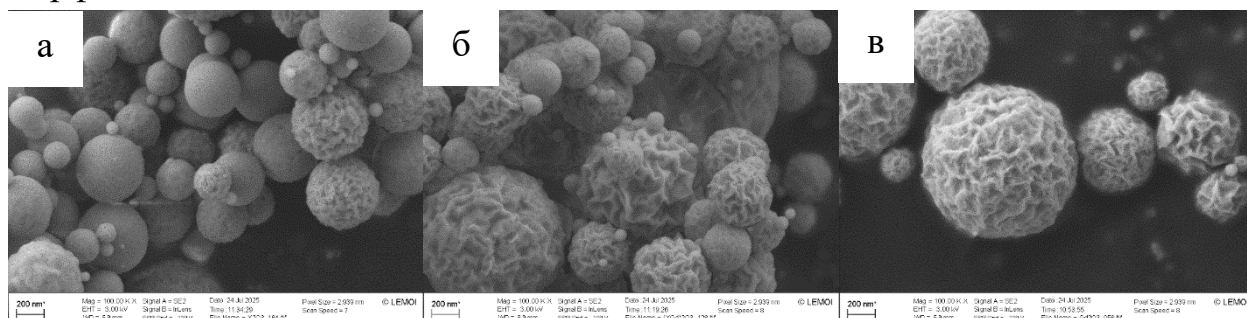


Рисунок 3 – СЭМ изображения порошков, полученных методом SP, а) Y_2O_3 , б) $(Y_{0,5}Gd_{0,5})_2O_3$, в) Gd_2O_3

Методом SP были получены порошки Y_2O_3 , $(Y_{0,5}Gd_{0,5})_2O_3$ и Gd_2O_3 из карбамидного прекурсора $C(REE^{3+}) = 0,1$ моль/л, $C(Urea) = 0,25$ моль/л при температуре реактора $600\text{ }^\circ\text{C}$. Морфология синтезируемых частиц (см. рис. 3) не зависит от химического состава получаемых порошков, что связано с

близостью химических свойств нитратов и оксидов иттрия и гадолиния, что подтверждает универсальность данного подхода для синтеза порошков оксидов РЗЭ.

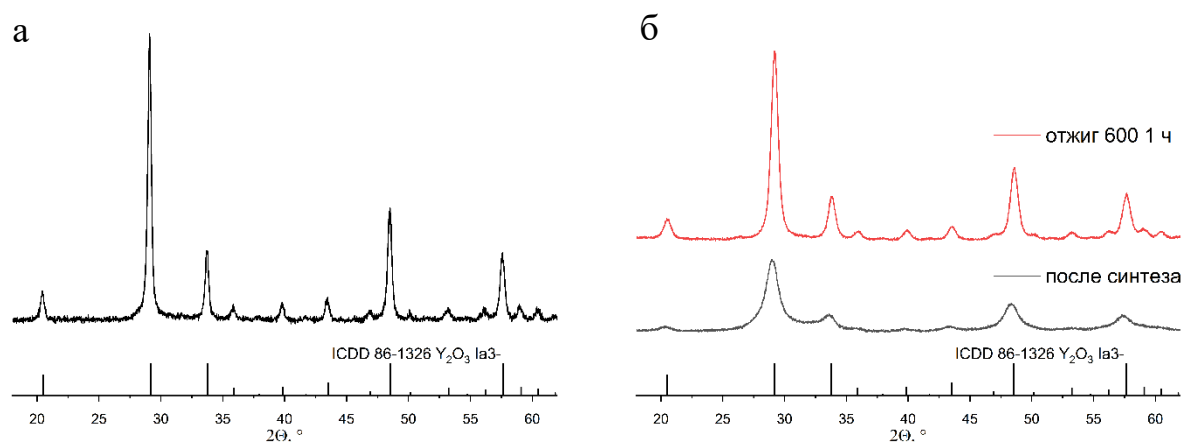


Рисунок 4 – Рентгенограмма порошка Y_2O_3 , синтезированного методом а) FSP, б) SP после синтеза и после отжига $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа

Стоит отметить, что способ организации горячей зоны оказывает влияние на фазовый состав получаемых порошков. Частицы Y_2O_3 , полученные из карбамидного прекурсора методом FSP, характеризуются пространственной группой Ia3- (см. рис. 4.а), размер области когерентного рассеяния (ОКР) составляет 23,1 нм. В результате SP были получены аморфизированные порошки (см. рис. 4.б на примере Y_2O_3). Прокаливание при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию кубической фазы Ia3-. Размер ОКР полученных порошков после отжига составляет 12,7, 12,8 и 14,1 нм для Y_2O_3 , $(Y_{0,5}Gd_{0,5})_2O_3$ и Gd_2O_3 , соответственно.

Четвертая глава посвящена исследованию химических превращений прекурсоров в процессе их термолиза.

Для анализа были выбраны прекурсоры нитрат РЗЭ-карбамид, как наиболее перспективный для получения порошков, и нитрат РЗЭ-глицин, для проведения сравнительных исследований. Процесс термолиза был исследован методом дифференциальной сканирующей калориметрии (см. рис. 5) со скоростью нагрева $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Экзотермический эффект, связанный с реакцией горения, для систем $Y(NO_3)_3$ -глицин и $Y(NO_3)_3$ -карбамид находится при 259 и $321\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. В обоих случаях реакция горения начинается при температурах, где возможно отщепление нитратных групп из нитрата иттрия (в диапазоне $220 - 260\text{ }^\circ\text{C}$).

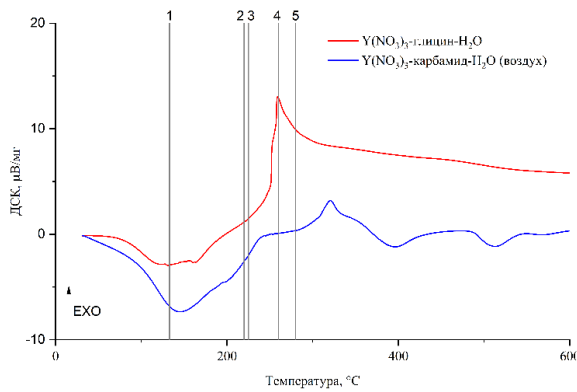


Рисунок 5 – ДСК кривая разложения $Y(NO_3)_3$ -карбамид и $Y(NO_3)_3$ -глицин, температура: 1 – начала разложения карбамида 133 °С; 2 – начала разложения глицина 220 °С; 3 – завершения первой стадии разложения карбамида 225 °С; 4 – отщепления NO_2 от нитрата иттрия 260 °С; 5 – начала второй стадии разложения карбамида 280 °С

высоких температурах и обладает меньшим экзотермическим эффектом.

Для определения влияния состава прекурсора на параметры реакции термолита были определены **адиабатические температуры** реакций горения прекурсоров ($T_{ад}$, К) и **состав газообразных продуктов реакции** (на рис. 6 приведена данные по содержанию CO).

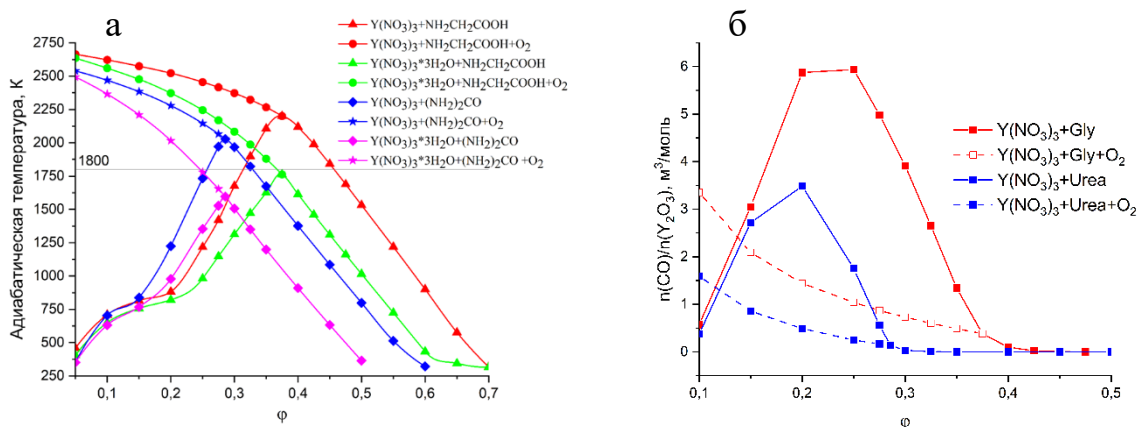


Рисунок 6 – а) Зависимость $T_{ад}$ от ϕ (мольная доля нитрата РЗЭ в смеси): $Y(NO_3)_3 - (NH_2)_2CO$ и $Y(NO_3)_3 - NH_2CH_2COOH$ б) зависимость соотношения $n(CO)/n(Y_2O_3)$ от ϕ

На основании термодинамических расчётов для смесей $Y/Gd(NO_3)_3$ -глицин и $Y/Gd(NO_3)_3$ -карбамид $T_{ад}$ достигают 2200 и 2028 К, соответственно, и уменьшаются при удалении от стехиометрии и учёте остаточной воды. В области избытка восстановителя в ходе реакций горения образуется CO ,

Термолиз глицина сопровождается выделением большого количества газообразных соединений, в том числе NH_3 , который реагирует с продуктами разложения нитрата иттрия. В случае карбамида, первая стадия его разложения заканчивается раньше термолита нитрата иттрия, а вторая начинается при 280 °С со значительно меньшим количеством выделяющегося NH_3 (основная часть NH_3 выделяется уже на первой стадии термолита). Поэтому, реакция горения прекурсора нитрат иттрия-карбамид инициируется при более

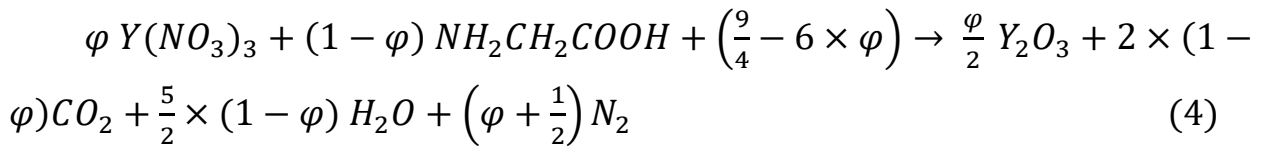
который по реакции (3) может способствовать загрязнению порошков углеродом:



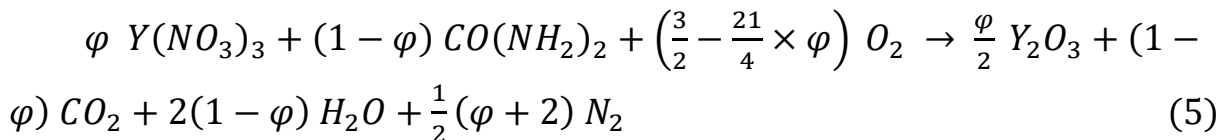
Количество образующегося СО при использовании карбамидного прекурсора меньше в 1,7-3 раз, в сравнении с глицинатным, что уменьшает вероятность загрязнения порошков углеродом. При условии участия кислорода в ходе реакций пиролиза, адиабатические температуры увеличиваются, а содержание СО закономерно уменьшается.

В условиях FSP процесса адиабатическая температура горения прекурсора составляет около 2035 К, практически не зависит от соотношения $C(REE^{3+})/C(Urea/Gly)$ и определяется температурой пропан-воздушного пламени.

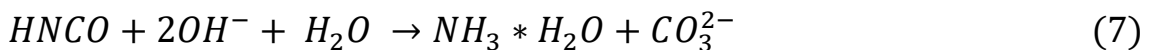
На основании литературных данных, ДСК-анализа, термодинамических расчётов и морфологии синтезируемых частиц можно утверждать, что горение смесей $REE(NO_3)_3$ -глицин протекает по обобщенной реакции:



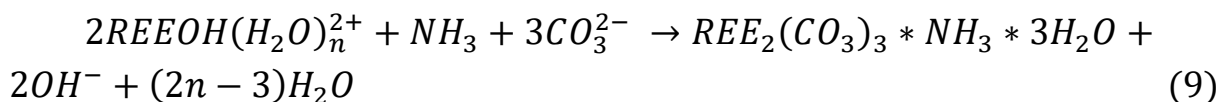
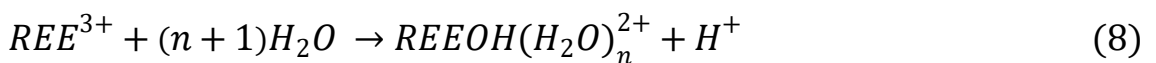
Для прекурсоров $REE(NO_3)_3$ -карбамид механизм реакции будет зависеть от скорости нагрева. При быстром нагреве, в ходе FSP, реализуется окислительно-восстановительная реакция горения, сходная с глицинатным прекурсором:



При медленном нагреве, реализующемся в SP, происходит гидролиз карбамида в растворе по реакциям:



Выделяющийся аммиак приводит к повышению pH и осаждению твердой фазы:



Такой механизм образования оксида РЗЭ сближает метод SP с методом гомогенного осаждения.

Таким образом, наиболее перспективными прекурсорами для методов SP и FSP представляются водные растворы $\text{REE}(\text{NO}_3)_3$ -карбамид. Различие условий проведения синтеза в методах SP и FSP приводит к изменению механизма протекания реакций горения прекурсоров, что позволит управлять морфологией и гранулометрическим составом синтезируемых порошков.

В главе 5 рассмотрено влияние параметров процесса получения порошков оксидов РЗЭ методами пиролиза аэрозолей (FSP – Y_2O_3 , SP – $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$) из прекурсоров нитрат РЗЭ-карбамид на их свойства.

На рис. 7 приведена зависимость размеров частиц оксидов РЗЭ от **концентрации прекурсора**, полученных методами FSP и SP, рассчитанных по СЭМ изображениям. Линиями приведены расчётные размеры частиц по уравнениям (1) и (2). В методе FSP при концентрациях $C(\text{REE}^{3+}) = 0,2-0,81$ моль/л наблюдается образование пористых частиц с диаметром 950-1480 нм. Уменьшение концентрации $C(\text{REE}^{3+})$ менее 0,1 моль/л приводит к уменьшению размеров частиц до 450 нм и изменению морфологии: наблюдается разрушение сфер и образование вторичных частиц размерами менее 100 нм, представляющих агломераты кристаллитов. Образование пор и разрушение частиц связано с выделяющимися газообразными продуктами синтеза.

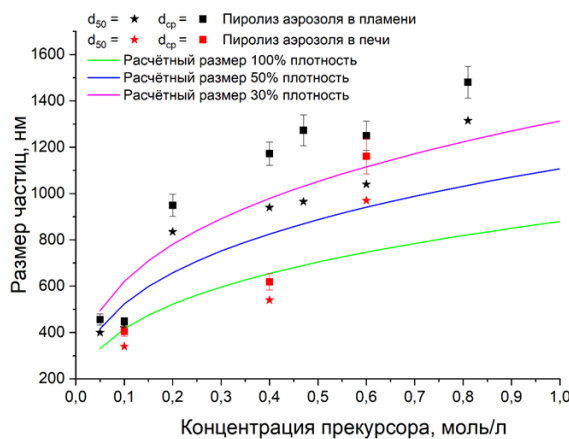


Рисунок 7 – Зависимость размеров частиц порошков оксидов РЗЭ от концентрации прекурсора при соотношении $C(\text{REE}^{3+}) = C(\text{Urea})$

В методе SP при концентрации $C(\text{REE}^{3+})$ менее 0,4 моль/л формируются плотные округлые частицы, с размерами 400-620 нм. Различие в морфологии частиц связано с изменением механизма разложения прекурсора: при горении прекурсора (FSP) происходит «надувание» частиц выделяющимися газами, а при медленном удалении растворителя и осаждении промежуточных продуктов (SP) – перераспределение

вещества в капле и образование плотных частиц.

Изменять морфологию и гранулометрический состав получаемых частиц также можно путём варьирования соотношения **окислитель/восстановитель** $C(REE^{3+})/C(Urea)$.

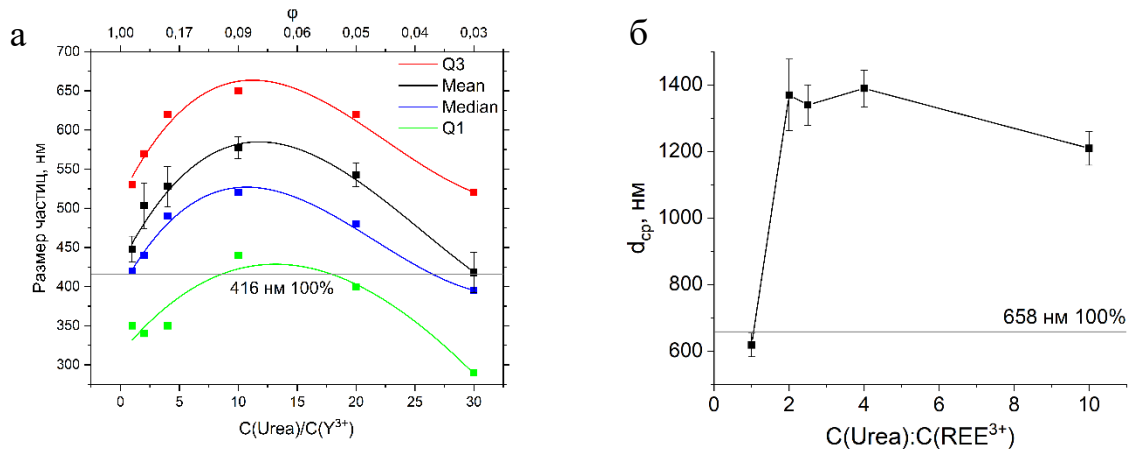
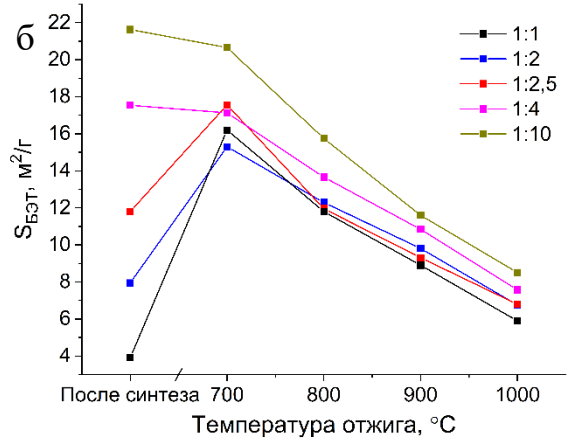
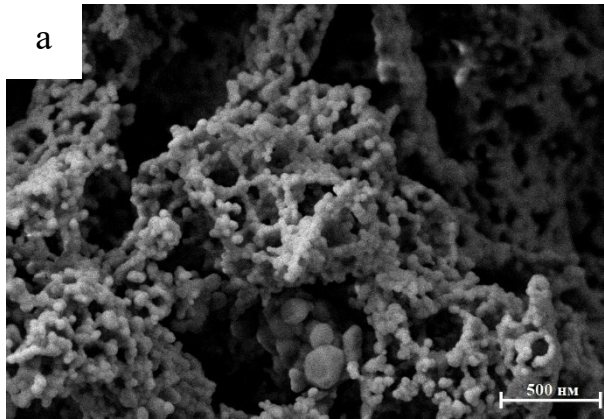


Рисунок 8 – СЭМ изображения и зависимость размеров частиц от соотношения $C(Urea)/C(REE^{3+})$ в методах а) FSP и б) SP

В методе FSP увеличение соотношения от 1:1 до 1:30 ($C(REE^{3+}) = 0,1$ моль/л) приводит к появлению частиц в форме игл или пены, характерных для метода СВС. При соотношении 1:10 наблюдается образование наиболее крупных частиц с средним размером 580 нм (см. рис. 8.а). При высоких содержаниях карбамида (1:30) средний размер частиц достигает уровня 100% плотности ($d_{100\%} = 418$ нм – диаметр частиц с 100% плотностью, рассчитанный по уравнению (2)), однако порошки представляют собой смесь крупных пористых частиц и вторичных мелких, образовавшихся в следствие разрушения крупных частиц.

Для метода SP в изученном диапазоне концентраций карбамида сохраняется округлая морфология частиц. Однако, увеличение соотношения свыше 1:1 приводит к образованию пористых частиц (см. рис. 8.б $d_{100\%} = 658$ нм), что связано с увеличением количества газообразных продуктов реакции. После отжига частицы порошка представляют собой сетчатые агломераты (см. рис. 9.а). Размер кристаллитов, определенный из анализа СЭМ-изображений, составляет 30-40 нм при температуре отжига 800 °С.

Для порошков 1:1-1:2,5 наблюдается рост $S_{БЭТ}$ (см. рис. 9.б) при прокаливании при температуре 700 °С до 15-18 м²/г, а при увеличении температуры до 1000 °С уменьшение до 6-8 м²/г. Для порошков 1:4 и 1:10 наблюдается монотонное уменьшение $S_{БЭТ}$ с увеличением температуры прокаливании. Эффект роста $S_{БЭТ}$ для порошков 1:1-1:2,5 может быть связан с изменением морфологии частиц или с химическими превращениями.



а)

б)

Рисунок 9 – а) СЭМ-изображение порошка 1:1 после отжига при температуре 800 °C в течение 1 часа, б) зависимость $S_{БЭТ}$ порошков от температуры отжига

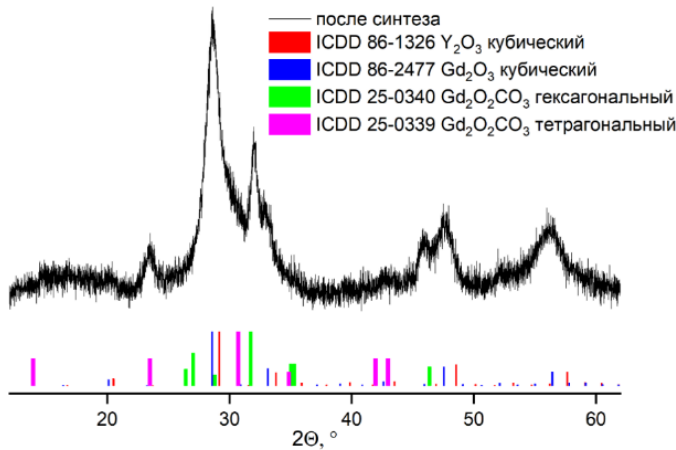


Рисунок 10 – Рентгенограммы порошков, полученных из прекурсора 1:2 после синтеза осаждения нитрата иттрия карбамидом [6], что подтверждает механизм SP по реакциям (6)-(10).

Прокаливание порошков приводит к формированию целевой фазы оксида (например см. рис. 3). При температурах отжига 600-1000 °C порошки демонстрируют одинаковый фазовый состав, отвечающий кубической сингонии Ia3- ($Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485}$)₂O₃. Размер ОКР порошков составляет 12,6-41,7 нм.

Важным свойством порошков, используемых в технологии прозрачной керамики, является их высокая химическая чистота. В таблице 1 приведён **примесный состав** порошков, синтезированных методами SP и FSP, по данным ИСП-МС. Примеси с наибольшей концентрацией выделены жирным шрифтом. Концентрация примесей As, Ba, Cd, Co, Cu, Li, Mn, P, Ti, U, V, Zr < 3 ppm.

На рис. 10 приведена диффрактограмма порошка 1:2 после синтеза. После синтеза порошок представляет собой смесь аморфной и кристаллических фаз, идентифицированных как ($Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485}$)₂O₃ и ($Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485}$)₂O₂CO₃. Последняя, представляет собой промежуточный продукт

В методе FSP загрязнение порошков примесями Fe и Cr связано с использованием нержавеющей стали в конструкции реактора, Al, Ca, K, Na, Si – из керамического муллитового рассекателя. Высокая концентрация S в порошках (450 ppm) связана с использованием пропана без дополнительной очистки.

Для SP порошков наблюдается небольшое загрязнение по примесям Fe и Zn, связанное с конструкционными материалами реактора SP.

Таблица 1 – Примесный состав порошков оксидов РЗЭ, синтезированных методами SP и FSP

Примесь	Y_2O_3 порошок	FSP ($Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485}$) ₂ O ₃ раствор	($Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485}$) ₂ O ₃ SP порошок
Al	38±2	7,9±0,2	6,9±0,2
Ca	73±5	42±5	37±5
Cr	45±1	0,05±0,01	0,19±0,02
Fe	210±20	2,5±0,1	5,7±0,2
K	32±1	4,1±0,2	4,0±0,2
Mg	16±1	7,2±0,5	6,4±0,3
Na	74±2	10±1	8±1
Ni	25±1	0,10±0,02	0,31±0,05
S	450±20	<50	<50
Si	105±5	<70	<70
Zn	25±2	2,0±0,1	5,0±0,2
сумма	1111	201	199

Шестая глава посвящена исследованию взаимосвязи между химическим составом смешанных керамик оксидов иттрия и гадолиния, в том числе легированных ионами тулия, и их свойствами, такими как фазовый состав, энергия фононов, теплопроводность и люминесцентными свойствами.

Методом горячего прессования была получена серия керамик ($Y_{1-x}Gd_x$)₂O₃ (x = 0-1), ($Tm_{0,03}Y_{0,97}$)₂O₃, ($Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485}$)₂O₃ и ($Tm_{0,03}Gd_{0,97}$)₂O₃. Спекание керамик проводили при максимальной температуре 1600 °С в течение 5 минут и давлении 50 МПа.

Фазовый состав полученных керамик ($Y_{1-x}Gd_x$)₂O₃ определяется содержанием оксида гадолиния: при x = 0-0,7 керамики характеризуются кубической (С) пространственной группой Ia3-, а в диапазоне x = 0,9 – 1 – моноклинной (В) C2/m. Образование моноклинной фазы связано со спеканием при температуре, превышающей температуру фазового перехода С→В (для Gd₂O₃ 1260 °С). В керамиках ($Y_{1-x}Gd_x$)₂O₃ x = 0,9 – 1 не наблюдается рефлексов кубической фазы, что говорит об отсутствии обратного фазового перехода

В→С при их охлаждении. Полученные в тех же условиях керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ характеризовались кубической сингонией (см. рис. 11.а).

Для получения кубических керамик Gd_2O_3 и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$ (см. рис. 11.а) в состав шихты была введена спекающая добавка LiF в количестве 1 вес. % для интенсификации процесса спекания, а температура спекания снижена до 1150 °С.

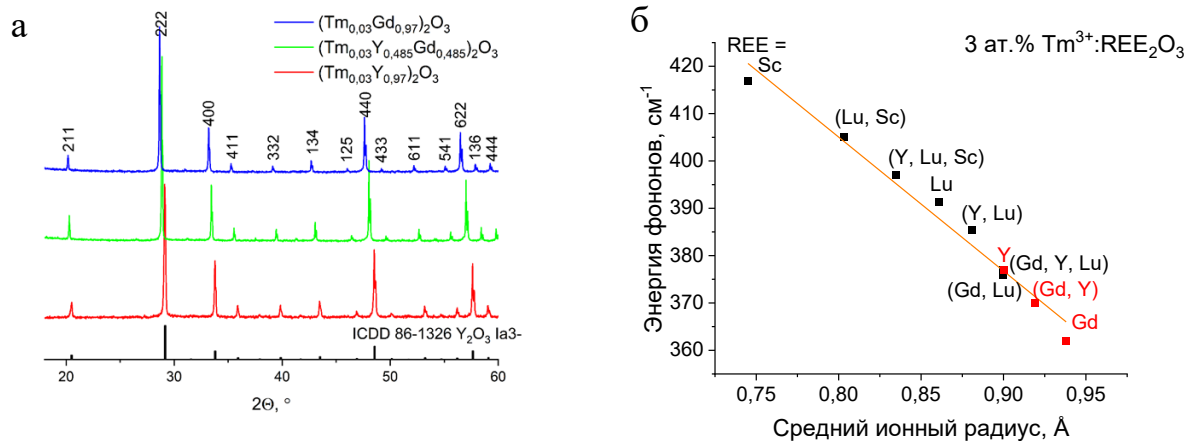


Рисунок 11 – а) Рентгенограммы керамик $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$, $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$, б) зависимость энергии фононов от среднего ионного радиуса РЗЭ

Для керамик, легированных ионами Tm^{3+} , было проведено **исследование спектров комбинационного рассеяния** (см. рис. 11.б). Для оксида гадолиния и смешанных оксидов на его основе энергии соответствующих рамановских мод оказываются наименьшими в ряду индивидуальных и смешанных оксидов Sc-Lu-Y-Gd. С точки зрения снижения порога лазерной генерации и увеличения КПД за счёт уменьшения вероятности многофононной безызлучательной релаксации с уровня $^3\text{F}_4 \text{Tm}^{3+}$ лучшими характеристиками обладает матрица оксида гадолиния.

Важной характеристикой оптических керамик, определяющей их стойкость в качестве элементов проходной и активной оптики, деполяризацию активного элемента в результате наведенной термолинзы и стойкость к термоударам, является **теплопроводность**. На рис. 12 отображена зависимость коэффициента теплопроводности $k_{300}(x)$, Вт/(м·К) при температуре 300 К для смешанных оксидов иттрия и гадолиния, в том числе легированных 3 ат.% Tm^{3+} .

Коэффициент теплопроводности керамик максимален для индивидуальных Y_2O_3 и с- Gd_2O_3 ($k = 12,8$ и $11,7$ Вт/м·К соответственно при 300 К) и выходит на плато в области составов $x = 0,2-0,7$ ($k = 5$ Вт/м·К). Керамики состава $x = 0,9-1$, характеризующиеся моноклинной сингонией,

имеют теплопроводность более чем в 3 раза ниже, по сравнению с аппроксимированными данными для кубической фазы, за счёт рассеяния фононов в анизотропной решётке и внутренних напряжениях, связанных с «замороженным» фазовым переходом В→С.

Эмпирическое уравнение зависимости $k_{300}(x)$ для нелегированных керамик с кубической решёткой удовлетворительно описывается уравнением:

$$k_{300}(x) = 3,87495 \cdot 10^{-1} \cdot x^3 - 1,08635 \cdot 10^2 \cdot x^2 + 7,05 \cdot 10^3 \cdot x + 8,105 \cdot 10^4 \quad (10)$$

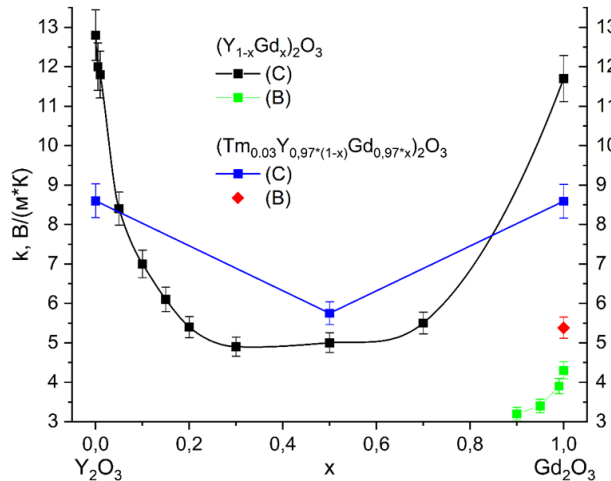


Рисунок 12 – Зависимость коэффициента теплопроводности смешанных оксидов $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$ от состава при температуре 300 К

Легирование индивидуальных Y_2O_3 и Gd_2O_3 3 ат.% ионов тулия ожидается, что понижает теплопроводность данных составов, (8,5 и 8,6 Вт/(м·К), соответственно) при этом эффект понижения теплопроводности больше, чем при введении, например 3 ат.% Gd_2O_3 в Y_2O_3 (расчетное значение по уравнению (10) $k_{300}((Gd_{0,03}Y_{0,97})_2O_3) = 10,3$ Вт/(м·К)).

Большая теплопроводность керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ (5,75 Вт/(м·К)) в сравнении с

нелегированным образцом обуславливается более высокой плотностью (>99%).

Ключевыми параметрами материалов, разрабатываемых для применения в качестве активных лазерных элементов, являются люминесцентные характеристики. Для составов $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ были определены сечения поглощения ионов Tm^{3+} для перехода $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ (см. рис. 13.а) и сечения стимулированного излучения σ_{se} для перехода $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (см. рис. 13.б), рассчитанные по уравнению Фюхтбауэра-Ладенбурга.

Общий вид спектров сечений поглощения и вынужденного излучения сходен для исследованных составов. Максимум σ_{abs} вблизи 800 нм наблюдается при 796,6 нм и составляет $0,37 \cdot 10^{-20}$ см² для керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$ при ширине линии 4,2 нм. Для керамик $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ данный пик расположен при 796,45 и 797,6 нм при $\sigma_{abs} = 0,34 \cdot 10^{-20}$ и $0,30 \cdot 10^{-20}$ см² и ширине линии 8,1 и 8,9 нм, соответственно. Спектры поглощения данных керамик уширены в сравнении с керамикой

$(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$, что благоприятно для накачки лазерными диодами, ввиду их относительно широкого спектра излучения.

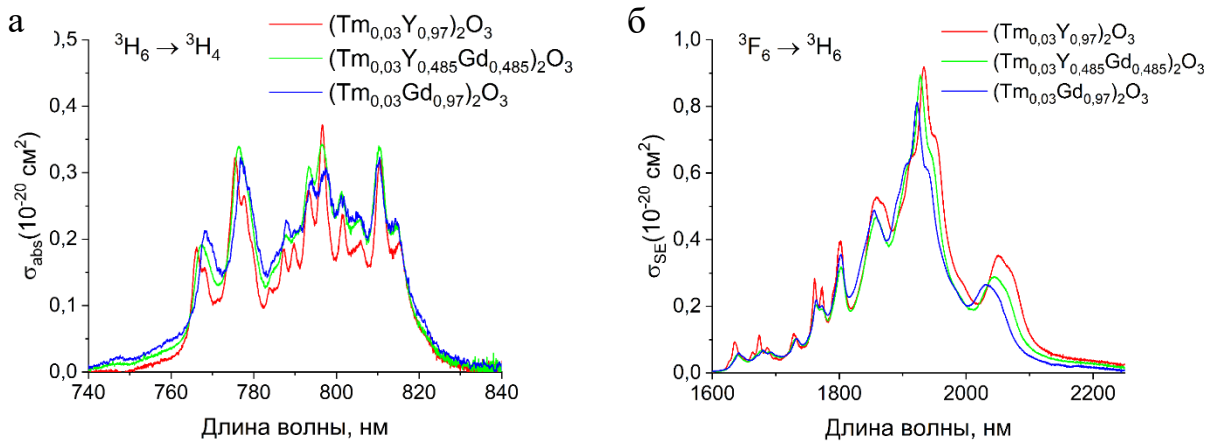


Рисунок 13 – а) Сечение поглощения σ_{abs} для перехода ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ б) сечения вынужденного излучения σ_{SE} для перехода ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в керамиках $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$, $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$

Максимальный σ_{se} для керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$ составляет $0,92 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ на длине волны 1932,8 нм с шириной 47 нм. Соответствующие значения для керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ составляют $0,89 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, 1927,4 нм и 50 нм, а для керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$ $0,83 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, 1922,3 нм и 39,9 нм. Положение пиков стимулированного излучения сдвигается в сторону больших длин волн в ряду керамик $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$, что позволяет настраивать наиболее интенсивные полосы излучения, путём варьирования макросостава керамики.

Время жизни люминесценции с уровня ${}^3\text{F}_4$ в керамиках $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$, $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$ составляет 3,58, 2,78 и 1,91 мс, соответственно. Малое время жизни люминесценции в керамике $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$ может быть связано с меньшей кристалличностью образца.

С точки зрения снижения порога лазерной генерации и увеличения КПД за счёт уменьшения вероятности многофононной нерадиационной релаксации с уровня ${}^3\text{F}_4$ Tm^{3+} , лучшими характеристиками обладает матрица чистого оксида гадолиния. Однако с технологической точки зрения создание такой керамики лазерного качества затруднительно из-за низкой температуры фазового перехода. Поэтому более перспективным является использование твёрдых растворов оксидов иттрия и гадолиния, имеющих стабильную при температурах спекания кубическую решётку, например состава $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$.

Глава 7 посвящена получению прозрачной керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ (далее Tm:YGd-Urea) методом горячего прессования из порошков, синтезированных методом SP. Оптимизация условий горячего прессования включала в себя определение влияния температуры изотермической выдержки, времени приложения давления, типа и состава прекурсора на оптические свойства керамики.

Для спекания прозрачных керамик РЗЭ методом горячего прессования в состав шихты вводили **спекающую добавку LiF**. Из анализа кривых усадки (см. рис. 14) видно, что данная добавка сдвигает кривую усадки в область низких температур примерно на 150-190 °С. Этап наибольшей скорости усадки порошков при этом наблюдается при температурах 640 – 1200 °С с максимумом около 770 °С, что близко к температуре плавления эвтектики $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ (при содержании LiF 78,4 мол. % и $T_{\text{пл}} = 695$ °С). Формирование фазы эвтектоидного состава происходит на зёрнистых границах, а её плавление приводит к интенсификации процесса уплотнения, за счёт изменения механизма диффузии на жидкофазный.

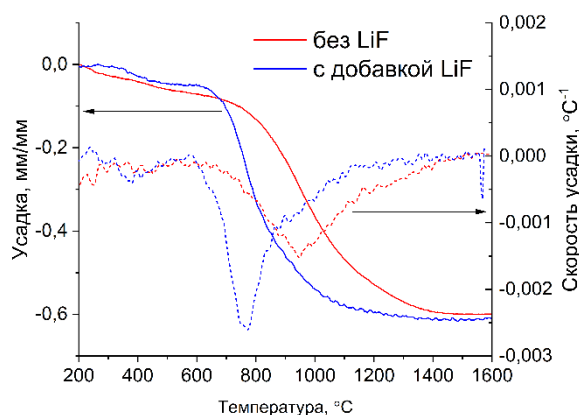


Рисунок 14 –Спектры пропускания керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ полученной из порошка а) без добавок и б) со спекающей добавкой LiF

После горячего прессования, полученная керамика $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ имеет темный цвет и малое пропускание, не превышающее 30% в видимой области и 70% в ИК-области спектра (см. рис. 15.а). Это связано с отклонением макросостава оксидов РЗЭ от стехиометрического, в следствие образования кислородных вакансий, возникающих при спекании керамики в восстановительной среде (основные остаточные газы в камере горячего пресса – CO , CO_2 , H_2O). Для повышения прозрачности керамику отжигали на воздухе, с целью восстановления стехиометрического состава и удаления примеси углерода, попадающей в керамику из графитовой оснастки. Пропускание при этом повышается до 70-78% в видимом и ИК-диапазонах спектра.

Другим способом постобработки керамики является метод горячего изостатического прессования (ГИП), при высоких давлениях (100 МПа) и температуре в среде аргона. Наилучшими оптическими свойствами обладал

образец керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ после горячего прессования был подвергнут ГИП обработке при температуре 980 °С в течение 20 ч и последующему отжигу на воздухе (см. рис. 15.б).

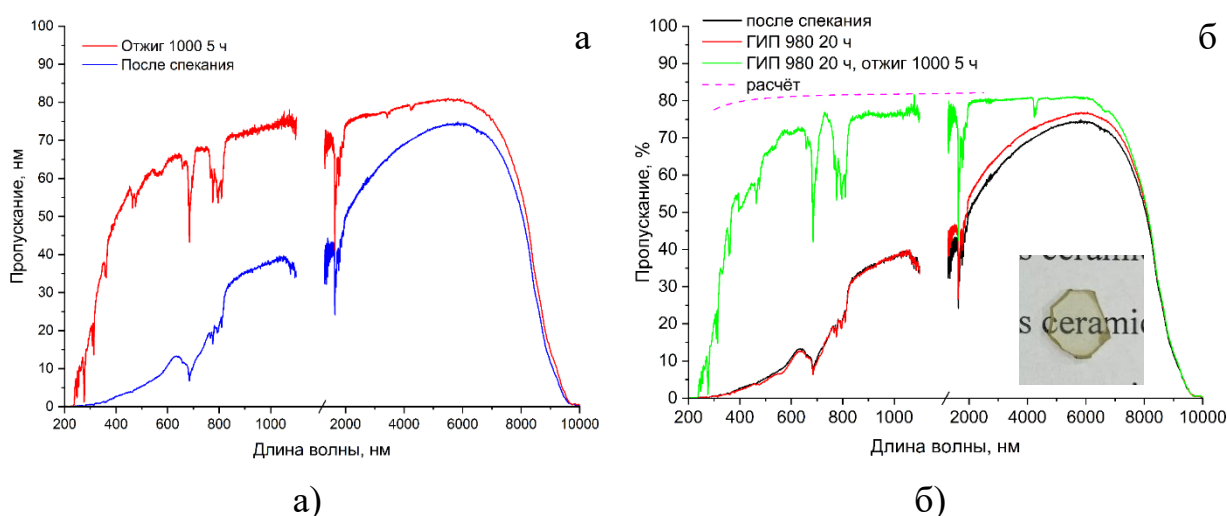


Рисунок 15 – Влияние постобработки керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ а) отжиг, б) ГИП + отжиг

После ГИП пропускание керамики в ИК-области увеличивается на ~2 %, а в видимой области изменения пропускания не наблюдается. Последующий отжиг на воздухе приводит к получению высокопрозрачной керамики с пропусканием на уровне 80% в ИК диапазоне и 76% в видимой области. Высокое давление способствует уплотнению керамики, уменьшению размеров пор и удалению продуктов разложения LiF из тройных точек зёрен, по-видимому, за счёт их растворения в керамическом материале, что способствует уменьшению рассеяния света.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан дизайн лабораторных установок и методики синтеза субмикронных порошков оксидов иттрия, гадолиния и смешанных оксидов на их основе методом пиролиза аэрозоля из прекурсоров нитрат РЗЭ-карбамид-вода и нитрат РЗЭ-карбамид-глицин с производительностью до 20 г/ч и выходом порошков до 85% по исходным реагентам.

2. Наиболее оптимальным методом генерации аэрозоля с точки зрения получения изометрических частиц с узким распределением по размерам является ультразвуковое распыливание. Применение прекурсоров REE(NO₃)₃-глицин позволяет получать частицы с морфологией «пены», а прекурсоров REE(NO₃)₃-карбамид – округлые сферообразные частицы.

3. Установлено, что в условиях FSP для прекурсоров REE(NO₃)₃-карбамид и REE(NO₃)₃-глицин образование фазы оксидов РЗЭ происходит

непосредственно в ходе реакции горения, аналогично методу СВС. При получении порошков методом SP термолиз смесей $\text{REE}(\text{NO}_3)_3$ -карбамид протекает через образование промежуточных оксокарбонатов РЗЭ.

4. Адиабатические температуры реакций горения смесей $\text{Y}/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ -глицин и $\text{Y}/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ -карбамид достигают 2200 и 2028 К соответственно и уменьшаются при отклонении от стехиометрического соотношения окислитель/восстановитель. В условиях термолиза в пропан-воздушном пламени адиабатическая температура составляет 2035 К и практически не зависит от состава прекурсора. Для смесей $\text{Y}/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ -карбамид показана пониженная вероятность загрязнения порошков углеродом.

5. Проведено сравнительное исследование фазового, гранулометрического и примесного составов порошков, синтезированных методами SP и FSP. Порошки, полученные методами SP и FSP, обладают изометрической морфологией и узким распределением частиц по размеру. Метод SP позволяет сохранить высокую чистоту исходных прекурсоров.

6. Впервые проведено получение серии плотных керамик $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97(1-x)}\text{Gd}_{0,97x})_2\text{O}_3$ при $x = 0-1$. Показано, что стабилизация кубической фазы при температуре спекания 1600 °С происходит при $x \leq 0,7$. Измерен коэффициент теплопроводности полученных керамик в диапазоне 50 – 300 К. Установлено, что наибольшей теплопроводностью обладает индивидуальный Y_2O_3 ($k = 12,8$ Вт/(м·К) при 300 К и $k = 153$ Вт/(м·К) при 50 К). В области $x = 0,2-0,7$ теплопроводность смешанных составов выходит на плато и составляет около 5 Вт/(м·К). В керамиках с моноклинной структурой теплопроводность существенно меньше, чем в кубических твердых растворах. Теплопроводность кубического Gd_2O_3 составляет 11,7 Вт/(м·К) при 300 К, что значительно выше известных литературных данных. Введение 3 ат.% Tm^{3+} снижает теплопроводность чистых Y_2O_3 и Gd_2O_3 до 8,59 и 8,6 Вт/(м·К), для керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ теплопроводность составляет 5,75 Вт/(м·К).

7. Установлено, что в ряду индивидуальных и смешанных оксидов Lu – Sc – Y – Gd, керамики на основе оксида гадолиния, легированные ионами тулия, имеют наименьшую максимальную энергию фононов, составляющую 570 см^{-1} и 582 см^{-1} для составов $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ соответственно. Для смешанной керамики также отмечается уширение спектров поглощения и вынужденного излучения, что благоприятно для получения ультракоротких лазерных импульсов.

8. Разработана методика консолидации порошков $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$, полученных пиролизом аэрозолей в реакторе с горячей стенкой, методом горячего прессования с использованием спекающей добавки LiF. Подтверждена перспективность использования порошков, синтезированных методом пиролиза аэрозолей, для создания керамик оптического качества. Керамика состава $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ обладала пропусканием 78% в ИК- и 70 % в видимой области спектра при толщине образца 1 мм. Комбинация методов горячего прессования и горячего изостатического прессования позволила повысить пропускание до 80%, что близко к теоретически достижимому уровню.

Список цитируемой литературы

1. Liu Z., Ikesue A., Li J. Research progress and prospects of rare-earth doped sesquioxide laser ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. Т. 41, № 7. С. 3895–3910.
2. Hogan P. et al. Transparent Yttria for IR Windows and Domes - Past and Present // 10th DoD Electromagnetic Windows Symposium: Proceedings of the DoD Electromagnetic Windows Symposium (10th), Virginia, Norfolk, 2004. P. 65.
3. Carnall E., Pearlman D. Transparent Gd₂O₃ ceramics and phosphors // Mat. Res. Bull. 1972. № 7. P. 647–654.
4. Yuan H. et al. Highly transparent polycrystalline Gd₂O₃ ceramic attained via ZrO₂ stabilization effect // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. Т. 43, № 11. P. 4968–4975.
5. Baker C. et al. Flame spray synthesis of Lu₂O₃ nanoparticles // Mater. Lett. 2012. Т. 66, № 1. P. 132–134.
6. Park I. Y. et al. Effects of urea concentration and reaction temperature on morphology of gadolinium compounds prepared by homogeneous precipitation // Mater. Chem. Phys. 2007. Т. 106, № 1. P. 149–157.

Список работ, отражающих научные результаты, полученные соискателем:

1. Balabanov S., **Евстропов Т.**, Permin D., Postnikova O., Praded A., Popov P. 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
2. Eremeev K., Loiko P., Balabanov S., **Евстропов Т.**, Permin D., Postnikova O., Petrov V., Camy P., Braud A. Spectroscopy of thulium ions in solid-solution sesquioxide laser ceramics: Inhomogeneous spectral line broadening, crystal-field engineering and C3i sites // Optical Materials. 2024. Vol. 148. P. 114791. DOI: 10.1016/j.optmat.2023.114791
3. **Евстропов Т. О.**, Балабанов С.С., Косьянов Д.Ю., Li J. Синтез нанопорошков оксида иттрия сжиганием аэрозоля в пламени для получения оптической керамики // Перспективные материалы. 2025. № 7. С. 63–75. DOI: 10.30791/1028-978X-2025-7-63-75
4. **Евстропов Т. О.**, Балабанов С.С., Пермин Д.А., Филофеев С.В., Косьянов Д.Ю., Курашкин С.В., Сорокин А.А., Прадед А.С., Попов П.А. Применение метода пиролиза аэрозоля для синтеза порошков и получения прозрачной керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ // Неорганические материалы. 2026 (принята к печати, письмо из редакции от 16.09.2025).

Тезисы докладов конференций:

1. **Евстропов, Т.О.**, Балабанов С.С. Синтез нанодисперсных порошков оксидов редкоземельных металлов методом сжигания аэрозоля в пламени // XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) : Тезисы докладов,

Нижний Новгород, 19–21 апреля 2022 года. – Нижний Новгород: Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2022. – С. 182.

2. Балабанов С.С., Пермин Д.А., Филофеев С.В., **Евстропов Т.О.**, Loiko P., Ereemeev K., Braud A., Camy P. Оптические керамики твердых растворов оксидов скандия, иттрия, гадолиния и лютеция, допированные ионами туллия. Получение и спектроскопические характеристики // Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение: XVII Всероссийская конференция; Особочистые стекла для волоконной оптики: X Школа молодых ученых / Рос. акад.наук, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН; под редакцией д.х.н. А. Д. Буланова. – Нижний Новгород: ИПФ РАН, 2022. – С. 15

3. Ereemeev K., Balabanov S., **Evstropov T.**, Permin D., Postnikova O., Camy P., Braud A. Tailoring Broadband Emission Properties of Tm³⁺-Doped Solid-Solution Sesquioxide Laser Ceramics in the System Y₂O₃-Lu₂O₃-Sc₂O₃ // Optica Advanced Photonics Congress 2022. Barcelona: Optica Publishing Group, 2022. С. ATh1A.2.

4. **Евстропов Т.О.**, Балабанов С.С., Косьянов Д.Ю. Синтез нанопорошков смешанных редкоземельных оксидов пиролизом аэрозоля в пламени // Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение: XVII Всероссийская конференция; Особочистые стекла для волоконной оптики: X Школа молодых ученых / Рос. акад.наук, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН ; под редакцией д.х.н. А. Д. Буланова. – Нижний Новгород : ИПФ РАН, 2022. – С. 59

5. Балабанов С.С., **Евстропов Т.О.**, Пермин Д.А., Постникова Н.А., Прадед А.С., Попов П.А. Теплопроводность оптических керамик на основе твердых растворов оксида иттрия в температурном диапазоне 50-300 К // Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение: XVII Всероссийская конференция; Особочистые стекла для волоконной оптики: X Школа молодых ученых / Рос. акад.наук, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН ; под редакцией д.х.н. А. Д. Буланова. – Нижний Новгород : ИПФ РАН, 2022. – С. 129

6. Ereemeev K., Loiko P., Balabanov S., **Evstropov T.**, Kosyanov D., Filofeev S., Camy P., Braud A. Novel Transparent Ceramics Based on Tm³⁺-Doped Cubic Gadolinia and its Solid-Solutions for 2 μm Lasers // Laser Congress 2023 (ASSL, LAC). Tacoma, Washington: Optica Publishing Group, 2023. С. SD1.1

7. **Евстропов Т.О.** Синтез нанопорошков оксида иттрия методом пиролиза аэрозоля в пламени // Ломоносов-2023: Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, Москва, 10–21 апреля 2023 года

8. **Евстропов Т.О.**, Балабанов С.С., Косьянов Д.Ю. Синтез порошков смешанных оксидов иттрия и гадолиния методом пиролиза аэрозоля и спекание прозрачной керамики на их основе // XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 16-18 апреля 2024 года

9. **Евстропов Т.О.**, Балабанов С.С., Филофеев С.В., Косьянов Д.Ю. Влияние условий синтеза методом пиролиза аэрозоля на морфологию и гранулометрический состав порошков смешанных оксидов редкоземельных элементов // РДРЗ-2024: Материалы Всероссийской конференции с международным участием «VIII Российский день редких земель», Нижний Новгород 13-16 февраля 2024 года

10. **Евстропов Т.О.**, Пермин Д.А., Филофеев С.В., Наумова А.В. Разработка методики синтеза порошков пиролизом аэрозоля для получения прозрачной керамики оксидов РЗЭ // Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение XVIII Всероссийская конференция, XI Школа молодых учёных, г. Нижний Новгород 8-10 сентября 2025 г. стр.