

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ
ВЕЩЕСТВ ИМ. Г.Г. ДЕВЯТЫХ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХВВ РАН)**

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)

Диссертация

На соискание ученой степени

Кандидата химических наук

Научный руководитель

к.х.н. доцент Пермин Д.А.

Нижний Новгород

2026 г.

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1 Обзор свойств и методов получения нанодисперсных порошков оксидов иттрия и гадолиния и прозрачных керамик на их основе	13
1.1 Основные свойства оксидов иттрия и гадолиния и оптических материалов на их основе.....	13
1.2 Лазерные керамики оксидов РЗЭ, легированные Tm^{3+}	18
1.3 Требования к порошкам, применяемым для спекания оптической керамики.....	20
1.4 Методы получения нанопорошков	21
1.4.1 Лазерная абляция.....	21
1.4.2 Осаждение из растворов	23
1.4.3 Золь-гель.....	25
1.4.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	26
1.4.5 Пиролиз аэрозолей в реакторе с горячей стенкой	29
1.4.6 Пиролиз аэрозолей в пламени.....	40
1.5 Методы спекания прозрачных керамик	43
1.6 Заключение к главе 1	45
Глава 2 Экспериментальные подходы и методы исследования.....	47
2.1 Используемые материалы и реактивы	47
2.2 Синтез прекурсоров для методов FSP и SP	47
2.3 Структурные схемы установок пиролиза аэрозоля	48
2.4 Методики получения и обработки порошков индивидуальных и смешанных оксидов РЗЭ	54

2.5 Методики спекания керамик индивидуальных и смешанных оксидов РЗЭ	55
2.6 Методы исследования порошков.....	56
2.7 Методы исследования керамик.....	59
Глава 3 Разработка методики получения порошков методами пиролиза аэрозоля	62
3.1 Влияние типа распыливающего устройства.....	62
3.2 Влияние типа прекурсора	64
3.3 Влияние способа организации горячей зоны	68
3.4 Заключение к главе 3	75
Глава 4 Исследование химических превращений прекурсоров Y/Gd(NO ₃) ₃ -глицин и Y/Gd(NO ₃) ₃ -карбамид при термолизе.....	77
4.1 Анализ термолиза прекурсоров методом ДСК.....	77
4.2 Расчёт адиабатической температуры и термодинамически обусловленного состава продуктов реакций горения прекурсоров.....	80
4.3 Возможный механизм реакций термолиза прекурсоров в ходе процесса пиролиза аэрозолей.....	89
4.4 Заключение к главе 4	90
Глава 5 Исследование влияния состава прекурсора на свойства порошков, полученных методом пиролиза аэрозоля	92
5.1 Пиролиз аэрозоля в пламени	93
5.1.1 Время нахождения в горячей зоне.....	93
5.1.2 Концентрация прекурсора.....	95
5.1.3 Соотношение восстановитель-окислитель	96
5.2 Пиролиз аэрозоля в реакторе с горячей стенкой.....	99
5.2.1 Время нахождения в горячей зоне.....	99

5.2.2 Концентрация прекурсора	101
5.2.3 Соотношение восстановитель-окислитель	104
5.2.4 Деагломерация	110
5.3 Сравнение методов SP и FSP	112
5.3.1 Морфология и гранулометрический состав	112
5.3.2 Фазовый состав	114
5.3.3 Примесный состав порошков	115
5.4 Заключение к главе 5	119
Глава 6 Исследование свойств керамик оксидов иттрия и гадолиния и их твердых растворов	121
6.1 Фазовый состав керамик $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$..	121
6.2 Теплопроводность керамик $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$	128
6.3 Спектроскопические исследования керамик $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$	133
6.4 Заключение к главе 6	136
Глава 7 Получение прозрачной керамики из порошков, синтезированных методом пиролиза аэрозолей	137
7.1 Влияние типа прекурсора	137
7.2 Влияние спекающей добавки LiF	140
7.3 Влияние температуры спекания	146
7.4 Влияние состава прекурсора	149
7.5 Постобработка керамического материала	150
7.6 Заключение к главе 7	154
Заключение	156

Список литературы	158
Приложение 1	175
Приложение 2	176

Введение

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 $C \rightarrow V$ при $1260 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 термоллиза, оценить влияние условий проведения синтеза на морфологию, гранулометрический, фазовый и примесный состав 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, раковинообразных 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

$(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97(1-x)}\text{Gd}_{0,97x})_2\text{O}_3$ ($x = 0-1$). 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 $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$ характеризуются минимальными значениями E_p 582 и 570 см^{-1} соответственно.

Впервые исследованы люминесцентные свойства ионов тулия в керамиках на основе оксида гадолиния. Определены времена жизни люминесценции и сечения поглощения для перехода ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ и вынужденного излучения для перехода ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов тулия 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 $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$.

Впервые методом горячего прессования получена прозрачная керамика $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ 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 $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ 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 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$ ($x = 0-1$) на их структурные, теплофизические и люминесцентные свойства;

Методика спекания прозрачной керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ 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».

Глава 1 Обзор свойств и методов получения нанодисперсных порошков оксидов иттрия и гадолиния и прозрачных керамик на их основе

1.1 Основные свойства оксидов иттрия и гадолиния и оптических материалов на их основе

Оксиды иттрия и гадолиния при нормальных условиях имеют кубическую кристаллическую структуру типа биксбиита (С-тип), $^{VI}[R_2]^{IV}[O_3]$ (VI и IV - октаэдрическое и тетраэдрическое окружение атома), содержащую 32 атома металла и 48 атомов кислорода в элементарной ячейке, из которых 24 атома металла находятся в C_2 симметрии, а 8 в C_{3i} симметрии [6]. Фрагмент кристаллической структуры С-типа представлен на рис. 1.1 [7]. Некоторые физические свойства данных оксидов приведены в таблице 1.1.

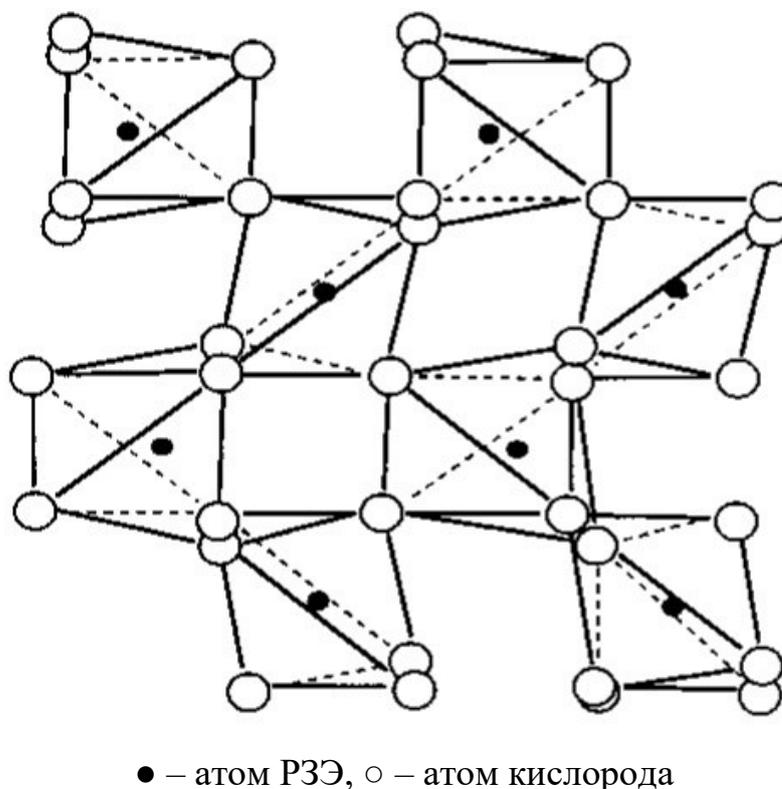


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура кубического оксида РЗЭ

Таблица 1.1 – Физические свойства Y_2O_3 и Gd_2O_3

	Y_2O_3	Gd_2O_3
Температура плавления, °С	2430±30 [8]	2339 [7]
Плотность, г/см ³		
С-тип	5,04 [8]	7,55 [3]
В-тип	5,47 [9]	8,348 [10]
Микротвердость НV, ГПа	7,3-8,5 [11]	7,07 [3]
Диапазон прозрачности, мкм	0,170-6,5 [12]	0,3-11 [3]
Коэффициент теплопроводности при 300 К, Вт·м/К	12,7 [13]	3,2 [14]
Параметр ячейки, Å		
С-тип (Ia3-)	a = 10,6056±0,0003 [15]	a = 10,813±0,005 [7]
В-тип (C2/m)	a = 13,8992±0,0024 b = 3,4934±0,0005 c = 8,6118±0,0013 $\beta = 100,27\pm 0,02$ [9]	a = 14,061±0,013 b = 3,566±0,006 c = 8,760±0,007 $\beta = 100,10\pm 0,08^\circ$ [7]
А-тип (P3-m1)	a = 3,81 c = 6,08 [16]	a = 0,376 c = 5,89 [7]
Температура фазового перехода при 1 атм, °С	C \rightleftharpoons A 2325 [7]	C \rightleftharpoons B 1260 [3]

При температуре 2325 °С оксид иттрия переходит в гексагональную фазу (А-тип), моноклинная фаза (В-тип) зафиксирована при температуре 997 °С и давлении 2 ГПа [16]. Для оксида гадолиния фазовый переход из кубической в моноклинную фазу происходит при значительно меньшей температуре в

1260 °С. При температуре выше 2100 °С оксид гадолиния существует в гексагональной фазе $R6_3/mmc$ [7].

Оксид иттрия имеет окно прозрачности в диапазоне 170 нм – 6,5 мкм. Впервые оптически прозрачный материал на его основе (ThO_2 10% + Y_2O_3 90%) получен в 1969 году [12]. Современные исследования направлены на получение Y_2O_3 , легированного ионами редкоземельных элементов, например Nd^{3+} [17], Yb^{3+} [18], Er^{3+} [19], Tm^{3+} [20], Pr^{3+} [21], в качестве активной лазерной среды.

Оксид гадолиния прозрачен в диапазоне 300 нм – 11 мкм. На текущий момент он в основном применяется в качестве матрицы для сцинтилляционных керамик [22–24], к которым не предъявляется высоких требований к светопропусканию. Из-за фазового перехода около 1260 °С трудно получить его индивидуальный оксид оптически прозрачным с помощью керамических подходов. Прозрачность в поликристаллических материалах достигается в случае сведения к минимуму эффектов рассеяния света на дефектах поверхности и дефектах кристаллической структуры, таких как пористость, границы зёрен, вторичные фазы, а также двулучепреломления на анизотропных кристаллитах [25].

При спекании керамик Y_2O_3 и Gd_2O_3 и твердых растворов на их основе следует получать монофазную керамику с кубической решёткой, чтобы избежать эффекта двулучепреломления. Типичные температуры спекания керамических материалов находятся около $0,5-0,75 T_{пл}$ [26], что для Gd_2O_3 составляет ~1150-1750 °С. При спекании керамики Gd_2O_3 фазовый переход $C \rightarrow B$ вызывает изменение объёма элементарной ячейки на ~9,5%, что способствует образованию трещин и разрушению материала. Поэтому, температура спекания индивидуального Gd_2O_3 ограничена температурой его фазового перехода. Существует малое количество работ, в которых сообщается о получении индивидуального Gd_2O_3 оптического качества [3], [27]. Для стабилизации кубической решетки Gd_2O_3 при высокой температуре возможно введение добавок, образующих с ним твердые растворы, например

ZrO₂ [4], Lu₂O₃ [28], Y₂O₃ [29], HfO₂ [30]. В таблице 1.2 приведены литературные данные по спеканию прозрачной керамики Gd₂O₃ с различными добавками, стабилизирующими кубическую фазу.

Таблица 1.2 – Условия получения керамик оксида гадолиния

№	Химический состав шихты	Концентрация стабилизирующей добавки, ат %	Температура спекания, Давление	Фаза	Источник
1	Gd ₂ O ₃ +LiCl 0,7 mol%	-	780-930 °C 262 МПа*	С	[3]
2	Gd ₂ O ₃ +TiO ₂ + ZnO+GaO	-	1070 °C 180 МПа Ar	С	[27]
3	Gd ₂ O ₃ +ZrO ₂	ZrO ₂ 0-1 3-9 11-13	1850 °C 10 ⁻⁴ Па	В С+В С	[4]
4	Gd ₂ O ₃ +Lu ₂ O ₃ + Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃ 25	1550 °C 50 МПа*	С+В	[28]
5	Gd ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ + Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ 0-10 20-70	1400 °C 30 МПа*	В С	[29]
6	Gd ₂ O ₃ +Lu ₂ O ₃ + Eu ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃ 10 20-30 40-90	1600 °C 0,1 МПа Воздух	В С+В С	[31]
7	Gd ₂ O ₃ +HfO ₂ + Eu ₂ O ₃	HfO ₂ 25	1850 °C 0,1 МПа H ₂	С	[30]

* – горячее прессование в вакууме

Образование твердых растворов в таких системах ведёт к повышению температуры фазового перехода выше 1600 °C и возможности спекания

керамики методами вакуумного спекания, горячего прессования и горячего изостатического прессования.

Оптический элемент во время работы подвергаются неравномерному нагреву, что приводит к неидентичности температурнозависимых свойств материала, таких как показатель преломления, коэффициент теплопроводности, время жизни возбужденных состояний и другое. При этом элемент испытывает внутренние напряжения и деформацию, которые приводят к двулучепреломлению за счёт эффекта фотоупругости. Изменение показателя преломления, деформация и двулучепреломление вместе дают эффект термической линзы, проявляющийся в деполяризации и модуляции лазерного излучения, т.е. ухудшению качества лазерного пучка [32]. Перегрев активного элемента также приводит к его механическому разрушению. В работе [33] было показано, что уменьшение эффекта термолинзы, на примере керамики YAG, можно добиться путём увеличения длины активной зоны или уменьшения размера зёрен. Другой путь состоит в выборе лазерного материала с большим значением теплопроводности.

Оксиды РЗЭ (Y_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3) имеют высокие значения коэффициента теплопроводности (12,7 [13], 12,6 [34], 17,3 [34] Вт/(м·К) соответственно), превышающее соответствующее значение для керамики YAG (11 [34] Вт/(м·К)). Данные для оксида гадолиния ($k_{300} = 2,2$ Вт/(м·К)) выглядят в этом ряду заниженными, так как были получены для керамики низкой плотности (85%) с моноклинной сингонией.

Известным эффектом является понижение теплопроводности у смешанных или легированных активными примесями керамик [35], что связано с различием атомным масс катионов РЗЭ и соответствующим рассеянием фононов. Так введение 5 ат.% Yb^{3+} понижает теплопроводность керамики Y_2O_3 в $\sim 1,3$ раза [36], а для смешанного состава $(Er_{0,07}Sc_{0,5}Y_{0,43})_2O_3$ теплопроводность понижена в $\sim 6,2$ раза в сравнении с индивидуальным Sc_2O_3 [37]. Исключением из данного правила является система $Yb_2O_3-Lu_2O_3$, в которой снижение теплопроводности при увеличении концентрации

Yb^{3+} мало, из-за небольшой разницы атомных масс Yb и Lu 173,05 и 174,97 а.е.м. соответственно. Теплопроводность смешанных оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и составов, легированных ионами Tm^{3+} , до начала данной работы была неизвестна.

Важным комплексным показателем, определяющим технологичность, долговечность и область применения оптического материала, является его микротвердость, т.е. способность поверхностного слоя материала сопротивляться деформации, при внедрении в него более твердого материала. Оксиды иттрия и гадолиния обладают близкими значениями микротвердости: Y_2O_3 7,3-8,5 ГПа [11], Gd_2O_3 7,07 ГПа [3]. Данные значения являются промежуточными между мягкими оптическими материалами, такими как ZnSe 0,83 ГПа и ZnS 2,149 ГПа и твердыми YAG 16 ГПа, ALON 20,3 ГПа и Al_2O_3 20,8 ГПа [38].

Совокупность теплофизических и механических свойств оксидов иттрия и гадолиния позволяет использовать данные материалы для создания прозрачных окон, обтекателей ракет [2], а также в качестве матриц активных лазерных элементов. Особый интерес представляет создание лазерных керамик, активированных ионами тулия.

1.2 Лазерные керамики оксидов РЗЭ, легированные Tm^{3+}

Сильное штарковское расщепление основного состояния Tm^{3+} ($^3\text{H}_6$) в оксидах РЗЭ приводит к формированию широкого спектра люминесценции, простирающемуся далее 2 мкм [39], что критически важно для генерации импульсов с ультракороткой (фемтосекундной) длительностью в режиме синхронизации мод [40,41]. Длительные времена жизни верхнего лазерного уровня ионов Tm^{3+} ($^3\text{F}_4$) приводят к снижению порога генерации излучения [42] и эффективной кросс-релаксации, повышающей эффективность лазерного источника [43]. На рис. 1.2 приведена схема расщепления электронных уровней иона Tm^{3+} в Lu_2O_3 .

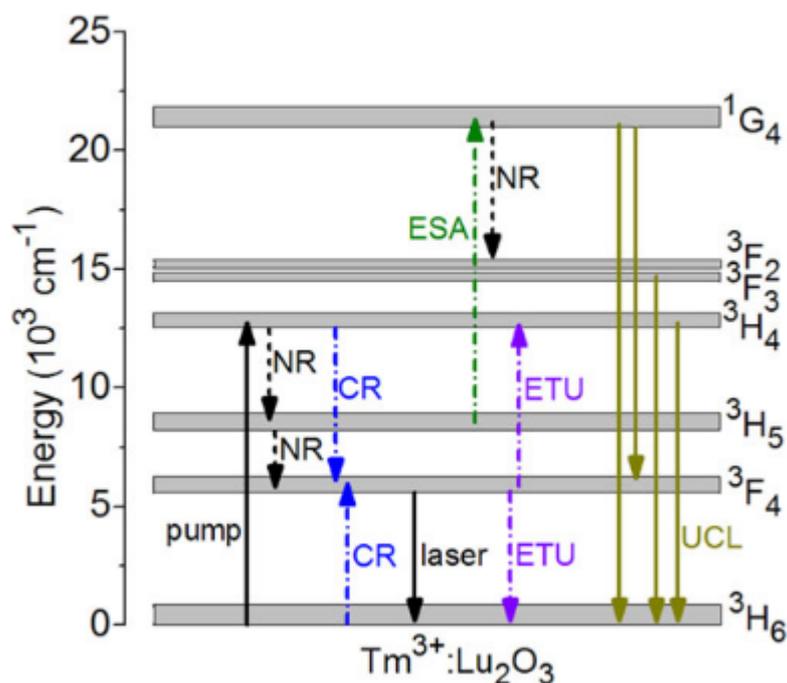


Рисунок 1.2 – Схема электронных уровней иона Tm^{3+} в керамике $Tm^{3+}:Lu_2O_3$: CR – кросс-релаксация, ETU – преобразование энергии с повышением частоты; ESA – поглощение в возбужденном состоянии; UCL – апконверсионная люминесценция; NR – безызлучательная релаксация; pump – накачка; laser – лазерная генерация [44]

Ион тулия имеет электронную конфигурацию $[Xe]4f^{12}$ и обладает тремя активными оптическими переходами в ближней и средней инфракрасных областях спектра: $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$, $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ и $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ с длиной волны излучения около 2,4 мкм, 1,95 мкм и 1,5 мкм соответственно.

Лазерный диапазон около 2 мкм интересен для создания eye-safe (безопасный для глаз) лазеров, так как излучение в этой области поглощается стекловидным телом глаза, не повреждая сетчатку. Такие лазеры могут применяться в качестве аналитических датчиков, так как в этом диапазоне находятся полосы поглощения органических молекул, атмосферных газов, таких H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , медицинских скальпелей, аппаратов прецизионной обработки пластиков, накачки оптических параметрических осцилляторов (OPOs), предназначенных для генерации излучения в диапазоне 3-12 мкм и иных применений [6].

Распространённым способом генерации излучения в этом диапазоне, в частности на длине волны 2,09 мкм, является использование лазеров на ионах Ho^{3+} , например Ho:YAG [45], однако для его накачки требуется применение лазера с длиной волны 1,9 мкм (часто на ионе Tm^{3+}), тогда как для генерации излучения на Tm^{3+} возможно применение доступных лазерных диодов с длиной волны 0,8 мкм. За счёт Штарковского расщепления электронных уровней иона Tm^{3+} в оксидах РЗЭ отпадает необходимость в точном поддержании длины волны накачки, что упрощает лазерную схему.

Лазерная генерация на ионе тулия в керамических материалах получена в индивидуальных оксидах Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Lu_2O_3 , смешанных оксидах $(\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{O}_3$, $(\text{Sc}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{O}_3$, $(\text{Lu}_{0.5}\text{Sc}_{0.5})_2\text{O}_3$ и $(\text{Lu}_{1.6}\text{Sc}_{0.4})_2\text{O}_3$, а также в иттрий-алюминиевом гранате YAG , лютеций-алюминиевом гранате LuAG , кристалле иттрий-литиевого фторида YLF , фториде кальция CaF_2 [46].

При разработке активных лазерных сред важным является не только свойства ионов-допантов, но и матрицы. В ряду оксидов Sc-Lu-Y-Gd оксид гадолиния имеет наименьшую максимальную энергию фононов (569 см^{-1}) [47]. Это говорит о меньшей вероятности многофонной безызлучательной релаксации энергии, в сравнении с остальными оксидами РЗЭ. На основании данных, изложенных ранее, перспективным представляется использование смешанных оксидов иттрия и гадолиния, в качестве матрицы для создания лазерных сред, легированных ионами тулия.

1.3 Требования к порошкам, применяемым для спекания оптической керамики

Для получения прозрачной керамики должна быть создана согласованная методика синтеза порошков и спекания керамики. Требования к исходным порошкам были сформулированы в работах [48,49]:

1. Субмикронный размер частиц, рекомендуемый размер 50-300 нм;
2. Узкое распределение по размерам;

3. Минимальный уровень агломерации – отсутствие агломератов частиц, связанных химическими связями;
4. Высокая химическая чистота: по ионам переходных металлов (Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Cu) $< 10^{-4}$ вес.%, редкоземельным ионам ($< 10^{-4}$ - 10^{-5}) вес. %, Al $< 5 \cdot 10^{-4}$ вес. %, Si $< 10^{-3}$ вес. %, C $< 10^{-2}$ вес. %.
5. Высокая фазовая однородность – равномерное распределение легирующих добавок (спекающих и активных) в шихте.

Наименее определенными остаются требования к химической чистоте используемых порошков и прекурсоров. В работах [2,48–51] приводятся данные анализа примесного состава прозрачных керамик оксидов РЗЭ и YAG, однако прямых исследований влияния конкретных примесей на спекание керамик в литературе не обнаруживается. Общим подходом является использование оксидов РЗЭ чистотой не менее 4N, кислот, аммиака, восстановителей марок ОСЧ, проведения синтеза в кварцевой аппаратуре. В некоторых случаях проводят дополнительную очистку оксидов РЗЭ методами дробной кристаллизации и переосаждения и очистку кислот методом перегонки без кипения [48].

1.4 Методы получения нанопорошков

Ввиду близости химических свойств оксидов РЗЭ между собой методики синтеза различных представителей этой группы сходны. Существуют физические (лазерная абляция) и химические (осаждение, распылительная сушка, синтез из эмульсий, золь-гель метод, СВС, пиролиз аэрозолей) методы синтеза нанопорошков.

1.4.1 Лазерная абляция

Метод лазерной абляции заключается в испарении мишени действием лазерного излучения. Мишень представляет собой подготовленный керамический образец целевого состава. Под действием лазерного излучения в разреженной атмосфере происходит испарение материала мишени и его

конденсация в виде тонкодисперсного слабоагломерированного порошка, который улавливается на фильтрах. Метод позволяет синтезировать нанопорошки, пригодные для получения керамики высокого оптического качества.

В работе [52] нанопорошки состава $(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,01}\text{Zr}_{0,06}\text{Y}_{0,93})_2\text{O}_{3,06}$ были получены испарением мишеней излучением импульсного CO_2 лазера в потоке очищенного воздуха. Средний размер кристаллитов составлял 10 – 15 нм после синтеза. Порошки характеризовались моноклинной фазой и для превращения их в кубическую фазу производили отжиг при температурах 700 – 1300 °С. Спекание данных порошков в вакууме при температуре 1950 °С позволило получить прозрачную керамику с пропусканием выше 80% на длине волны 1 мкм.

В работе [53] были получены нанопорошки состава $\text{Tm}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ со средним размером 10 – 40 нм аналогичным способом. Авторы отмечают различие в макросоставе синтезированного порошка $(\text{Tm}_{0,04}\text{Gd}_{0,96})_2\text{O}_3$ и материала мишени $(\text{Tm}_{0,051}\text{Gd}_{0,949})_2\text{O}_3$, связанную с различной скоростью испарения Tm_2O_3 и Gd_2O_3 . По результатам РФА порошки характеризовались моноклинной структурой и при температуре отжига вплоть до 1200 °С не наблюдалось перехода в кубическую фазу.

В работе [54] аналогичным способом были получены нанопорошки состава $(\text{Nd}_{0,008}\text{Y}_{0,496}\text{Gd}_{0,496})_2\text{O}_3$ в моноклинной фазе. Порошки после отжига при температуре 1300 °С полностью переходят в кубическую фазу. Спеканием в вакууме при температуре 1760 °С в течение 10 часов получена прозрачная керамика с пропусканием 78,3 % на длине волны 1070 нм.

Достоинством метода лазерной абляции является сохранение высокой химической чистоты синтезируемых порошков, возможность управления размером частиц, получение нанодисперсных частиц (10 – 40 нм), относительно высокая производительность синтеза (10 – 20 г/час).

Главным недостатком метода является получение частиц Y_2O_3 и Gd_2O_3 в моноклинной фазе. Отжиг порошков Y_2O_3 и смешанных растворов Y_2O_3 -

Gd_2O_3 при высоких температурах (1100 – 1300 °С) и фазовый переход (В → С) приводят к укрупнению частиц и образованию агломератов, что ухудшает спекаемость порошков. Синтез порошков Gd_2O_3 с кубической сингонией, а следовательно, кубической керамики Gd_2O_3 невозможен, ввиду необратимости фазового перехода С → В для данного состава.

Другими недостатками метода является высокая стоимость оборудования, неидентичность макросостава мишени и синтезированного порошка, сложности масштабирования процесса.

1.4.2 Осаждение из растворов

Метод осаждения заключается в получении промежуточных соединений РЗЭ, например гидроксида или карбоната, из водных растворов солей РЗЭ под действием различных осадителей и их последующим превращением в оксид РЗЭ при отжиге порошка. В зависимости от способа проведения осаждения различают следующие подвиды данного метода: гомогенное и гетерогенное осаждение.

Метод гомогенного осаждения, заключается в контролируемом гидролизе осадителя, например карбамида, при повышенных температурах (80-100 °С) в водном растворе солей РЗЭ. По мере разложения карбамида происходит сдвиг рН раствора в щелочную область и образование гидроксидов или гидрокарбонатов РЗЭ.

В работе [55] были получены нанопорошки состава $(Er_{0,03}Yb_{0,2}Y_{0,77})_2O_3$. Раствор, содержащий нитраты редкоземельных металлов, карбамид и $Na_2ЭДТА$ (натриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты), выдерживали при температуре 90 °С в течении 3 часов. После прокаливании при температуре 850 °С был получен нанопорошок, состоящий из агломератов частиц со средним размером кристаллитов 100 нм.

Авторами [56] была показана возможность управления морфологии осажённых порошков путём введения добавки $(NH_4)_2SO_4$. В процессе осаждения сульфатные группы включаются в состав осадка и при отжиге

порошков препятствуют их агломерации. Использование добавки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ позволило уменьшить размер частиц Y_2O_3 с 200-300 нм до 100 нм.

Метод гомогенного осаждения позволяет получать нанодисперсные порошки с узким распределением по размеру. Основным недостатком метода является низкая производительность, многостадийность и трудоёмкость процесса синтеза.

Метод гетерогенного осаждения широко применяется для получения различных нанопорошков оксидов металлов и заключается в осаждении нерастворимого соединения редкоземельного металла из раствора путём добавления осадителя, например гидрокарбоната или гидроксида аммония, и последующего её разложения с образованием фазы оксида.

В работе [57] в раствор, содержащий нитрат иттрия и иттербия, вводили раствор гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 в качестве осадителя и небольшое количество сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в качестве дисперсанта. После окончания процессов осаждения и старения, осадок промывали водой и этанолом для удаления растворимых и адсорбированных осадком примесей, ионов SO_4^{2-} . Далее осадок сушили и прокачивали для получения кристаллической фазы. Полученные частицы имели размер 22 – 36 нм в зависимости от температуры прокачивания. Методом вакуумного спекания из данных порошков получена плотная прозрачная керамика состава $(\text{Yb}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$.

Прозрачная керамика лазерного качества $(\text{Yb}_{0,05}\text{Lu}_{0,95})_2\text{O}_3$ была получена авторами [58] путём спекания порошков, полученных по аналогичной методике, методами вакуумного спекания и ГИП. Аналогичным образом была получена керамика состава $(\text{Yb}_{0,05}\text{Y}_{0,95})_2\text{O}_3$ [59]. Было показано, что соотношение количества осадителя к количеству ионов РЗЭ $R = n(\text{NH}_4\text{HCO}_3)/n(\text{REE}^3)$ оказывает влияние на морфологию порошков и итоговую прозрачность керамики. Оптимальным R является 4,8 и 4 для керамики на основе Lu_2O_3 и Y_2O_3 соответственно.

В работе [60] аналогичным образом, используя NH_4OH в качестве осадителя, получали порошки Gd_2O_3 и $(\text{Er}_{0,05}\text{Gd}_{0,95})_2\text{O}_3$. Полученные наночастицы имели форму стержней и после прокаливания при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ имели размер $6 - 16\text{ нм}$.

Достоинством метода гетерогенного осаждения является его доступность, распространённость необходимого оборудования и используемых прекурсоров.

Основным недостатком является коагуляция частиц во время старения осадка и его сушки с образованием «твердых» агломератов, не разрушающихся при размоле и прессовании. Другими недостатками является сегрегация легирующих примесей, отклонение макросостава осадка от заданного, многостадийность процесса, большое количество варьируемых параметров синтеза, длительность и сложность масштабирования.

1.4.3 Золь-гель

Сущность метода золь-гель заключается в превращении истинного раствора соли РЗЭ в коллоидный раствор (золь), а далее в гель путём высушивания, который далее отжигают с образованием фазы оксида РЗЭ.

В работе [61] раствор оксоизопропоксида иттрия $\text{Y}_5\text{O}(\text{OPr}^i)_{13}$ в толуоле смешивали с раствором $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в смеси воды и изопропанола с образованием белого геля. Гель сушили и отжигали при температуре $300-800\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием нанопорошка состава $(\text{Eu}_{0,005}\text{Y}_{0,995})_2\text{O}_3$ с размером зерна $17 - 45\text{ нм}$ соответственно.

Синтез нанопорошков оксида иттрия из гелей, полученных в системах нитрата иттрия с лимонной, винной, малоновой, щавелевой и уксусной кислотами, был исследован в работе [62]. Органические кислоты выступают в качестве хелатирующих лигандов для ионов Y^{3+} и при термообработке способствуют снижению агломерированности порошков. Размер кристаллитов составляет $40-70\text{ нм}$ после отжига при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$, форма агломератов зависит от типа лиганда и его концентрации: возможно

получение микроволокон (длиной 7-10 мкм), кубических, шарообразных частиц или пенообразной морфологии.

Авторы [63] получали нанопорошки состава $\text{Eu}:(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3$ методом Печини. Раствор хлорида иттрия, хлорида гадолиния с добавкой оксида европия в воде смешивали с этиленгликолем и лимонной кислотой. После сушки при температуре 80 °С образовывался гель, который отжигали при температуре 1100 °С. Оптимальный состав, имеющий наибольшую интенсивность люминесценции, $(\text{Y}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_2\text{O}_3+3 \text{ вес.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$. Полученные частицы имели размер 100-150 нм.

В работе [64] применяли модифицированный метод Печини. Раствор, содержащий нитраты гадолиния и неодима, лимонную кислоту и PVP (поливинилпирролидон), сушили при температуре 70 °С до образования геля, в котором равномерно распределены ионы РЗЭ. Последующий отжиг геля приводит к разложению органической матрицы и образованию фазы оксида. Полученные порошки имели средний размер кристаллитов 30 нм.

Достоинством золь-гель метода является образование нанодисперсных частиц, доступность оборудования для проведения процесса, возможность введения разнообразных катионов в синтезируемый материал. Главным недостатком является большое количество органических веществ, которые сложно получить в чистом виде, загрязнение порошка углеродом, при термическом разложении геля, для методик, использующих металорганические соединения – высокая сложность синтеза и высокая стоимость прекурсоров.

1.4.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) представляет собой автоволновое горение прекурсора, в котором химическая реакция локализована в зоне горения, самопроизвольно распространяющейся по химически активной среде [65]. Модификация метода, называемая СВС растворов или растворное горение, позволяет синтезировать нанодисперсные

порошки оксидов металлов. Для этого раствор нитрата металла и восстановителя сушат до образования геля. В качестве восстановителя применяются органические горючие: глицин, карбамид, лимонная кислота, глицерин, глюкоза, сахароза, карбогидразид, ацетилацетон. При термическом воздействии смесь загорается и, выделяющаяся в ходе реакции энергия, способствует прохождению волны горения по всему объёму прекурсора. Данный метод пригоден для получения порошков металлов, простых и сложных оксидов, фосфатов и гидроксифосфатов и оксисульфидов [66].

В работе [67] в качестве окислителя выступал нитрат иттрия, а в качестве восстановителя (горючего) использовали органические соединения: оксалодигидрозид, малондигидрозид, глицин, диформилгидразин, тетраформал трис-азин и 3-метилпиразол-5-он. Термолиз смеси проводили на воздухе при температуре 400 °С. Вначале смесь закипала, испарялась вода и начиналось разложение исходных компонентов с образованием N_2 , $HNCO$ и NH_3 . Смесь загоралась, и в результате реакции образовывалась пена, состоящая из тонкодисперсного Y_2O_3 . Размер агломератов зависел от типа восстановителя и находился в диапазоне 1,22 – 3,84 мкм.

В работе [68] было изучено влияние соотношения окислителя (нитрат иттрия) и восстановителя (глицин) $Ox:Red$ на свойства получаемого порошка. Самовоспламенение было зафиксировано при соотношении концентраций 1:1 – 1:2,5. В бедных и сверхбогатых по восстановителю смесях 1:0,5 – 1:1, 1:3,0 открытого горения не наблюдалось, реакция, по-видимому, шла в тлеющем режиме. В зависимости от соотношения $Ox:Red$ размер кристаллитов изменялся в диапазоне 8 – 30 нм, а удельная поверхность составляла 44 – 165 m^2/g . При этом было показано, что размер кристаллитов и удельная площадь поверхности друг с другом однозначно не коррелируют, в связи с различной глубиной протекания реакции в различных по стехиометрии смесях.

В работе [69] в качестве прекурсора для СВС была исследована система $Y(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1-x)}$. Оптимальный состав прекурсора на основании

термодинамических расчётов и эксперимента определен $0,61 \leq x \leq 0,65$, обусловленный высокой адиабатической температурой, большим объёмом выделяющихся газов, препятствующих агломерации порошка и низкой вероятностью загрязнения продукта углеродом.

В работе [70] нанопорошки $(Eu_xGd_{1-x})_2O_3$ ($x = 0,03, 0,05, 0,075, 0,01, 0,12$) были получены методом СВС, в качестве окислителя использовали нитраты европия и гадолиния, а в качестве восстановителя – карбамид, также в раствор вводили этиленгликоль в качестве дисперсанта. Полученные порошки имели размер кристаллитов 7-23 нм в зависимости от температуры отжига и находились в кубической фазе.

Этиленгликоль в качестве восстановителя использовали в работе [71] для синтеза порошков Y_2O_3 . При соотношении $Ox:Red$ 0,35 – 0,75 (0,5 – стехиометрический состав) наблюдалась самоподдерживающаяся реакция горения, при избытке окислителя свыше стехиометрического цвет продукта становится коричневым, что связано с загрязнением порошка углеродом. Размер кристаллитов после отжига находился в диапазоне 5 – 17 нм.

Авторы [72] синтезировали порошки $Eu:(Y_xGd_{1-x})_2O_3$, используя глицин в качестве восстановителя. При синтезе состава $Eu:Gd_2O_3$ образовывалась моноклинная фаза, при введении 7 – 30% иттрия – смесь моноклинной и кубической фаз, при содержании оксида иттрия 40% - стабилизировалась кубическая фаза. Авторами показано, что оптимальными с точки зрения интенсивности люминесценции, являются составы $Eu^{3+}:(Y_{0,5}Gd_{0,5})_2O_3$ и $Eu^{3+}:(Y_{0,7}Gd_{0,3})_2O_3$ – интенсивность люминесценции в них выше, чем в индивидуальных оксидах, за счёт искажений кристаллической решётки.

Показано [73], что введение LiF в состав прекурсора во время СВС синтеза увеличивает кристалличность порошков, эквивалентный диаметр частиц, определённый методом БЭТ для чистого Y_2O_3 , составляет 52 нм, а для $Y_2O_3 + 1 \text{ мас.}\% LiF$ – 187 нм. Тщательный подбор соотношения $Ox:Red$ позволил снизить остаточную пористость в керамике, полученной из данных

порошков, в 7,5 раз и получить после спекания пропускание на уровне 84,5% на длине волны 5 мкм.

В лаборатории Высокочистых оптических материалов ИХВВ РАН метод СВС разрабатывается в течении 15 лет и был успешно применен для синтеза нанодисперсных индивидуальных и смешанных оксидов РЗЭ: Y_2O_3 [74], Lu_2O_3 [75], Ho_2O_3 [76], Dy_2O_3 [76], Sc_2O_3 [77], Tb_2O_3 [78], Er_2O_3 [79], Yb_2O_3 [80], алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ [81], композитных материалов $MgO-Y_2O_3$ [82], $MgO-Gd_2O_3$ [83].

Достоинствами метода СВС является легкость управления температурой реакции, зависящей от состава прекурсора, широкий круг доступных в чистом виде восстановителей, универсальность метода, доступность оборудования, в некоторых случаях отсутствие дополнительных стадий обработки порошка перед спеканием.

Основным недостатком метода является загрязнение продукта синтеза углеродом, что ухудшает спекаемость порошков. Кроме того, малая насыпная плотность порошков, пластинчатая морфология синтезируемых частиц и образование агломератов [82] затрудняет получение компакта, необходимого для дальнейшей обработки. Сложности также возникают с масштабированием процесса синтеза.

1.4.5 Пиролиз аэрозолей в реакторе с горячей стенкой

Пиролиз аэрозоля в реакторе с горячей стенкой (спрей-пиролиз, spray pyrolysis, SP) – это процесс синтеза материалов, в котором прекурсор предварительно разбивается на капли и подаётся в потоке газа в горячую зону, в которой протекает химическая реакция. Горячая зона создаётся резистивным нагревом и типичные температуры процесса составляют 300-1000 °С (в некоторых конструкциях реакторов до 1700 °С). Для улавливания частиц после горячей зоны используют фильтры различных конструкций: термофоретические [84] – осаждение порошка на охлаждаемые стенки реактора, рукавные фильтры, покрытые слоем PTFE [85], металлические

фильтры-сетки [86], стеклянные фильтры (типа Шотта) [87] или электрофильтры (метод электрофореза) [88]. Материал фильтра не должен загрязнять получаемый материал. В зависимости от конструкции фильтры обогревают для предотвращения конденсации паров воды или наоборот – охлаждают водой.

Методом пиролиза аэрозоля получают нанопорошки и плёнки металлов (Ni, Co, W-сплавы), полупроводников (CdS, ZnS), нитридов (Si_3N_4), оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3) и композитных материалов ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$, ZrO_2/Pt) [89].

При попадании капли прекурсора в горячую зону, в ней протекают процессы испарения растворителя, осаждения твердой фазы, термического разложения или инициации химической реакции и формирование целевой фазы см. рис. 1.3.

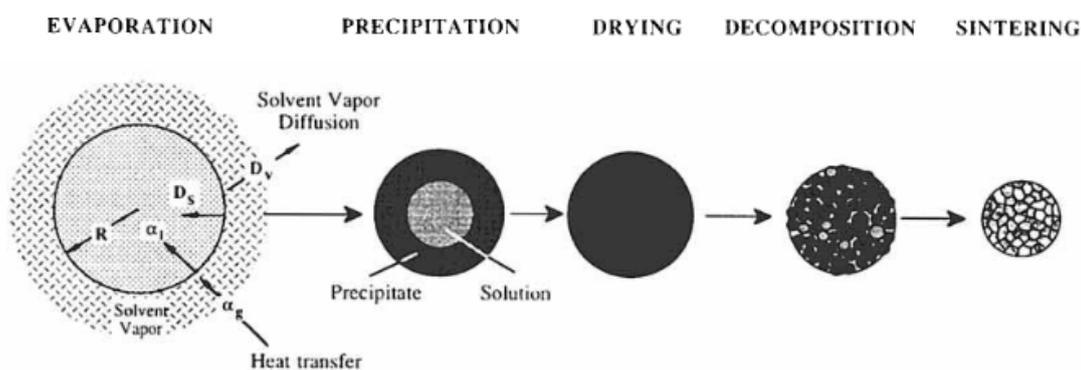


Рисунок 1.3 – Стадии процесса пиролиза аэрозоля [90]

Прекурсоры

Свойства порошков, синтезируемых методом SP, прежде всего морфология и гранулометрический состав частиц, зависят от типа выбранного прекурсора и условий проведения синтеза. Рассмотрим влияние данных параметров на примере получения некоторых порошков методом SP.

В работе [91] синтезировали частицы CeO_2 из различных индивидуальных солей церия [91]. Из нитрата и ацетата церия, после пиролиза аэрозоля при $650\text{ }^\circ\text{C}$ образовывались смеси плотных частиц со средним диаметром $36 - 61\text{ нм}$ и микросфер со средним диаметром $139-600\text{ нм}$. При

использовании церий-аммонийного нитрата $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ образовывались плотные частицы со средним диаметром 204 нм.

Частицы типа «микросфера» - наиболее вероятная морфология в методе SP, что является нежелательным для технологии прозрачной керамики. При нагреве капли осаждение твердой фазы начинается на её границе, инкапсулируя остатки растворителя внутри. Его удаление может происходить без разрушения стенки или с разрушением, в результате которого образуются сильно пористые частицы или происходит их разрушение. Этот механизм реализуется для исходных солей, растворимость которых уменьшается с повышением температуры. Так для ацетата церия растворимость понижается при нагреве (115 г/л при 15 °С и 100 г/л при 25 °С).

В случае если температура плавления соли (гидрата) ниже температуры кипения воды, твердая фаза, кристаллизующаяся по мере удаления растворителя, расплавляется и при дальнейшем повышении температуры пары воды разрушают стенку частицы, формируя поры. Такой механизм реализуется для гексагидрата нитрата церия, с температурой плавления 60 °С: его растворимость повышается с ростом температуры 637 г/л при 25 °С и 739 °С при 50 °С.

Плотные частицы могут формироваться в случае, если растворимость соли повышается с ростом температуры и температура её плавления выше температуры кипения воды. Для церий-аммонийного нитрата температура плавления составляет 300 °С, а растворимость повышается от 1409 г/л при 25 °С до 2268 г/л при 85,6 °С.

Другой механизм формирования плотных частиц реализовали авторы [92] при получении Cu_2O из раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. При проведении синтеза при температурах свыше 1000 °С наблюдалось повышение плотности частиц, связанное с их спеканием в процессе синтеза. Время нахождения частицы в горячей зоне не превышало 5 с. Для эффективного спекания частицы требуется достижение температуры $>0,8 T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}(\text{Cu}_2\text{O}) = 1235$ °С). Для оксидов РЗЭ и других керамических материалов, имеющих значительно

большие $T_{пл}$ (>2000 °C), реализация такого механизма наблюдается при синтезе порошков в пламени, что будет обсуждено ниже.

Авторы [93] провели моделирование стадий испарения и осаждения промежуточных продуктов и их термоллиза, происходящих при пиролизе аэрозоля нитрата иттрия в воде. Стадией, оказывающей наибольшее влияние на морфологию частиц, является термоллиз промежуточной твердой фазы – гидрата нитрата иттрия. При нагревании капли, испарение растворителя и образование расплава нитрата иттрия в кристаллизационной воде происходит быстро. На границе капли начинает образовываться твердая фаза оксонитратов иттрия и фронт кристаллизации движется от поверхности капли к её центру. При термоллизе глубинных слоёв выделяющиеся газы «надувают» формирующуюся частицу, приводя к образованию полых пористых сфер, раковинообразных и сломанных частиц.

В основном в качестве прекурсоров в методе пиролиза аэрозолей применяют нитраты, хлориды, ацетаты и некоторые другие соли металлов [94]. Для модификации морфологии, уменьшению размера частиц и снижению агломерации в состав растворов вводят добавки, изменяющие ход реакции пиролиза.

В работе [95] исходный прекурсор представлял собой раствор $Ce(NO_3)_3$ и диметилксалата $(CO_2CH_3)_2$. При тщательно контролируемых температуре и влажности аэрозоль подвергали нагреву. При гидролизе диметилксалата образовывалась щавелевая кислота, реагирующая с ионами Ce^{3+} с образованием осадка оксалата церия $Ce_2(C_2O_4)_3$. Далее аэрозоль попадал в нагретую камеру (300-600 °C), где оксалат церия разлагался до оксида. Данный подход сочетает в себе достоинства метода гомогенного осаждения, позволяющего получать частицы правильной формы с малой дисперсией по размерам и метода пиролиза, позволяющего значительно уменьшить коалесценцию капель, коагулирование и спекание частиц на этапе формирования фазы оксида.

Авторы [96] в раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ вводили добавку этиленгликоля. При пиролизе такой смеси в каждой капле протекала реакция, аналогичная процессу СВС, что позволило снизить агломерацию частиц и изменить их морфологию. Установлено, что при соотношении концентраций Co^{3+} :этиленгликоль = 1:3 форма частиц сферическая, а при соотношении большим, чем 1:1, выделяющиеся при термоллизе этиленгликоля газы разрушали сферы и формировали структуру пены или обломков, напоминающую структуру частиц, синтезируемых методом СВС.

Генерация аэрозоля

Генерация аэрозоля (атомизация) – ключевой параметр процесса пиролиза, определяющий размер капли и размер синтезируемых частиц. При пиролизе аэрозолей часто реализуется механизм «1 капля – 1 частица», и при рассмотрении процессов и химических реакций принимается, что каждая капля представляет собой микрореактор, не взаимодействующий с остальными. В реальных системах капли могут сталкиваться и коалесцировать или сталкиваться и разбиваться на несколько капель, что маловероятно из-за низких скоростей потока газа <1 м/с. Для керамической технологии требуется получение субмикронных неагломерированных частиц, поэтому формирующийся аэрозоль должен состоять из как можно более мелких капель, а процесс коалесценции должен быть подавлен. Для уменьшения числа столкновений капель можно уменьшить их объёмную концентрацию, либо создать условия для ламинарного движения потока капель в реакторе.

Применяемые методы распыливания подразделяются на: гидравлические, пневматические, механические, электростатические и ультразвуковые [97] (см. таблицу 1.3).

Таблица 1.3 – Типичные параметры, достигаемые при различных способах распыливания, используемых в методе пиролиза аэрозоля [90]

Способ	Размер капель, мкм	Скорость распыливания, см ³ /мин	Линейная скорость капель, м/с
Пневматическое распыливание	10-100	3 и выше	5-20
Механическое распыливание	30-4000	0,5-5	60-100
Ультразвуковое распыливание	1-100 0,5-5 [98]	<2 <6 [98]	0,2-0,4
Электростатическое распыливание	0,1-10	-	1-5

Гидравлическое распыливание представляет собой метод, при котором жидкость проходит через форсунки, приобретает высокую скорость. При попадании в свободную среду жидкость приобретает форму струи или плёнки, которая на некотором удалении от форсунки разрушается с образованием капель. Гидравлические форсунки работают при высоких давлениях жидкости, отличаются высоким расходом, образуют достаточно крупные и неравномерные аэрозоли, поэтому в процессах SP не применяются.

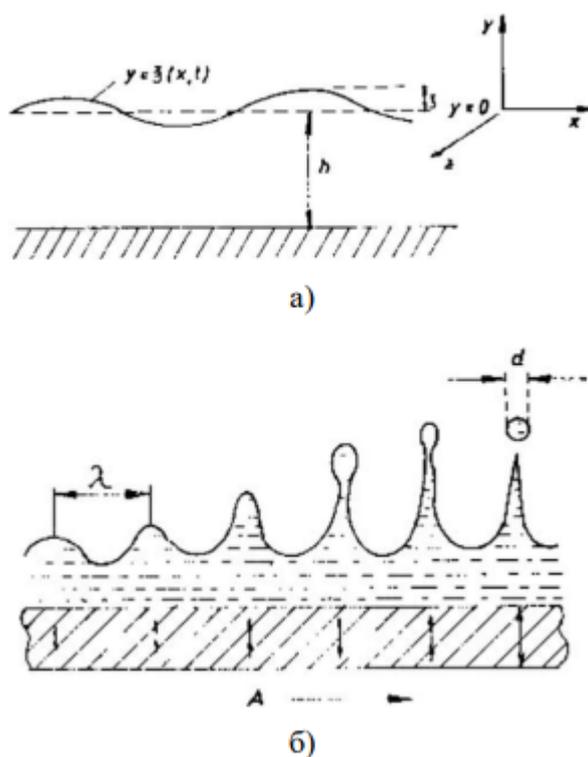
При механическом распыливании жидкость получает энергию от трения с быстровращающимся рабочим элементом. Под действием центробежных сил жидкость срывается с распылителя в виде пленок или струй и дробится на капли.

Пневматическое распыливание связано с динамическим взаимодействием жидкости и высокоскоростного потока газа. Благодаря высокой скорости газового потока жидкость выходит из форсунки в виде нити и распадается на капли.

Электростатическое распыливание – это процесс, при котором жидкость распыливается под действием электростатического разряда, в результате чего жидкая струя или пленка распадается на капли под действием кулоновских сил.

Ультразвуковое распыливание – это метод, при котором жидкость разбивается на капли благодаря колебаниям, создаваемым ультразвуковым пьезоэлектрическим или магнитострикционным генератором.

Наиболее часто используемый метод распыливания для процесса пиролиза аэрозоля – ультразвуковой [90], [94], [99]. Механизм формирования капель представлен на рис. 1.4 [100].



а) распространение волн на поверхности раствора, б) формирование капель аэрозоля, h – высота столба жидкости над ультразвуковой мембраной, λ – длина волны ультразвуковых колебаний, d – диаметр капли аэрозоля

Рисунок 1.4 – Механизм формирования капель под действием ультразвуковых колебаний

Ультразвуковые генераторы создают колебания в столбе жидкости в параллельном и перпендикулярном направлении относительно плоскости колеблющейся пластины. Форма образующихся волн обусловлена поверхностной энергией, геометрией ёмкости и частотой ультразвукового генератора. При высоких частотах (>1 МГц) ультразвуковые колебания приводят к формированию монодисперсных аэрозолей, однако за счёт коалесценции капли растут в размерах. В условиях синтеза реальные аэрозоли полидисперсны. Средний размер капель d_L , м, генерируемый ультразвуковым распылителем, можно рассчитать на основании следующих уравнений [90]:

$$d_L = \left(\frac{\pi * \sigma}{\rho * f^2} \right)^{1/3} \quad (1.1)$$

$$d_L = 0,34 * \left(\frac{8 * \pi * \sigma}{\rho * f^2} \right)^{1/3} \quad (1.2)$$

где σ – поверхностное натяжение раствора, Н/м; ρ – плотность раствора, кг/м³; f – частота генератора, Гц. Уравнения (2.1) и (2.2) отличаются друг от друга эмпирическими коэффициентами.

Зная концентрацию прекурсора, можно рассчитать средний размер частиц:

$$d_p = d_L * \left(\frac{C_s * M_0}{\rho * M_s} \right)^{1/3} \quad (1.3)$$

$$d_p = \frac{d_L}{10} * \left(\frac{C_{sm} * M_0}{2 * \rho} \right)^{1/3} \quad (1.4)$$

где C_s – концентрация раствора, кг/м³; C_{sm} – концентрация раствора, моль/л; M_0 – молярная масса оксида, г/моль; M_s – молярная масса соли, г/моль; ρ – плотность оксида, кг/м³.

Получение порошков оксидов РЗЭ методом SP

Существует ограниченное число работ, в которых метод пиролиза аэрозоля был применён для получения нанодисперсных оксидов РЗЭ, работ, посвященных получению прозрачной керамики из данных порошков, не обнаружено.

В работе [101] авторы синтезировали нанодисперсные порошки Y_2O_3 пиролизом дивалоилметаната (тетраметилгептандионата) иттрия в газовой фазе. Пары прекурсора, подавались в реактор в потоке аргона, в качестве окислителя использовался кислород. Горячая зона представляла собой корундовую трубу диаметром 90 мм при температуре 1000 °С, обогреваемую резистивным нагревом. Улавливание порошка производили методом термофореза. Полученные порошки имели средний размер кристаллитов 10 нм и кубическую кристаллическую решетку.

В работе [102] использовали метод спрей-пиролиза при низком давлении (4000 и 13333 Па) для получения нанопорошков $Eu^{3+}:Y_2O_3$. Для генерации аэрозоля применяли стеклянный фильтр типа Шотта со средним размером пор 5,5 мкм. В качестве прекурсора использовали раствор нитратов иттрия и европия с концентрацией 0,015-0,45 М. Поток газа носителя (воздух) и прекурсор подавался на стеклянный фильтр, и превращался в аэрозоль, состоящий из капель прекурсора со средним размером капель 2 мкм. Температура реактора составляла 1500-1700 °С. Были получены нанопорошки с размером зерна кристаллитов 18,9-24,9 нм, при этом, использование разбавленных растворов приводило к формированию субмикронных слабоагломерированных частиц, а применение концентрированных растворов – к образованию нанодисперсных частиц.

Авторы [103] синтезировали порошки состава $(Er_{0,005}Yb_{0,025}Y_{0,97})_2O_3$ из водных растворов нитратов РЗЭ. Аэрозоль, полученный с помощью ультразвукового генератора, подавался в потоке воздуха в трубчатую печь с тремя температурными зонами (200, 900, 900 °С) с общей длиной 1,9 м. Диаметр полученных частиц составлял 300-2000 нм, после отжига при температуре 1100 °С частицы имели сферическую морфологию и размер зерна 69 нм. Была показана высокая гомогенность макросостава по матричным и легирующим компонентам.

В работе [104] порошки высокоэнтропийных смешанных оксидов в системе $(Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Y)_2O_3$ были синтезированы распыливанием

раствора нитратов РЗЭ с помощью ультразвукового генератора в потоке кислорода. Температура синтеза составляла 1150 °С. Полученные частицы имели сферическую морфологию, широкий разброс по размерам 50-4000 нм с средним размером 560 нм.

В работе [105] были получены нанопорошки CeO_2 из водных растворов нитрата церия с добавкой лимонной кислоты и этиленгликоля. Показано, что введение органических добавок изменяет морфологию получаемых частиц: образуются сферические разломленные частицы с тонкой стенкой. Последующий отжиг при температурах свыше 1100 °С изменяет морфологию полученных частиц с образованием вытянутых частиц с размерами в диапазоне 300 – 2000 нм. Размер кристаллитов по данным РФА анализа изменяется в диапазоне 10-80 нм в зависимости от температуры отжига порошков. Последующий размол частиц позволяет в некоторой степени деагломерировать порошок, однако жесткие агломераты не разрушаются.

Аналогичным образом были синтезированы порошки состава $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$ [106]. Размер кристаллитов после отжига порошков составлял 48-78 нм. С помощью ПЭМ показано, что частицы после размола, представляют собой агломераты кристаллитов со средним размером 400 нм. Наличие пор в таких агломератах может препятствовать получению беспористой керамики.

Нанопорошки $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ были синтезированы авторами [107] из растворов нитратов РЗЭ в воде. В работе было изучено влияние частоты ультразвукового генератора, концентрации прекурсора, расхода газа-носителя и температуры на свойства получаемых порошков. Показано, что наибольшее влияние на свойства получаемых порошков оказывают температура синтеза и концентрация прекурсора. Были получены образцы порошков с медианными размерами в диапазоне 144-446 нм. Спекание порошков производили на воздухе при температуре 1400 °С в течении 2 ч на дилатометре Netzsch DIL 402 С. Показано, что порошки с меньшими размерами и более узким распределением обладают повышенной спекаемостью. В результате спекания

получены образцы с плотностью до 99%. На СЭМ изображениях полученных керамик поры не визуализируются, сохраняется нормальный рост зерен.

Достоинствами метода пиролиза аэрозоля являются:

1. Повторяемость результатов и непрерывность: реакторы пиролиза аэрозоля работают в непрерывном режиме, в отличие от всех периодических химических методов, описанных выше. Формирование каждой частицы происходит в идентичных условиях, дисперсия параметров частиц обуславливается в основном методом генерации аэрозоля;

2. Механизм «одна капля – одна частица»: независимость протекания реакций разложения в каждой капле позволяет тонко регулировать свойства частиц подбором прекурсора, газодинамического режима и его термообработки;

3. Универсальность: метод можно применять для различных по химической природе соединений (неорганические и органические соли, металорганические соединения, прекурсоры с добавками восстановителей, прекурсоры с добавками осадителей) и сочетать его с разработанными химическими методиками (осаждения, золь-гель, СВС).

Недостатками метода пиролиза аэрозоля являются:

1. Сложность сохранения химической чистоты: улавливание частиц на фильтрах может приводить к загрязнению порошков фильтрующим материалом;

2. Метод поддается масштабированию, однако сложность представляет сохранение качества распыливания жидкости;

3. Отсутствие надёжных и производительных методик формирования монодисперсных аэрозолей;

4. Необходимость применения систем очистки отходящих газов от пыли и газообразных продуктов реакций.

1.4.6 Пиролиз аэрозолей в пламени

Родственным методу SP является синтез нанодисперсных порошков пиролизом аэрозолей в пламени (flame-spray pyrolysis, FSP). В данном методе горячая зона реакции создается газоздушным или газокислородным пламенем. При этом температура процесса может превышать 2000 °C при использовании водород-кислородного или ацетилен-кислородного пламени, а типичное время нахождения частицы в горячей зоне не превышает 1 с. Исторически первыми материалами, полученными методом FSP, были технический углерод (конец 19 века) и SiO₂ (40-ые годы 20 века). Сегодня метод успешно применяется для крупнотоннажного получения порошков технического углерода, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃. В лабораторных условиях разрабатываются подходы по получению порошков и плёнок ZnO, ZrO₂, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, SnO₂, Ca₅(PO₄)₃OH, MgAl₂O₄, Y₂O₃, Lu₂O₃ [108] и другие. В специальных условиях возможно получение металлических частиц и плёнок (Bi, Co, Cu,), а также сульфидов, фторидов, хлоридов, фосфидов различных металлов [109].

Для метода пиролиза аэрозоля в пламени также реализуется механизм «одна капля – одна частица», поэтому все рассуждения о тонкости распыливания, приведенные в описании метода пиролиза аэрозоля, применимы и здесь. При этом наиболее часто применимым методом распыливания является пневматическое: в центральный капилляр форсунки подают раствор прекурсора, а через кольцевые отверстия газы (водород, кислород, воздух). Улавливание частиц происходит на аналогичных методу SP фильтрах.

По способу организации процесса пиролиза, а именно типу используемых прекурсоров, выделяют следующие реализации метода FSP [108]:

1. Пиролиз газообразных продуктов (Vapour-fed spray pyrolysis, VAFS) представляет собой сжигание газообразных прекурсоров для получения порошков. Этот метод нашёл широкое применение для

промышленного синтеза SiO_2 из SiCl_4 , TiO_2 из TiCl_4 , Al_2O_3 из AlCl_3 , С (сажа). Для данного метода требуется применение летучих прекурсоров с высоким давлением паров, что накладывает существенные ограничения на номенклатуру получаемых материалов. Синтез порошков оксидов РЗЭ таким способом возможен при использовании паров β -дикетонатов и некоторых других органометаллических комплексов [110], однако высокая стоимость и низкая летучесть таких соединений ограничивает их использование;

2. Пиролиз растворов солей в пламени (Flame-assisted spray pyrolysis, FASP). В данном методе применяются доступные неорганические и органические соли металлов (хлориды, нитраты, ацетаты), а их нагрев осуществляется в пламени горелки. В основном применяют водород-кислородное ($\text{H}_2\text{-O}_2$), метан-кислородное ($\text{CH}_4\text{-O}_2$) или ацетилен-кислородное ($\text{C}_2\text{H}_2\text{-O}_2$) пламена;

3. Пиролиз высокоэнтальпийных растворов (Flame spray pyrolysis, FSP, отдельного названия данный подход в литературе не имеет). В данном подходе применяют металлоорганические или органометаллические соединения металлов, такие как алкоксиды, ацетилацетонаты или β -дикетонаты, в органических растворителях, а пламя, которое называют пилотным, используется только для поджига аэрозоля. Критерием выделения данного подметода является отношение энтальпии прекурсора к суммарной энтальпии прекурсора и газовой смеси – энтальпия первого должна составлять не менее 50%.

Существует малое число работ, в которых сообщается о получении порошков оксидов РЗЭ методом FSP, в целом удовлетворяющих требованиям, приведенным выше в разделе 1.3. В работе [111] авторы получили порошки состава $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ с размером частиц в диапазоне 100-1000 нм за счёт использования растворов нитратов РЗЭ в этаноле низкой концентрации (<0,05 М). С использованием органометаллических прекурсоров, таких как этилгексаноат иттрия в растворе уксусного ангидрида и толуоле, авторами

[112] получены плотноспеченные порошки $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ с размером кристаллитов 11 – 23 нм и управляемым фазовым составом.

Существует только одна научная статья, посвященная получению порошков оксидов РЗЭ (Lu_2O_3) методом FSP, в которой сообщается о спекании прозрачной керамики [5]. В качестве прекурсора использовался раствор нитрата лютеция в этаноле. Средний размер кристаллитов полученных порошков составлял 15 нм, удельная площадь поверхности 28,9 м²/г. Было показано, что при варьировании расхода кислорода, возможно получение порошков, характеризующихся кубической сингонией, так и порошков, характеризующихся наличием примесной моноклинной фазы. Сочетанием методов горячего прессования и горячего изостатического прессования была получена прозрачная керамика с размерами зёрен 5-30 мкм, однако подробного описания методики консолидации и характеристики полученного материала не приводится.

Метод FSP коммерциализирован компанией Nanoceroh Inc. (США) для получения порошков $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [113], $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [114] и других, что подчёркивает его пригодность для технологии прозрачной керамики. В патенте [114] показана возможность получения порошков YAG и спекания керамики высокого оптического качества с пропусканием 83,5% на длине волны 1064 нм. В качестве прекурсора используются растворы пропионата иттрия и ацетилацетоната алюминия в метаноле. Сообщается, что размеры синтезируемых частиц находятся в диапазоне от 10 до 200 нм.

Таким образом, основными достоинствами метода FSP являются:

1. Высокие достижимые температуры и короткое время процесса. Температура процесса легко настраивается выбором прекурсора и типа пламени, а также конфигурацией горелочного устройства и может находиться в пределах 800-2400 °С. При оптимизации параметров синтеза возможно получение нанодисперсных неагломерированных частиц;
2. Возможность применения разнообразных прекурсоров в том числе недорогих неорганических;

3. Масштабируемость.

Недостатками метода являются большая материалоемкость, высокие требования к дизайну и качеству изготовления горелочного оборудования, высокая стоимость и трудоёмкость синтеза органометаллических прекурсоров, а также их взрыво- и пожароопасность.

1.5 Методы спекания прозрачных керамик

Для получения прозрачной керамики выбранные методы спекания должны обеспечить достижение теоретической плотности материала. Перед спеканием требуется формование компакта (порошковой заготовки). Основными методами являются сухое и полусухое прессование порошка в прессовой оснастке, пластическая формовка и шликерное литьё. Коллоидные методы включают в себя образование осадка из суспензии (путём фильтрования или центрифугирования), золь-гель или электрофоретическое осаждение [26].

Спекание компакта производится в печах без приложения давления или прессах специальной конструкции с приложением одноосного или изостатического давления.

Свободное спекание представляет собой высокотемпературный отжиг компактов в воздушной, газовой атмосфере или вакууме, и является наиболее распространённым и экономичным методом. Типичные температуры спекания составляют $\sim 0,7 T_{пл}$ и для оксидов РЗЭ составляют 1700-2100 °С с временем выдержки 2-40 часов в высоком вакууме (10^{-5} - 10^{-6} мм рт. ст.). Для получения керамики высокого оптического качества требуется введение спекающих добавок. Эффективными добавками для Y_2O_3 являются La_2O_3 [74,115,116], ZrO_2 [117].

Приложение одноосного давления при спекании позволяет значительно интенсифицировать процесс уплотнения за счёт действия механизма пластической деформации компакта и снизить температуру спекания на

~200 °C [26]. Наиболее широко используемым методом является горячее прессование, при котором давление прикладывается одноосно к порошку или предварительно сформированному компактному в пресс-форме, а нагрев осуществляется резистивно. Диапазон температур, используемый при спекании керамик оксидов РЗЭ, составляет 1300-1600 °C, при давлении прессования 30-70 МПа. В таких условиях практически единственным доступным материалом для изготовления оснастки является графит, при этом существует проблема загрязнения спекаемого материала углеродсодержащими примесями. При горячем прессовании оксидов РЗЭ в состав порошка вводят спекающие добавки, например LiF, в количестве 0,5-2 вес.%. При спекании LiF расплавляется и интенсифицирует процесс спекания за счёт механизмов жидкофазной диффузии [118]. Для достижения высокого оптического качества режим спекания должен обеспечивать испарение LiF до образования закрытой пористости, иначе на границах и в тройных точках зёрен происходит образование фазы, обогащённой по LiF, и пропускание керамики значительно ухудшается. Методом горячего прессования получены керамики Y_2O_3 [18,73], $(Yb_{0,05}Lu_{0,25}Gd_{0,7})_2O_3$ [28], Sc_2O_3 [77] высокого оптического качества. Недостатком метода является загрязнение спекаемого материала примесью углерода, низкая производительность и длительность процесса спекания.

Другим методом спекания под одноосным давлением является метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИСП, SPS), в котором нагрев осуществляется путём пропускания импульсов постоянного тока через графитовую пресс-форму. Скорость нагрева в данном методе может достигать 2500 °C/мин. Данный метод успешно применяется для получения прозрачных керамик оксидов РЗЭ, например Y_2O_3 [119,120], $Ho:Lu_2O_3$ [121] и других. Недостатком метода является загрязнение спекаемого материала примесью углерода, высокая энергоёмкость установки и низкая производительность.

Методом горячего изостатического прессования (ГИП) называется способ спекания, при котором к образцу прикладывается всестороннее

давление с помощью инертного газа. Для спекания оксидов РЗЭ типичные условия ГИП составляют 1300-1600 °С при давлении аргона 100-200 МПа в течении 2-40 часов. Компакт перед ГИП должен быть предварительно спечён до плотности ~93-97 % от теоретической, иначе газ, попадая в поры компакта, будет препятствовать уплотнению. Керамики с рекордным на данный момент пропусканием близким к качеству монокристаллов были получены двухстадийным способом: горячее прессование/SPS + ГИП (Lu_2O_3 [5]) или свободное спекание + ГИП (Y_2O_3 [13], $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ [36], $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ [58]), при этом возможно получение керамик без введения спекающих добавок [36]. Недостатком метода является высокая стоимость оборудования, длительность обработки и коробление керамик.

В данной работе в качестве основного метода спекания был использован метод горячего прессования, так как он обеспечивает дополнительную движущую силу спекания и позволяет гибко управлять процессами спекания. Формование компактов производилось методом сухого прессования. Для отдельных опытов была использована ГИП-обработка керамик.

1.6 Заключение к главе 1

Известно большое число работ по получению оптической керамики на основе оксида иттрия, противоположная ситуация наблюдается с получением прозрачных керамик индивидуального оксида гадолиния. Это связано с фазовым переходом в Gd_2O_3 при температуре 1260 °С – существенно меньшей, чем обычно используется для спекания керамик редкоземельных оксидов. Однако, за счёт наименьшей максимальной энергии фононов, близости атомных масс с многими ионами-активаторами, потенциально высокой теплопроводности, керамики на основе оксида гадолиния являются перспективными оптическими материалами.

Возможность образования твердых растворов оксидов иттрия и гадолиния, и стабилизация кубической фазы при высоких температурах

открывает возможность получения керамик на основе смешанных оксидов иттрия и гадолиния. В таких материалах наблюдается уширение полос накачки и эмиссии ионов-активаторов, что является необходимым для разработки лазеров с фемтосекундной длительностью импульсов. В частности, керамики, легированные ионами Tm^{3+} , представляют значительный интерес в качестве лазерных сред, поскольку могут значительно улучшить целевые характеристики лазеров диапазона ~ 2 мкм.

Для получения оптической керамики на основе оксидов иттрия и гадолиния требуется синтез субмикронных порошков высокой химической и фазовой чистоты и минимальной степени агломерации. Перспективными методиками синтеза порошков являются методики пиролиза аэрозоля и пиролиза аэрозоля в пламени. Однако в литературе практически отсутствует информация, касающаяся условий получения таких порошков и возможности их использования в технологии оптической керамики.

Важной задачей является разработка методики консолидации порошков с получением керамики высокого оптического качества. На основании литературных данных перспективным представляется использование метода горячего прессования.

Глава 2 Экспериментальные подходы и методы исследования

2.1 Используемые материалы и реактивы

В качестве исходных соединений были использованы оксид иттрия Y_2O_3 (99,999% Полирит, Россия), оксид гадолиния Gd_2O_3 (99,99% Полирит, Россия), оксид туллия Tm_2O_3 (99,99% Полирит, Россия), фторид лития LiF (хч), азотная кислота HNO_3 (ОСЧ 25-4), уксусная кислота CH_3COOH (ледяная хч), карбамид $(NH_2)_2CO$ (хч), глицин NH_2CH_2COOH (хч), аммиак водный ОСЧ 25-4 (Химреактив), вода деионизированная H_2O (электропроводность 0,056 мкСм/см), изопропиловый спирт C_3H_7OH (абсолютированный Химснаб, Россия), н-бутиловый спирт C_4H_9OH (хч), ацетилацетон $CH_3COCH_2COCH_3$ (хч).

2.2 Синтез прекурсоров для методов FSP и SP

В качестве прекурсора в реакциях пиролиза 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.

Порядок приготовления прекурсоров показан на примере приготовления растворов для синтеза порошка Y_2O_3 . Приготовление растворов для синтеза порошков Gd_2O_3 , смешанных оксидов иттрия и гадолиния производили аналогичным способом.

Для приготовления раствора нитрата иттрия навеску оксида иттрия растворяли в стехиометрическом количестве разбавленной азотной кислоты при нагревании и перемешивании до получения раствора нитрата концентрацией $C(Y^{3+}) = 0,88$ моль/л, после чего раствор фильтровали через обеззоленный бумажный фильтр марки «синяя лента». Точную концентрацию определяли гравиметрическим методом. Аналогично приготавливали раствор ацетата иттрия.

Для приготовления раствора прекурсора раствор нитрата иттрия разбавляли деионизированной водой и прибавляли навеску глицина или карбамида или отмеренный объем раствора ацетата иттрия при перемешивании.

Для приготовления раствора нитрата иттрия в изопропиловом спирте раствор нитрата иттрия сушили при температуре 80 °С в фторопластовой чаше в сушильном шкафу в течение 24 часов. Навеску гексагидрата нитрата иттрия растворяли в безводном изопропиловом спирте при нагревании до получения раствора концентрацией $C(Y^{3+}) = 0,1$ моль/л.

Для приготовления раствора ацетилацетона иттрия гидроксид иттрия осаждали аммиаком с 2-кратным избытком из раствора нитрата иттрия, промывали на фильтре деионизированной водой и сушили при температуре 80 °С в сушильном шкафу в течение 24 часов. Осадок растворяли в растворе ацетилацетона в бутиловом спирте при нагревании до получения раствора концентрацией $C(Y^{3+}) = 0,1$ моль/л.

2.3 Структурные схемы установок пиролиза аэрозоля

Установки пиролиза аэрозоля состояли из следующих основных частей: блока подготовки газов, блока генерации аэрозоля, горячей зоны и блока улавливания порошка. Структурная схема установки FSP приведена на рис 2.1. На рис. 2.2-2.4 приведены дополнительные схемы блока генерации аэрозоля для метода FSP на основе шприцевого насоса, безнапорной подачи прекурсора и небулайзера. На рис. 2.5 приведена схема установки SP-FSP, на рис. 2.6 схема установки SP. Нумерация составных частей установок №1-6 – сквозная.

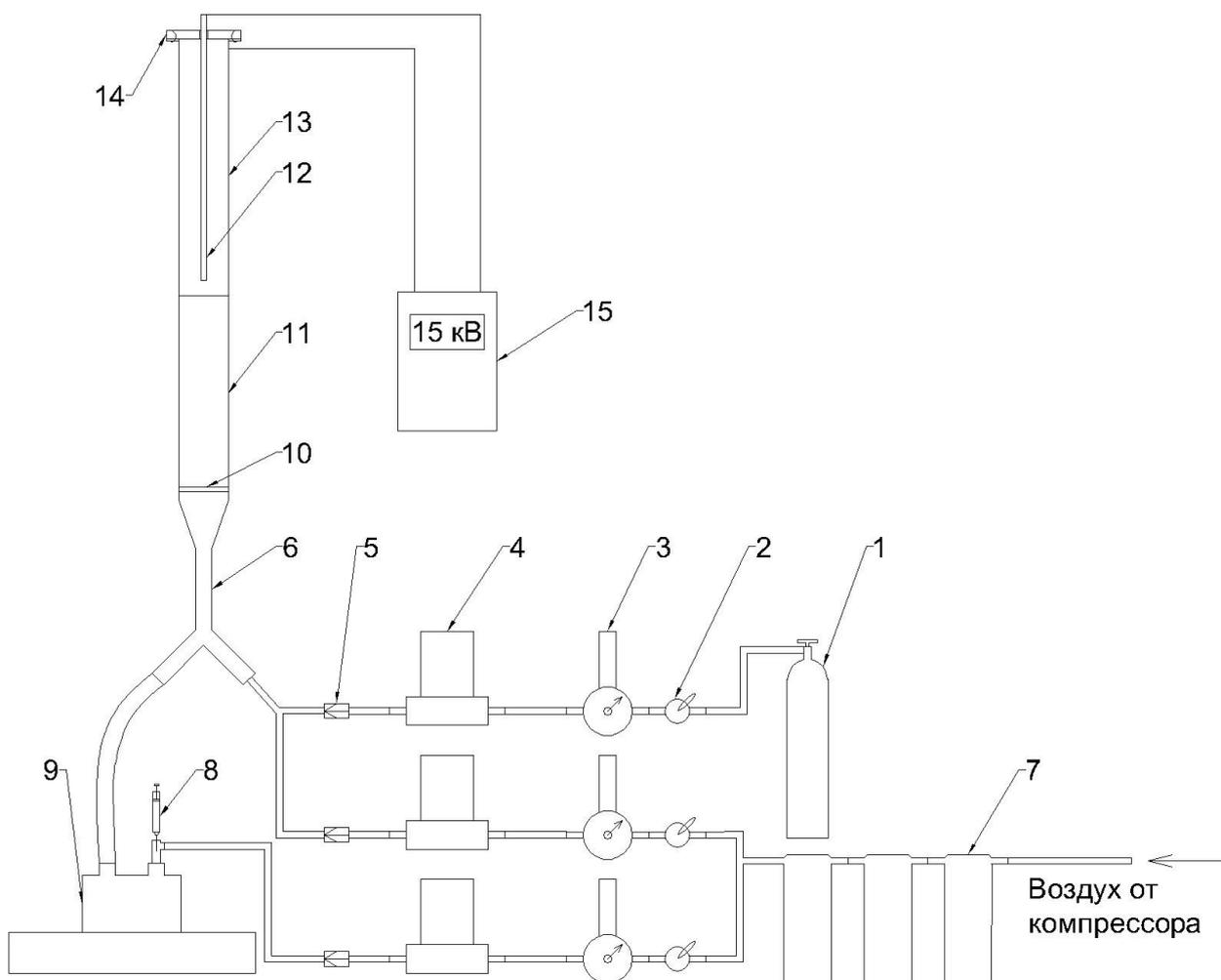


Рисунок 2.1 – Схема установки пиролиза аэрозоля в пламени с использованием ультразвукового распыливания №1

Для питания горелки в методе FSP использовалось пропан-воздушное пламя. Пропан из баллона (1) подавался в смеситель (6), изготовленный из нержавеющей стали AISI 304, с массовым расходом 70 л/час, задаваемым РРГ-10 (Элточприбор, Россия) (4). Воздух от компрессора проходил серию фильтров (7) и подавался в камеру ультразвукового генератора аэрозоля ИН-7 (Альбеда, Россия) (9) с массовым расходом 180 л/час и напрямую в смеситель (6) с массовым расходом 1500 л/час. Для регулирования давлением в линиях применялись запорные краны (3) и редукторы (4). Для предотвращения обратного удара пламени использовались обратные клапаны (5). Прекурсор подавали в камеру генератора при помощи шприца (8). На пути

газовоздушного потока устанавливался рассекатель (10), представляющий собой перфорированный керамический диск диаметром 50 мм, толщиной 12 мм с 49 отверстиями/см² диаметром 0,5 мм. Пламя локализовалась в камере (11), представляющей собой кварцевую трубу с внутренним диаметром 50 мм и длиной 300 мм. Улавливание порошка производили с помощью цилиндрического электрофилтра, состоящего из коронирующего электрода (12), изготовленного из нержавеющей шпильки диаметром 4 мм, и осадительного электрода (13), изготовленного из тонкостенной нержавеющей трубы диаметром 70 мм. Длина электрофилтра составляла 400 мм. Электроды изолировались друг от друга при помощи изолятора (14), изготовленного из кварцевой трубы диаметром 15 мм. Напряжение на электрофилтре составляло ~10 кВ/см, подаваемое от источника постоянного высоковольтного напряжения СХ-300А (15) с защитой от образования пробоя.

На рис. 2.2 показана схема блока подготовки аэрозоля в установке пиролиза аэрозоля в пламени №2. Её особенностью является использование шприцевого насоса (16) [122] для нагнетания раствора в форсунку (17). Внутренний диаметр капилляра форсунки – 0,5 мм, смешение с газовым потоком – внешнее.

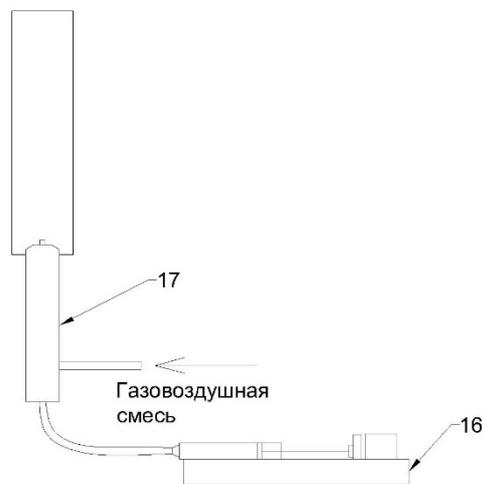


Рисунок 2.2 – Часть схемы установки пиролиза аэрозоля в пламени с распыливанием через форсунку с использованием шприцевого насоса №2

В установке №3 подача раствора в форсунку осуществлялась самотёком с использованием внешнего резервуара (18) см. рис. 2.3.

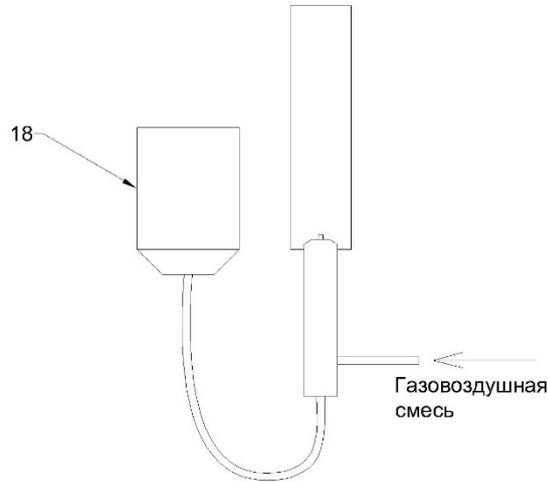


Рисунок 2.3 – Часть схемы установки пиролиза аэрозоля в пламени с распыливанием через форсунку в безнапорном режиме №3

В установке №4 (рис. 2.4) распыливание производилось при помощи пневматического распылителя-небулайзера (19) и аэрозоль подавался в пламя форсунки.

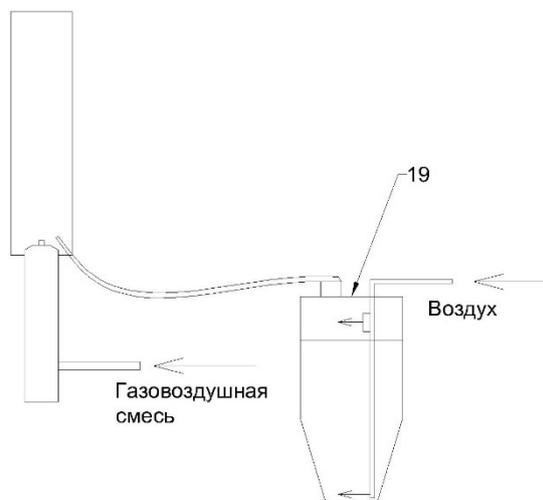


Рисунок 2.4 - Часть схемы установки пиролиза аэрозоля в пламени с форсункой с использованием небулайзера №4

Установка №5 (рис. 2.5) представляет собой модифицированную путём добавления предварительной стадии SP пиролиза установку №1. Аэрозоль прекурсора переносился в потоке воздуха через силиконовый шланг (20) в трубчатую печь (21). Трубчатая печь представляла собой кварцевую трубу длиной 400 мм и внутренним диаметром 44 мм, обогреваемой нагревателем из нихромовой проволоки толщиной 0,8 мм (22). Нагрев печи контролировался ПИД-регулятором ТРМ-101 (Овен, Россия) (23) с термоэлектрическим преобразователем типа хромель-алюмель (24) в середине горячей зоны в потоке аэрозоля. После стадии SP аэрозоль переносился в камеру (11), где протекала обработка в газоздушном пламени. Порошок улавливался на электрофилтре (15).

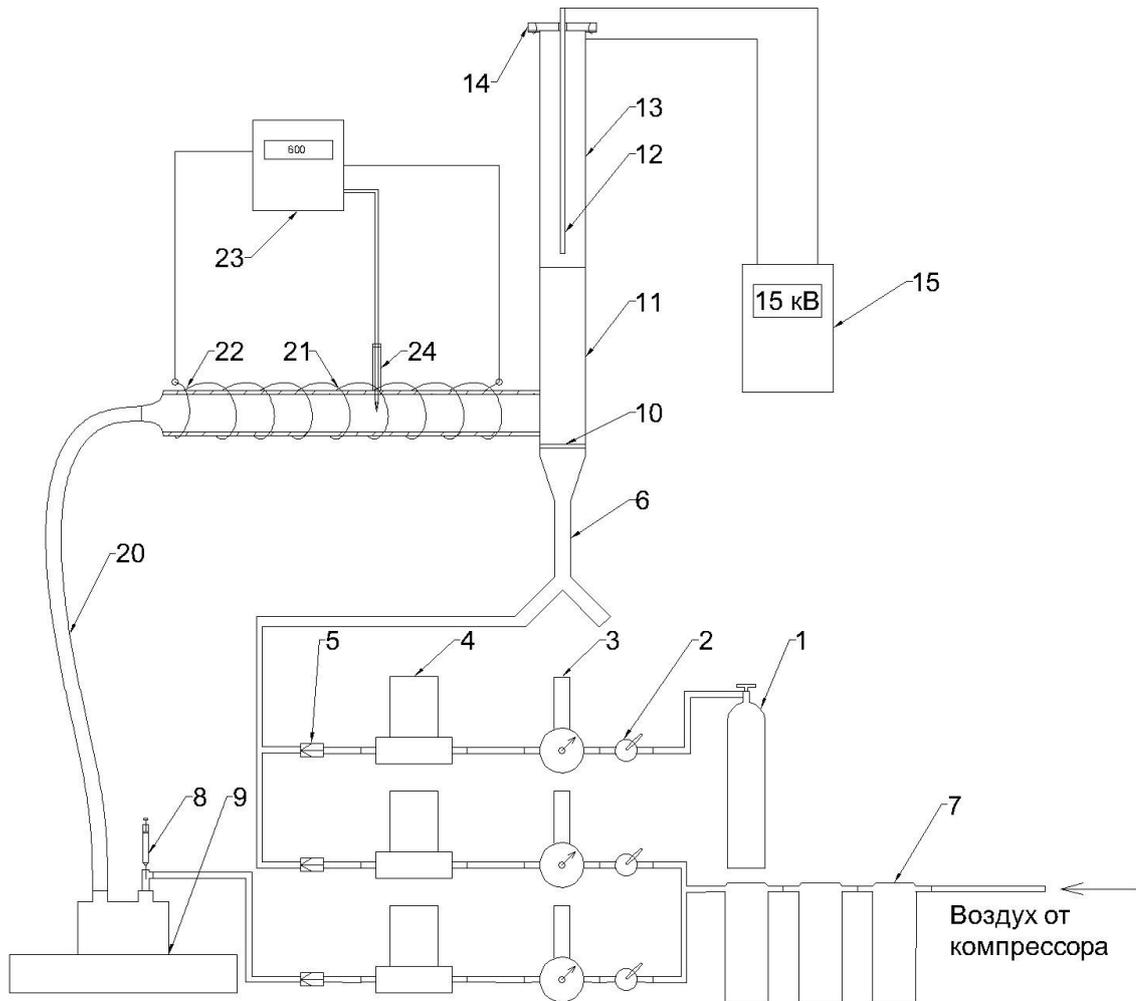


Рисунок 2.5 – Схема установки SP-FSP №5

Для процесса пиролиза аэрозоля в реакторе с горячей стенкой использовалась установка №6, изображённая на рис. 2.6.

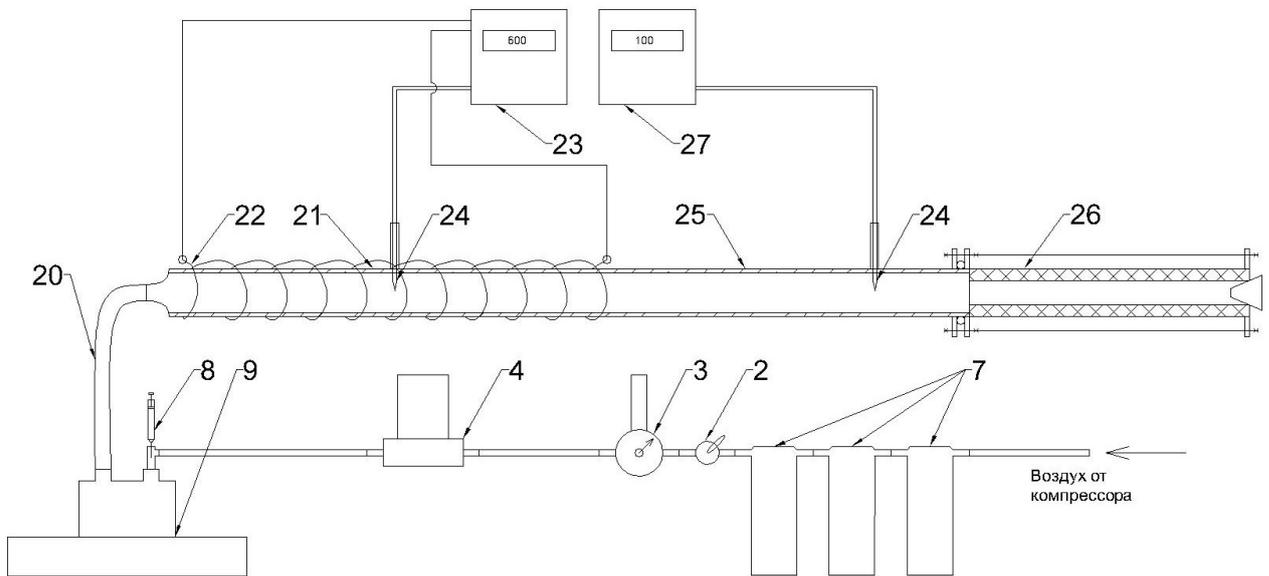


Рисунок 2.6 – Схема установки пиролиза аэрозоля в реакторе с горячей стенкой №6

Сжатый воздух проходил серию фильтров (7) и подавался в камеру ультразвукового генератора ИН-7 (9). Прекурсор подавали в камеру генератора при помощи шприца (8). Аэрозоль переносился в потоке воздуха через силиконовый шланг (20) в трубчатую печь (21). Трубчатая печь представляла собой кварцевую трубу длиной 1000 мм и внутренним диаметром 44 мм, участок длиной 400 мм обогревался при помощи нагревателя из нихромовой проволоки толщиной 0,8 мм (22), участок (25) был без нагрева. Нагрев печи контролировался ПИД-регулятором ТРМ-101 (23) с термоэлектрическим преобразователем типа хромель-алюмель (24) в середине горячей зоны в потоке аэрозоля. Синтезируемый порошок улавливали на полипропиленовом волокнистом фильтре (26) с эквивалентным диаметром улавливаемых частиц 1 мкм. Температуру потока аэрозоля на входе в фильтр регистрировали с помощью Измерителя 2ТРМ1 (Овен, Россия) (27). В зависимости от условий синтеза температура на входе в фильтр составляла 80-120 °С. Массовый расход воздуха устанавливался на уровне 10-180 л/ч при

помощи РРГ-10 (4). Давление на линии задавалось регулятором давления (3). Кран (2) использовали для отключения системы подачи воздуха.

2.4 Методики получения и обработки порошков индивидуальных и смешанных оксидов РЗЭ

Порошки оксидов иттрия, гадолиния и их твердых растворов (главы 3, 5-7) были получены методами FSP, SP-FSP и SP на установках №1-6. Подробное описание условий синтеза порошков приведено в главах 3 и 5.

Деагломерирование порошков производили в среде изопропилового спирта в планетарной мельнице Fritch Pulverisette 7 (Fritsch Milling & Sizing, Inc., USA) в размольной гарнитуре из Si_3N_4 или ZrO_2 , с использованием шаров диаметром 2 или 10 мм с добавкой 1 вес.% LiF к массе порошка в течении 0,25-48 ч. Соотношение массы порошка к объёму дисперсионной среды составляло 1:2. Полученную суспензию высушивали на воздухе при температуре 80 °С не менее 4 часов, просеивали на сите с размером ячейки 0,056 мм и прокаливали при температуре 600 °С в муфельной печи SNOL 6,7/1300 (SNOL, Литва) в течении 1 часа для удаления остатков растворителя.

Перед консолидацией керамик оксидов иттрия, гадолиния и их твердых растворов (глава 6), порошки, синтезированные методом FSP на установке №2, подвергались отжигу при температуре 700 °С на воздухе. Порошки оксида гадолиния, подвергали совместному помолу с 1 вес.% LiF в среде изопропилового спирта.

Порошки оксидов иттрия, гадолиния и их твердых растворов, легированные ионами тулия (глава 6), были синтезированы методом СВС по методике [18]. Навеску глицина растворяли в растворе нитрата РЗЭ при соотношении концентраций $\text{C}(\text{REE}^{3+}):\text{C}(\text{Gly}) = 1:5/3$ в кварцевой колбе. Колбу помещали в предварительно нагретую до температуры 700 °С печь. После высушивания прекурсора, инициировалась реакция горения и образовывался объёмный белый порошок соответствующего состава. Порошки отжигали при

температуре 800 °С на воздухе. Порошки оксида гадолиния подвергали совместному помолу с 1 вес. % LiF в среде изопропилового спирта.

Для получения прозрачной керамики ($Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485}$) $_2O_3$ (глава 7), порошки, синтезированные методом SP на установке №5, отжигали на воздухе при температуре 700-1000 °С, деагломерировали в планетарной мельнице в течение 4 часов с добавкой 1 вес.% LiF.

2.5 Методики спекания керамик индивидуальных и смешанных оксидов РЗЭ

Основной методикой консолидации порошков в данной работе было горячее прессование в вакууме на установке, разработанной в лаборатории ВОМ ИХВВ РАН.

Синтезированные порошки прессовали в металлической пресс-форме диаметром 10-20 мм или прямоугольной форме размерами 20 × 5 мм при давлении 10-15 МПа. Компакты загружались в графитовую пресс-форму. Пуансоны от компакта отделялись прокладками из графитовой фольги Графлекс (УНИХИМТЕК, г. Подольск, Россия) толщиной 0,35 мм. Остаточное давление в вакуумной камере установки горячего прессования было не хуже 10 Па.

При консолидации керамик смешанных оксидов иттрия и гадолиния и смешанных оксидов иттрия и гадолиния (глава 6), синтезированных методом FSP и СВС, спекание производили при скорости нагрева 10 °С/мин и выдержке при температуре 1600 °С в течении 1 часа. Для спекания кубического оксида гадолиния температура спекания составляла 1150 °С. Давление прессования составляло 16-50 МПа и прикладывалось в начале процесса.

При консолидации керамик смешанных оксидов иттрия и гадолиния, легированных оксидом тулия (глава 7), спекание производили при давлении 65 МПа при температуре 1300-1550 °С с промежуточной выдержкой при температуре 900 °С в течении 30 минут и скорости нагрева 20 °С/мин. Давление прикладывали при температуре 900-1200 °С. Для повышения

качества полученных керамик их подвергали обработке методом горячего изостатического прессования в аргоне при температуре 980 °С, давлении 200 МПа и выдержке 20 ч.

Для восстановления стехиометрического состава по кислороду и удаления примесей углерода спеченные керамики отжигали на воздухе при температуре 1000 °С в течении 5 ч.

2.6 Методы исследования порошков

Оценку среднего размера капель и среднего размера частиц, синтезируемых в методах SP и FSP при использовании ультразвукового распыливания, можно получить, используя уравнения (2.1) и (2.2). На основании уравнения (2.2) размер частицы зависит от молярной концентрации ионов R_3E^{3+} $d_p \sim (C_{sm})^{1/3}$. Однако такое соотношение на практике не реализуется, так как σ и d прекурсора также зависят от его концентрации.

$$d_L = \left(\frac{\pi * \sigma}{\rho * f^2} \right)^{1/3} \quad (2.1)$$

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

$$d_p = \frac{d_L}{10} * \left(\frac{C_{sm} * M_0}{2 * \rho} \right)^{1/3} \quad (2.2)$$

где C_{sm} – концентрация ионов R_3E^{3+} , моль/л; M_0 – молярная масса оксида, г/моль; M_s – молярная масса соли, г/моль; ρ – плотность оксида, кг/м³.

Плотность растворов прекурсоров определяли при помощи набора ареометров АОН-1.

Для растворов нитрат R_3E -вода изменение поверхностного натяжения системы неизвестно, однако по литературных данным [123] поверхностное натяжение растворов неорганических солей мало различается в зависимости от их концентрации. В первом приближении поверхностное натяжение такой системы можно считать равным поверхностному натяжению воды $\sigma_{H_2O}^{20} = 72,75$ Н/м. Карбамид является слабым ПАВ и её поверхностное натяжение

σ , Н/м несколько зависит от концентрации и на основании данных [124] может быть описано уравнением:

$$\sigma = 10,704 \cdot \gamma + 70,825 \quad (2.3)$$

где γ – массовая доля карбамида в растворе.

Поверхностное натяжение системы нитрат иттрия-карбамид-вода рассчитывали по уравнению (2.3), пренебрегая вкладом нитрата иттрия в поверхностное натяжение.

Процесс термоллиза прекурсоров состава $Y(NO_3)_3$ -карбамид- H_2O и $Y(NO_3)_3$ -глицин- H_2O исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 404 F1 Pegasus, Netzsch (Германия) со скоростью нагрева 40 °С/мин в атмосфере воздуха и аргона в тиглях из ZrO_2 , стабилизированных CaO, объёмом 85 мкл.

Расчёт адиабатической температуры и термодинамически предсказанного состава газообразных продуктов реакций горения прекурсоров в системах $Y(NO_3)_3$ -карбамид- H_2O и $Y(NO_3)_3$ -глицин- H_2O проводили с помощью пакета программ ИВТАНТЕРМО 3.0 (ОИВТ РАН, Россия).

Для изучения морфологии и гранулометрического состава получаемые порошки исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронных микроскопах высокого разрешения S-5500 (Hitachi High-Tech Corp., Япония) и Scios 2 DualBeam (Thermo Fisher Scientific, США). Ускоряющее напряжение составляло от 0,5 до 30 кВ, съёмка производилась в режиме вторичных электронов (SE). Для анализа распределения частиц порошка или зёрен керамик по размерам для каждого образца измерялось не менее 500 частиц при различных увеличениях. Для учёта неравноосности частиц каждая частица измерялась в двух взаимоперпендикулярных направлениях.

Удельную поверхность порошков ($S_{БЭТ}$, см²/г) измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) в приборе Sorbi-MS (Meta, Новосибирск, Россия) по многоточечному методу при соотношении $P_0/P =$

0,06, 0,09, 0,15, 0,2. Перед измерением удельной поверхности производили отжиг порошков в атмосфере гелия при температуре 400 °С. На основании данных по удельной поверхности S , м²/г рассчитывали эквивалентный диаметр частиц d_{eq} , нм, из предположения об их шарообразной формы по уравнению:

$$d_{eq} = \frac{6}{\rho \cdot S} \quad (2.4)$$

Где ρ – плотность оксида, г/см³.

Распределение частиц по размерам анализировали методом динамического рассеяния света на приборе Brookhaven Instrument NanoBrook 90Plus Zeta. Пробу порошка диспергировали ультразвуковой обработкой в воде в течение 5 минут.

Для определения фазового состава и параметров решётки образцы порошков исследовались на диффрактометре LabX XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Япония) и Ultima IV (Rigaku, Япония). Качественный и количественный анализ диффрактограмм производили при помощи программ PhasanX 2.0 и UnitCell. Теоретическую плотность твердых растворов рассчитывали по следующей формуле:

$$\rho_{XRD} = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_a} \quad (2.5)$$

где Z – число формульных единиц в элементарной ячейке, M – молярная масса твердого раствора; V – объём элементарной ячейки, N_a – число Авогадро.

Размер области когерентного рассеяния (ОКР) определяли по трём интенсивным линиям (222), (440) и (622) по уравнению Шеррера:

$$d_p = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.6)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, Å; β – полуширина пика на его полувысоте, рад; θ – брэгговский угол, рад.

Концентрацию ионов тулия $N_{Tm^{3+}}$, ион/см³ в оксидах РЗЭ рассчитывали по формуле:

$$N_{Tm^{3+}} = (C_{Tm^{3+}} \cdot Z) / (V_{cell} \cdot 10^{-24}) \quad (2.7)$$

где, $C_{Tm^{3+}}$ - атомная доля ионов тулия, Z – количество формульных единиц в ячейке, 16, V_{cell} – объём элементарной ячейки, Å^3 .

Примесный состав порошков и растворов прекурсоров определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре высокого разрешения Element-2 (Thermo-Scientific, Германия). Для анализа пробу порошка растворяли в концентрированной азотной кислоте в пробирке из ПФА при нагревании в течении 5 часов и разбавляли до концентрации $C(\text{REE}^{3+}) = 0,05$ масс. %. Концентрации элементов определяли по градуировочной зависимости.

2.7 Методы исследования керамик

Дилатометрические исследования усадки порошковых компактов производили на установке горячего прессования. Усадку контролировали путём измерения перемещения штока пресса цифровой оптической линейкой SINO KA-300 120 мм с точностью 1 мкм.

Энергию активации рекристаллизации зёрен в процессе горячего прессования $E_{a_{эфф}}$ рассчитывали по уравнению Аррениуса, ранее примененному для оценки энергии активации роста зёрен в керамике ZnSe [125]:

$$E_{a_{эфф}} = tg(\alpha) \cdot R \cdot 104 \quad (2.8)$$

где α – угол наклона аппроксимирующей прямой зависимости $\ln(d^2 - d_0^2) = f(1/T)$; R – универсальная газовая постоянная; d_0 – начальный размер кристаллитов порошков, d – конечный размер зёрен керамики.

Взвешивание образцов керамик производили на лабораторных аналитических весах KERN EW420-3NM (Kern&Sohn GmbH, Балинген, Германия). Экспериментальную плотность образцов рассчитывали по методу Архимеда, взвешиванием в дистиллированной воде при температуре 20 °С.

Экспериментальное определение теплопроводности керамик в диапазоне 50-300 К проводили абсолютным стационарным методом

продольного теплового потока. Для создания плоского профиля теплового потока нагреватель приклеивался к торцевой части образца. Температурный градиент, создаваемый нагревателем, не превышал 1 К и измерялся при помощи термопары типа хромель-(медь-железо). Ошибка измерения не превышала $\pm 5\%$.

Для исследования поверхности и размера зёрен полученные керамики подвергались термическому травлению при температуре 1300 °С в течение 30 минут и исследовались методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе высокого разрешения S-5500 (Hitachi High-Tech Corp., Япония).

Для определения фазового состава и параметров решётки образцы керамик были измельчены в агатовой ступке и исследовались на диффрактометре LabX XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Япония).

Светопропускание керамик определяли при помощи УФ-, видимой и ИК-спектроскопии на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр, Санкт-Петербург, Россия) и на ИК-Фурье спектрометре FT-801 (Симекс, Новосибирск, Россия).

Расчёт теоретического пропускания керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ $T(n_{eff})$ производили по уравнению:

$$T = \frac{2 * n_{eff}}{1 + n_{eff}^2} \quad (2.9)$$

где n_{eff} – расчётный показатель преломления керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$.

Показатель преломления n_{eff} для керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ рассчитывали на основании объёмной доли φ_v , об.% индивидуальных оксидов в твердом растворе по уравнению:

$$n_{eff}^2 = \varphi_v \text{Tm}_2\text{O}_3 * n_{\text{Tm}_2\text{O}_3}^2 + \varphi_v \text{Y}_2\text{O}_3 * n_{\text{Y}_2\text{O}_3}^2 + \varphi_v \text{Gd}_2\text{O}_3 * n_{\text{Gd}_2\text{O}_3}^2 \quad (2.10)$$

Дисперсию показателя преломления $n_{eff}(\lambda)$ индивидуальных Tm_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 рассчитывали по уравнению Селлмейера на основании данных [126,127]:

$$\frac{1}{n^2-1} = -\frac{A}{\lambda^2} + B \quad (2.11)$$

где n – показатель преломления на длине волны λ , A и B – эмпирические коэффициенты (см. таблицу 2.1).

Таблица 2.1 – Данные для расчёта n_{eff}

	$A, 10^{-16} \text{ м}^2$	B	$\varphi_v, \text{ об.}\%$
Tm_2O_3	68,676	0,373312	0,0279
Y_2O_3	80,95	0,3914	0,4717
Gd_2O_3	75,356	0,364402	0,5004

Спектры люминесценции были измерены при помощи оптического анализатора спектров AQ6375B (OSA, Yokogawa, Япония) при помощи $Ti:Sa$ лазера на длине волны около 800 нм. Для удаления следов влаги регистрирующую систему продували сухим N_2 . Кинетику люминесценции измеряли с использованием оптического параметрического осциллятора Horizon (ОРО, Continuum, Франция) и $1/4$ м монохроматора Oriel 77200 (Newport, Испания) на InGaAs детекторе Hamamatsu (Япония) и 8GHz цифровым осциллографом DSA70804B (Tektronix, USA).

Сечения стимулированного излучения σ_{se} , см^2 для перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} в керамиках $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ были рассчитано по уравнению Фюхтбауэра-Ладенбурга:

$$\sigma_{SE}(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8 \cdot \pi \cdot \langle n \rangle^2 \cdot \tau_{rad} \cdot c} \cdot \frac{W(\lambda)}{\int \lambda W'(\lambda) d\lambda} \quad (2.12)$$

где λ – длина волны излучения, $\langle n \rangle$ – показатель преломления на длине волны излучения, τ_{rad} – радиационное время жизни излучающего уровня (3F_4 для ионов Tm^{3+}), c – скорость света, $W'(\lambda)$ – интенсивность сигнала люминесценции с учётом коррекции спектрального сигнала на приёмнике излучения.

Глава 3 Разработка методики получения порошков методами пиролиза аэрозоля

Для проведения синтеза порошков методом пиролиза аэрозоля были разработаны и собраны установки пиролиза порошков в пламени и пиролиза аэрозоля в трубчатой печи и установка двухступенчатого пиролиза SP-FSP. Структурные схемы установок приведены на рис. 2.1-2.6. На первом этапе были проведены опыты по определению влияния типа распыливающего устройства и типа прекурсора на морфологические и гранулометрические свойства получаемых порошков [128].

3.1 Влияние типа распыливающего устройства

Влияние типа распыливающего устройства было изучено методом FSP на установках 1, 2, 3 и 4 с использованием раствора нитрата иттрия концентрацией 0,88 моль/л. СЭМ изображения порошков, полученных с использованием различных распыливающих устройств, и их распределения по размерам приведены на рис. 3.1.

При использовании небулайзера частицы имеют равномерное распределение в диапазоне 200-1200 нм с широкой модой 400-800 нм, но большая часть частиц деформированы и разрушены. При использовании ультразвукового распылителя частицы имеют правильную шарообразную форму, но более крупный размер 500-2500 нм с максимумом около 1200-1400 нм. Такое различие может быть связано с тем, что для работы небулайзера требуется существенный перепад давлений $\sim 0,2$ МПа. В результате турбулизации потока образующиеся капли разрушаются и дробятся.

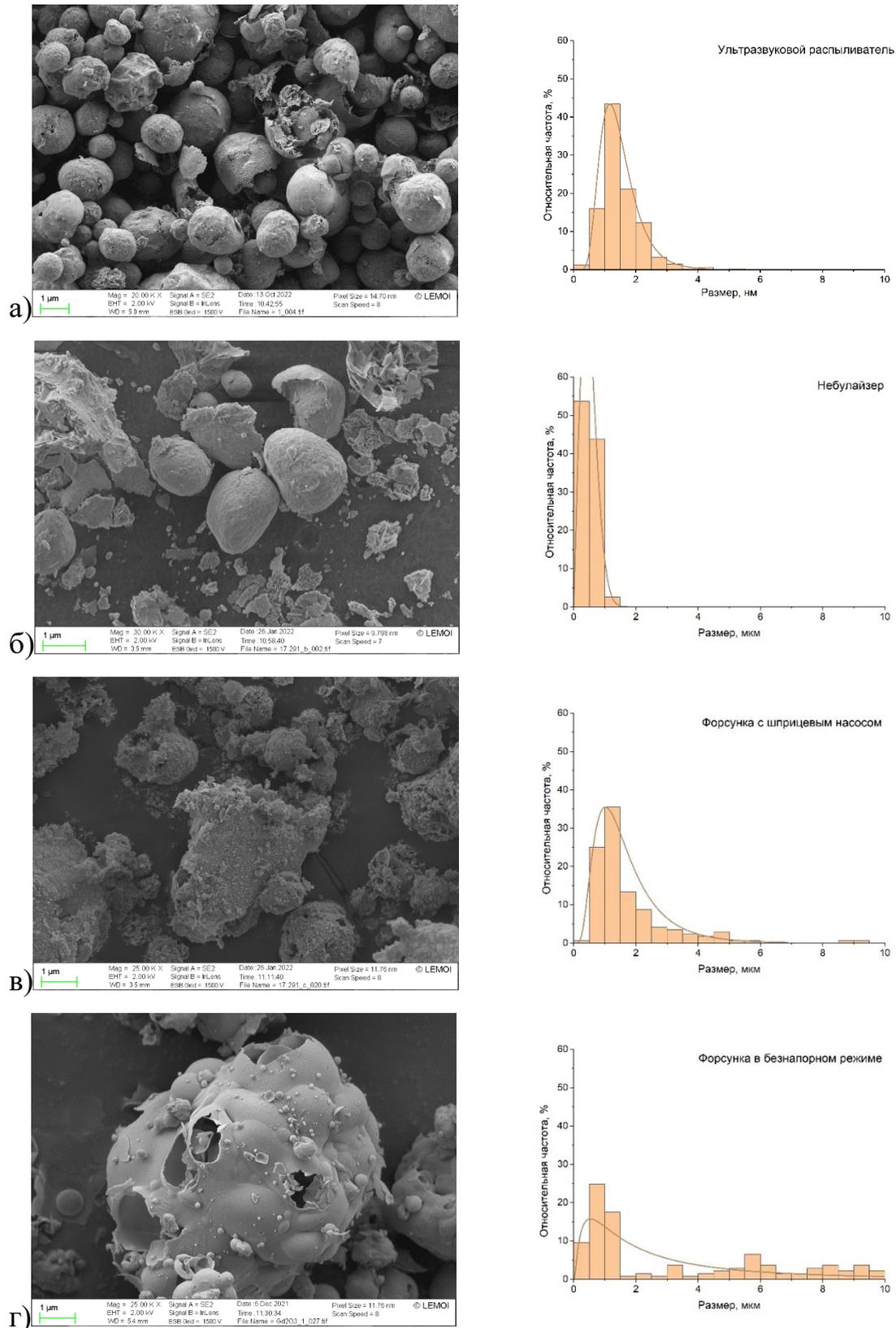


Рисунок 3.1 – СЭМ изображения порошков Y_2O_3 , полученных с использованием различных распыляющих устройств, и их распределение по размерам, распыливание: а) ультразвуковое; б) небулайзером; в) форсункой со шприцевым насосом; г) форсункой в безнапорном режиме

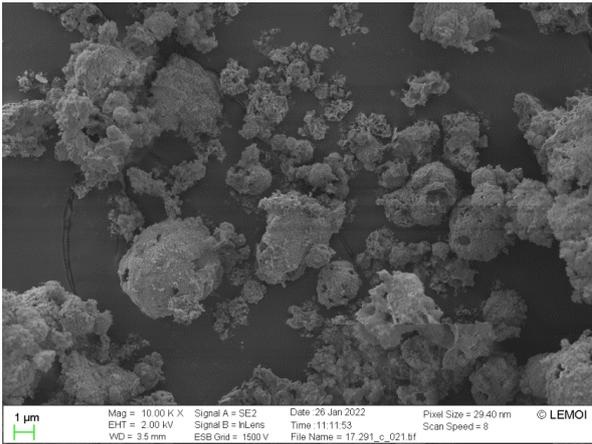
Основным достоинством ультразвукового распылителя и небулайзера является получение частиц небольшого размера. Использование ультразвукового распылителя позволяет работать при низких линейных скоростях аэрозоля (<1 м/с), а значит снизить вероятность коалесценции капель.

Относительно высокие давления при использовании небулайзера создавали сложности при его эксплуатации. Использование форсунки со шприцевым насосом позволяет распыливать любые прекурсоры, не реагирующие с материалами шприца (полипропилен), шлангов (силикон) и форсунки (нержавеющая сталь). В ходе дальнейших исследований изучение влияния типа прекурсора было проведено на установке №2 с использованием форсунки и подачи прекурсора при помощи шприцевого насоса, ввиду универсальности к природе прекурсора. Во всех остальных исследованиях при получении порошков из карбамидных прекурсоров была использована установка №1 с ультразвуковым распылителем ввиду наиболее узкого распределения по размерам и малых размеров получаемых частиц.

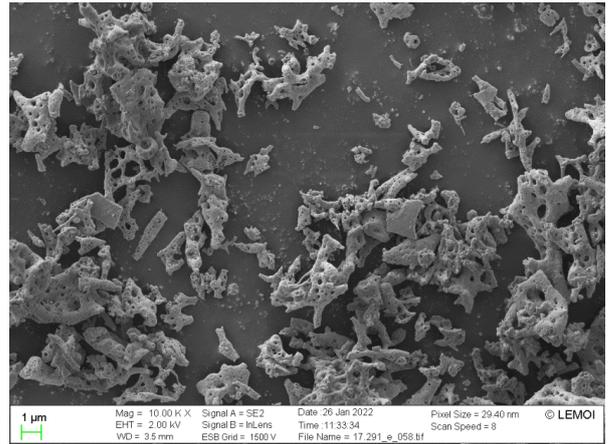
3.2 Влияние типа прекурсора

Тип прекурсора в методах пиролиза аэрозолей оказывает влияние на морфологию и гранулометрический состав синтезируемых порошков. Это связано с различием в химических свойствах и механизмах термолиза прекурсоров. Для исследования влияния данного фактора были получены нанопорошки оксида иттрия из следующих прекурсоров: $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$, $Y(NO_3)_3$ -глицин- H_2O , $Y(NO_3)_3$ -карбамид- H_2O , $Y(NO_3)_3$ -изопропиловый спирт, $Y(NO_3)_3$ - $Y(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$, $Y(acac)_3 \cdot i-C_4H_9OH$ методом FSP на установке №2. На рис. 3.2 приведены СЭМ изображения полученных порошков.

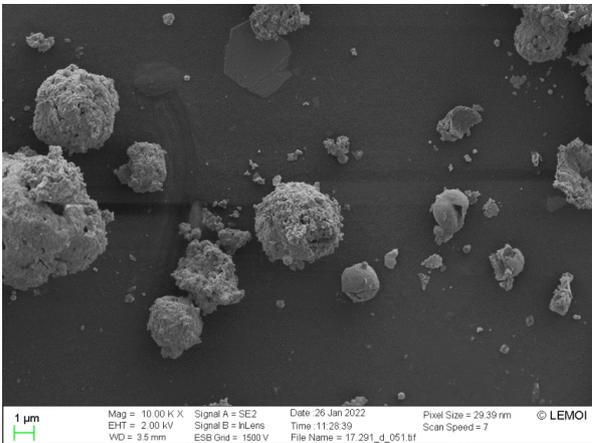
а)



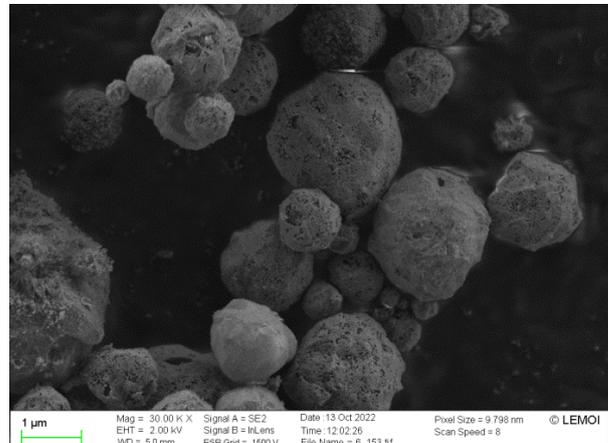
б)



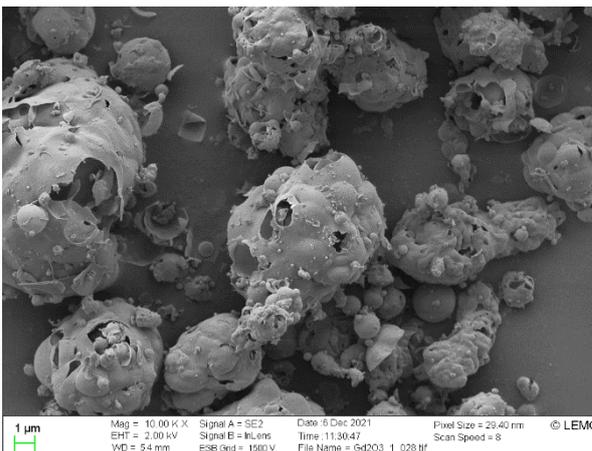
в)



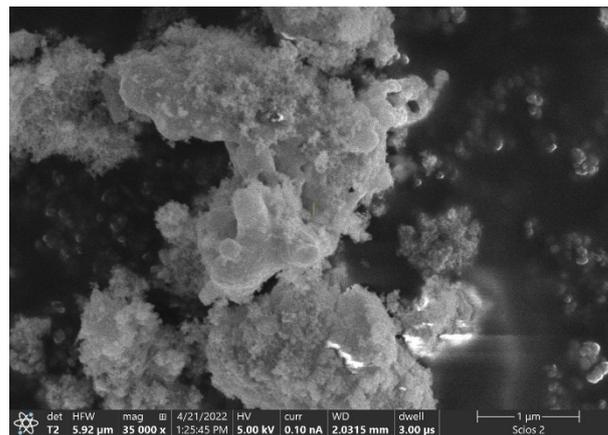
г)



д)



е)



а) $Y(NO_3)_3-H_2O$, б) $Y(NO_3)_3$ -Глицин- H_2O , в) $Y(NO_3)_3$ -Карбамид- H_2O , г)
 $Y(NO_3)_3$ -i- C_3H_7OH , д) $Y(NO_3)_3$ - $Y(CH_3COO)_3$ - H_2O , е) $Y(acac)_3$ -i- C_4H_9OH

Рисунок 3.2 – СЭМ изображения порошков Y_2O_3 , полученных из различных прекурсоров

Частицы, полученные из нитратных (а), ацетатонитратных (д) и ацетилацетонатных растворов (е), имеют неправильную форму и широкий разброс по размерам. Частицы, полученные из глицин-нитратных растворов (б) имеют «древовидную» форму, порошки, полученные из растворов нитратов в изопропиловом спирте (г), округлые.

Изометрические частицы были получены из раствора нитрата иттрия с добавкой карбамида (в), они имели наименьший разброс по размерам, а частицы неправильной формы практически отсутствовали.

Частицы, полученные из ацетилацетонатного раствора, имеют структуру типа «пены», и представляют собой агломераты кристаллитов, слабо связанных друг с другом.

В керамической технологии важно получение малоагломерированных частиц с узким распределением по размерам. Частицы, полученные из раствора нитрата иттрия с глицином, в результате эволюции в пламени сильно спекаются и дальнейшее их спекание без обработки не приведет к получению высокоплотной керамики (>99% от теоретической плотности). Однако и при размоле маловероятно разрушение таких агломератов. В опыте использовали стехиометрический прекурсор, отношение $C(Y^{3+}):C(Gly) = 1:5/3$. При этом полученные порошки были коричневого цвета, что говорит о загрязнении порошка углеродом и неполном разложении глицина. Возможно, это связано с недостаточным временем нахождения частиц в горячей зоне и резком их охлаждении при покидании пламени, тормозящем протекание реакции разложения глицина.

Из спиртовых растворов возможно получение более мелких частиц, чем из водных, так как поверхностное натяжение спиртов этанола $\sigma^{20}_{C_2H_5OH} = 22,03$ мДж/м², метанола $\sigma^{20}_{CH_3OH} = 22,55$ мДж/м², изопропанола $\sigma^{18}_{C_3H_7OH} = 21,2$ мДж/м², примерно в 3,5 раза меньше, чем для воды $\sigma^{20}_{H_2O} = 72,75$ мДж/м² [123]. Размер капель (для ультразвукового распылителя) находится в зависимости от поверхностного натяжения раствора $d_{капли} \sim (\sigma)^{1/3}$, т.е. средний размер капель спиртовых растворов в 1,5 раза меньше, чем для водных растворов.

Однако, из-за природы ультразвуковых колебаний, для распыливания неводных растворов (этанольных, изопропиловых), необходимо снижение частоты ультразвуковых колебаний до $\sim 1,5$ МГц, поэтому на существующей установке (Альбеде ИН-7 2,64 МГц) распыливание спиртовых растворов невозможно. При подборе другого ультразвукового генератора с частотой около $f \approx 1,5$ МГц, размер капель изменится ($d_{\text{капли}} \sim (1/f^2)^{1/3}$) в $\sim 1,45$ раз, что нивелирует изменение поверхностного натяжения растворителя.

Из растворов с карбамидом получены округлые пористые частицы. При концентрации Y^{3+} 0,81 моль/л и соотношении концентраций Y^{3+} :карбамид = 1:1 частицы имеют средний размер около 1200 нм. Известно применение добавок карбамида в процессах FSP для синтеза алюмоиттриевого граната, легированного церием [129]. Добавка карбамида в количестве 1:20-1:30 (по отношению к суммарной концентрации Y^{3+} и Al^{3+}) вызывала значительное уменьшение размеров получаемых частиц, связанное с протеканием реакции разложения карбамида и выделением газообразных продуктов.

Таким образом, порошки с изометрической морфологией, были получены из водного раствора нитрата иттрия с карбамидом и раствора нитрата иттрия в изопропиловом спирте. Преимуществом карбамидного прекурсора является возможность его использования с ультразвуковым распылителем, низкая стоимость карбамида и его высокая чистота по неорганическим примесям, обусловленная газозащитным способом его производства [130].

В дальнейшем порошки были получены из прекурсоров нитрат РЗЭ-карбамид- H_2O . Для проведения сравнительных исследований термолитиза прекурсоров и термодинамических расчётов с известными в литературе данными дополнительно был выбран прекурсор нитрат РЗЭ-глицин- H_2O .

Для контроля фазового состава образец порошка Y_2O_3 , синтезированного методом FSP из раствора нитрата иттрия с карбамидом с соотношением REE^{3+} :карбамид 1:10 и концентрации $REE^{3+} = 0,1$ моль/л, был изучен методом рентгенофазового анализа, его рентгенограмма приведена на рис. 3.3.

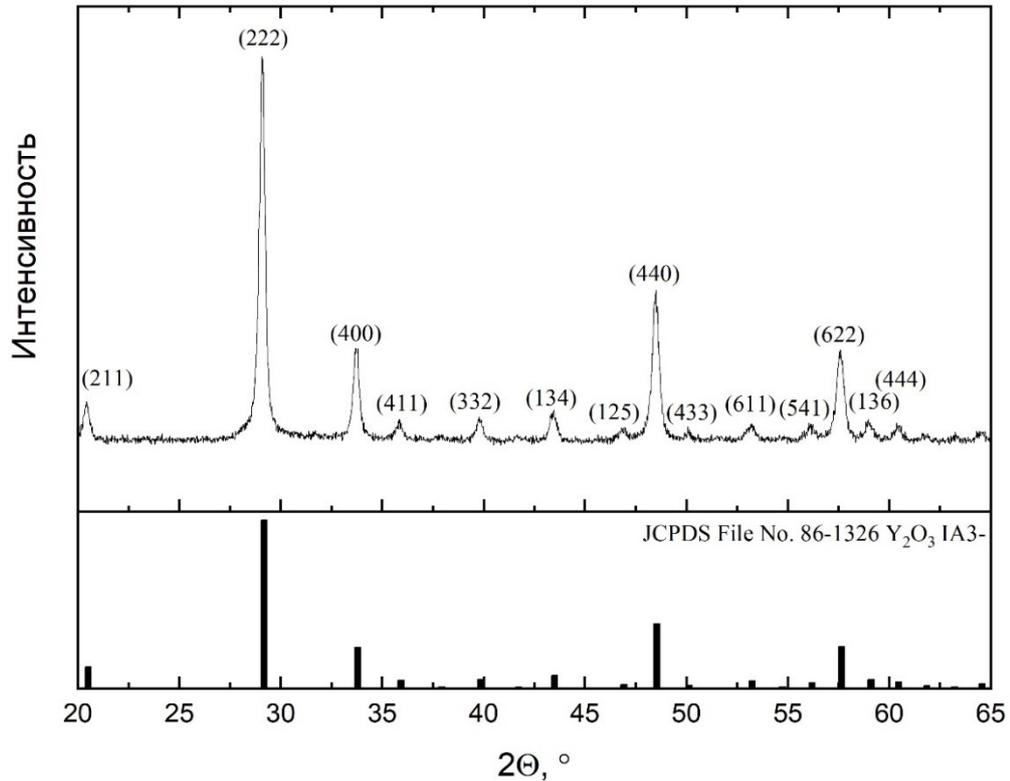


Рисунок 3.3 – Рентгенограмма порошка Y_2O_3 , синтезированного методом FSP

Положение дифракционных пиков соответствует кубической фазе Y_2O_3 . В порошке не наблюдается присутствия вторичных фаз, в частности фазы моноклинного Y_2O_3 , наблюдаемой авторами [131] при синтезе нанопорошков $Eu^{3+}:Y_2O_3$ в кислород-пропановом пламени с адиабатической температурой 3600 °С. При использовании нестехиометрического пламени с адиабатической температурой 2600 °С авторы получили порошки, характеризующиеся только кубической фазой. В данной работе адиабатическая температура пламени составляла 1889-2236 К (1616-1963 °С), что заведомо ниже температуры фазового перехода С → В для оксида иттрия (2325 °С). Размер ОКР для исследованного порошка составляет 23,1 нм.

3.3 Влияние способа организации горячей зоны

В методе FSP аэрозоль прекурсора подаётся в пламя горелки, где происходят химические реакции и формируется целевой продукт. Высокие

температуры процесса и короткое время нахождения частицы в горячей зоне, затрудняют контроль над стадиями синтеза, что приводит к формированию пористых сферических частиц. Кроме того, эволюция морфологии частицы в пламени не поддаётся изучению. Представляется перспективным провести низкотемпературную обработку аэрозоля с целью удаления растворителя или первоначального его разложения перед его подачей в пламя горелки. В таком случае процессы удаления растворителя и формирования целевой фазы будут разделены во времени, что может способствовать получению плотных беспористых частиц.

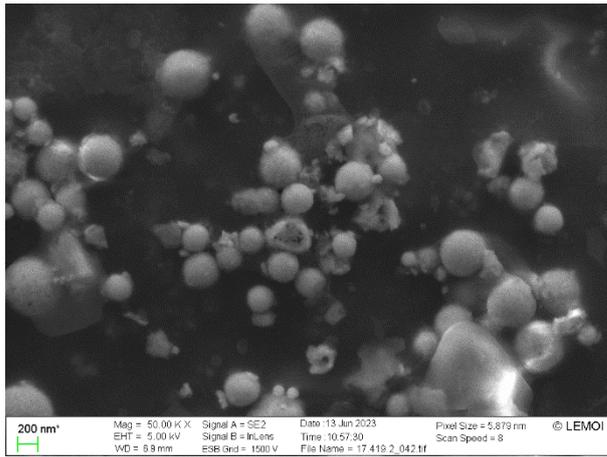
В связи с этим, установка FSP была модифицирована путём добавления стадии пиролиза аэрозоля в печи (SP) перед газовым пламенем (установка №5). Температура SP стадии составляла 200 °С, 420 °С и 620 °С. СЭМ изображения порошков Y_2O_3 , синтезированных методом SP-FSP из водного раствора нитрата иттрия с карбамидом $C(REE^{3+}) = C(Urea) = 0,1$ моль/л, приведены на рис. 3.4, зависимость среднего размера частиц d_{mean} , нм от температуры SP стадии на рис. 3.5. Пробы порошка отбирались после одноступенчатого процесса (стадия SP) и после двухступенчатого процесса (стадия SP-FSP). В таблице 3.1 даны краткие наименования полученных порошков.

SP и SP-FSP порошки состоят из округлых частиц, наследующих форму исходных капель аэрозоля. Частицы порошков SP200 и SP420 имеют ровную поверхность, тогда как образец SP620 представляет собой смесь ровных и складчатых частиц. Все порошки SP-FSP имеют складчатую поверхность. По-видимому, складчатая поверхность частиц формируется в процессе интенсивного удаления газообразных продуктов реакции пиролиза при высоких температурах процесса. Дисперсия частиц по размерам связана с коалесценцией капель на этапе подачи аэрозоля в горячую зону.

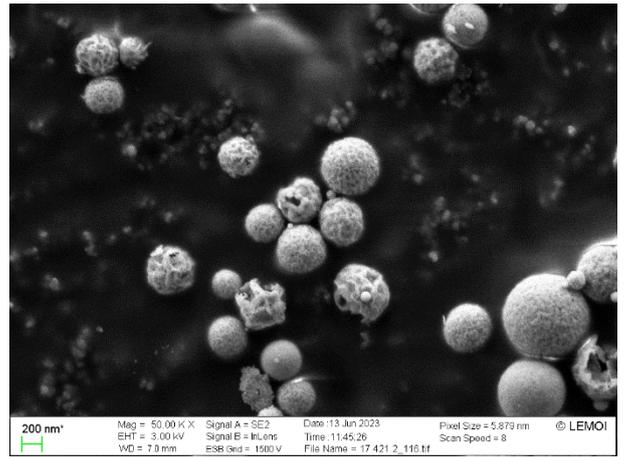
Таблица 3.1 – Обозначения порошков для опыта SP-FSP

Процесс	Обозначение порошка
Одностадийный SP, 200 °С	SP200
Одностадийный SP, 420 °С	SP420
Одностадийный SP, 620 °С	SP620
Двухстадийный SP (200 °С) -FSP	SP-FSP200
Двухстадийный SP (420 °С) -FSP	SP-FSP420
Двухстадийный SP (620 °С) -FSP	SP-FSP620
Одностадийный FSP	FSP

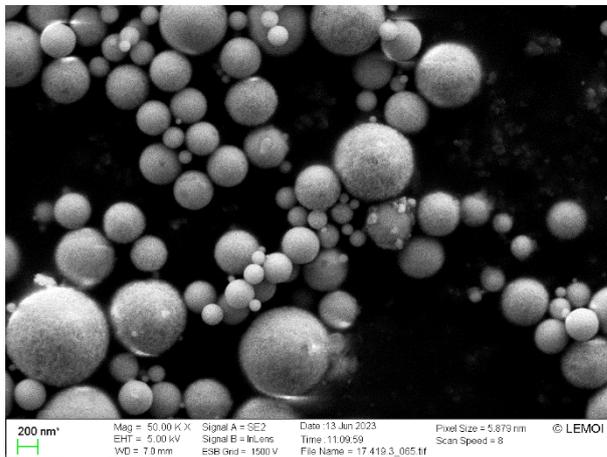
Частицы SP200 представляют собой смесь тригидрата нитрата иттрия и продуктов разложения карбамида, т.е. процесс представлял собой сушку прекурсора, его грануляцию и частичное разложение (исследование процесса термолитического разложения прекурсоров приведено в главе 4). После синтеза порошок «расплывался» при хранении. Для порошков SP420 ожидается неполное разложение прекурсора, тогда как для порошка SP620 – полное протекание реакции 3.1. Увеличение d_{mean} для порошка SP620 в сравнении с SP200 и SP420 связано, по-видимому, с большим градиентом температур и вследствие этого более интенсивному удалению растворителя и газообразных продуктов реакции пиролиза, что способствует «надуванию» частиц.



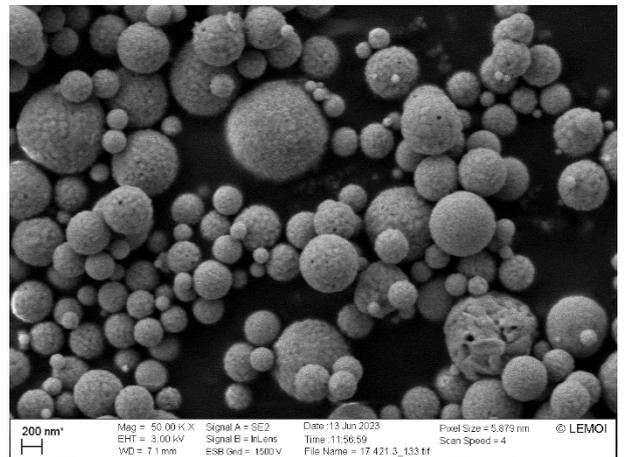
a)



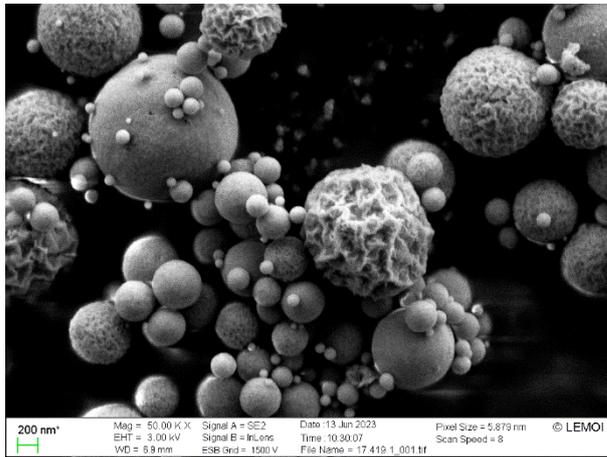
б)



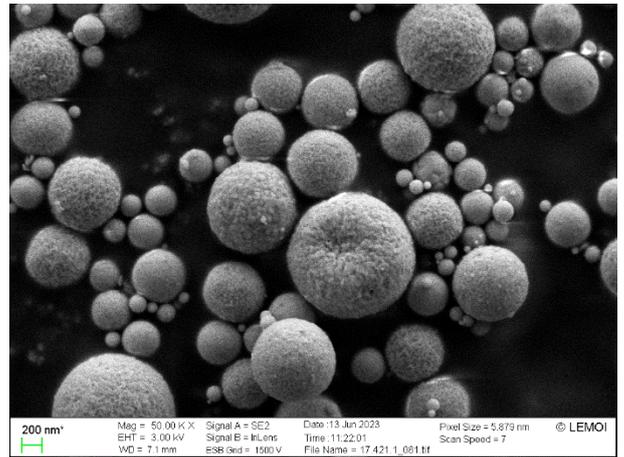
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.4 – СЭМ изображения порошков Y_2O_3 , полученных методом SP (а, в, д) и SP-FSP (б, в, е) при температуре SP стадии 200 °C (а, б), 420 °C (в, г) и 620 °C (д, е)

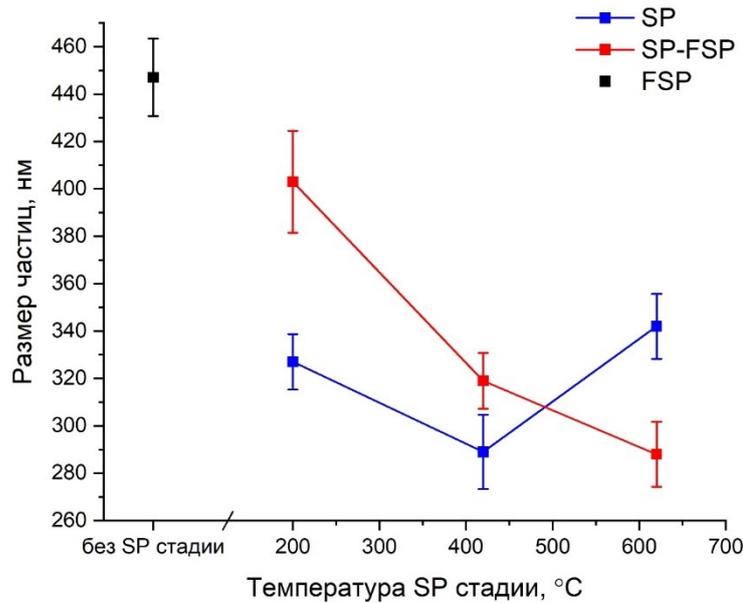


Рисунок 3.5 – Зависимость среднего размера частиц d_{mean} от температуры SP стадии

Для двухступенчатого процесса SP-FSP размер частиц уменьшается с ростом температуры SP-стадии. Уменьшение размеров для порошков SP-FSP200 и SP-FSP420 коррелирует с уменьшением размеров порошков после SP стадии, при этом обработка в пламени вызывает увеличение размеров частиц за счёт их «надувания» газообразными продуктами реакции. На СЭМ изображениях видно наличие пор в полученных порошках, образующихся при удалении газообразных продуктов реакции. Частицы порошка SP-FSP620 имеют меньшие размеры, чем для порошка SP620, что связано со спеканием частиц и их усадкой во время обработки в пламени, при этом поры в частицах залечиваются.

Методом пиролиза аэрозоля в реакторе с горячей стенкой (SP) на установке №6 была получена серия порошков Y_2O_3 , $(Y_{0,5}Gd_{0,5})_2O_3$ и Gd_2O_3 . В качестве прекурсора использовались водные растворы нитратов РЗЭ с карбамидом $C(REE^{3+}) = 0,1$ моль/л, $C(Urea) = 0,25$ моль/л при температуре реактора 600 °C и расходе воздуха через камеру ультразвукового

распылителя 180 л/час. СЭМ изображения полученных порошков приведены на рис. 3.6.

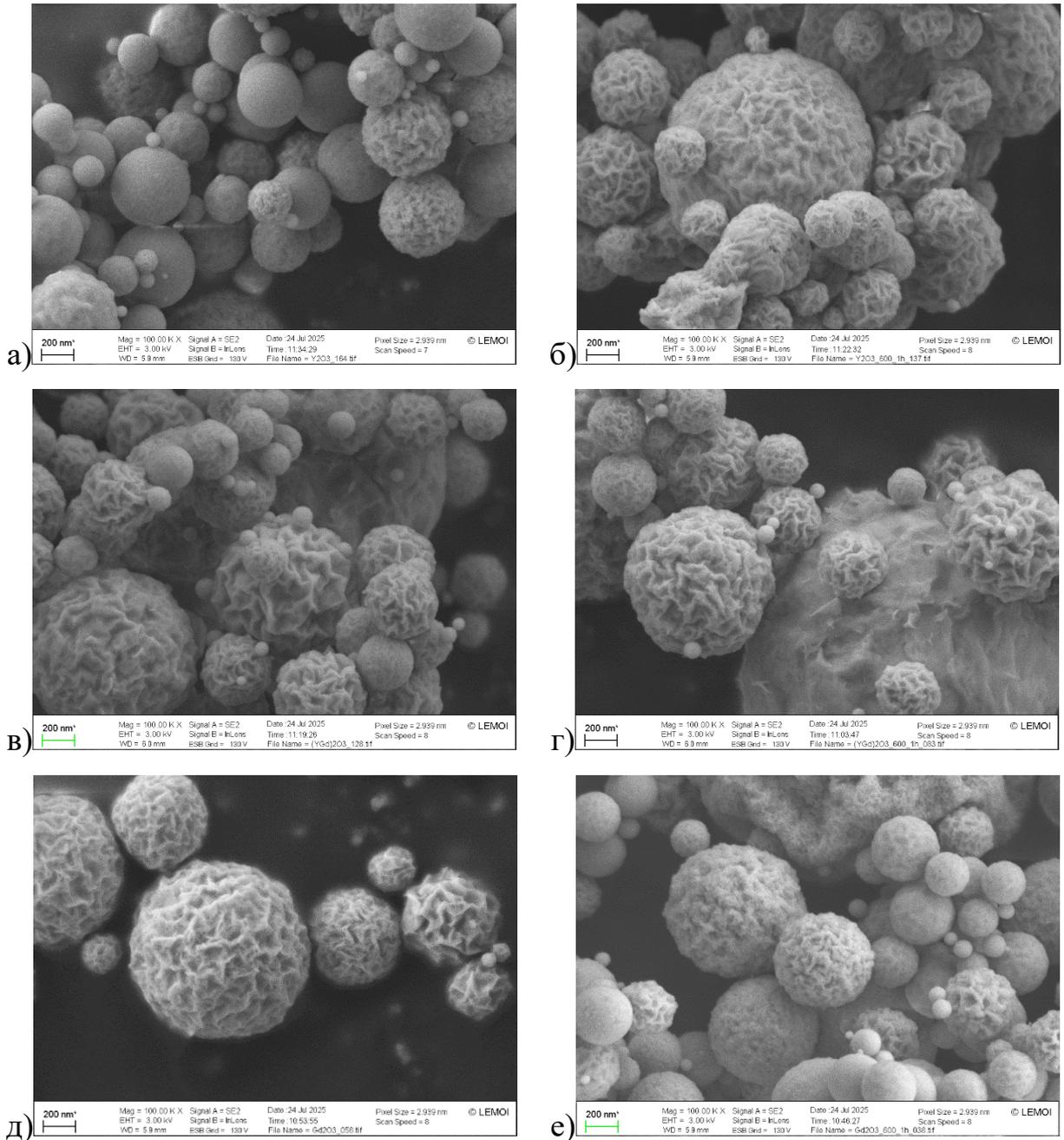


Рисунок 3.6 – СЭМ изображения порошков, полученных методом SP, а, б – Y_2O_3 , в, г - $(Y_{0,5}Gd_{0,5})_2O_3$, д, е - Gd_2O_3 . а, в, д – после синтеза, б, г, е – после отжига $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 1 часа

Морфология синтезируемых частиц не зависит от химического состава получаемых порошков, что связано с близостью химических свойств нитратов

и оксидов иттрия и гадолиния. Последующий отжиг при температуре 600 °С также не приводит к изменению морфологии частиц и их агломерации.

По данным рентгенофазового анализа (см. рис. 3.7), образцы порошков после синтеза обладают слабой кристалличностью, с увеличением содержания гадолиния порошки становятся более аморфными. Прокаливание при температуре 600 °С приводит к формированию кубической фазы Ia3-. Размер ОКР и параметры ячейки исследованных порошков приведён в таблице 3.2. Отмечается увеличение плотности порошков при их отжиге. Это может быть связано с присутствием в них групп OH^- и CO_3^{2-} вследствие неполных химических превращений в процессе пиролиза аэрозоля. Отжиг в течение 1 часа способствует полному превращению промежуточных продуктов синтеза в оксид РЗЭ.

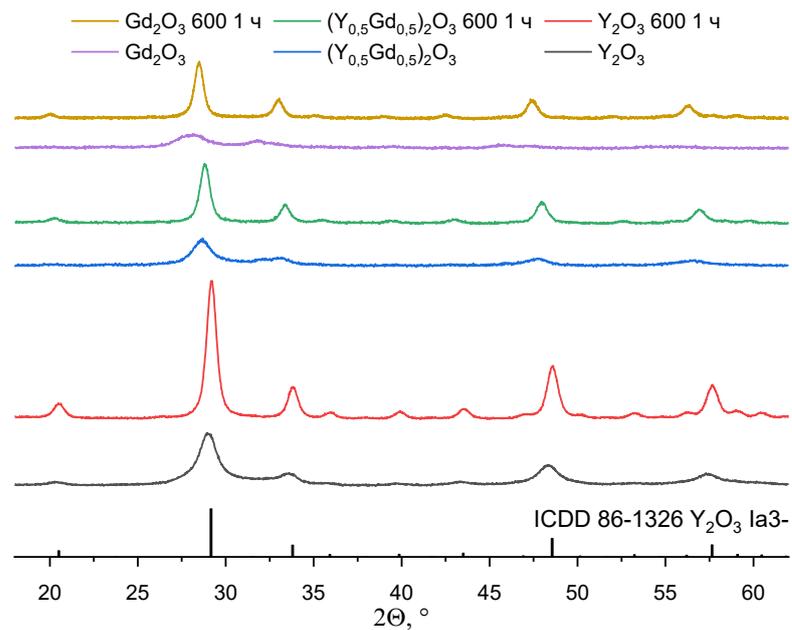


Рисунок 3.7 – Рентгенограммы порошков Y_2O_3 , $(\text{Y}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_2\text{O}_3$ и Gd_2O_3 , полученных методом SP после синтеза и после отжига 600 °С 1 час

Таблица 3.2 – Зависимость размера ОКР, параметра элементарной ячейки и теоретической плотности порошков от температуры отжига

Образец порошка	Отжиг	Размер ОКР, нм	Параметр ячейки a , Å	Плотность ρ , г/см ³
Y ₂ O ₃		6,7 ± 0,4	10,665 ± 0,060	4,94 ± 0,08
Y ₂ O ₃	600 1 час	12,7 ± 0,6	10,591 ± 0,021	5,05 ± 0,03
(Y _{0,5} Gd _{0,5}) ₂ O ₃		6,6 ± 0,8	10,766 ± 0,020	6,26 ± 0,03
(Y _{0,5} Gd _{0,5}) ₂ O ₃	600 1 час	12,8 ± 1,1	10,730 ± 0,017	6,32 ± 0,03
Gd ₂ O ₃		4,1 ± 0,9	10,980 ± 0,070	7,3 ± 0,1
Gd ₂ O ₃	600 1 час	14,1 ± 1,0	10,843 ± 0,050	7,6 ± 0,1

3.4 Заключение к главе 3

Оптимальным методом генерации аэрозоля прекурсора для получения порошков с изометрической морфологией и размерами частиц менее 1 мкм в методах пиролиза аэрозолей является использование ультразвукового генератора, позволяющего получать аэрозоли со средним размером капель 4 мкм.

Природа прекурсора оказывает влияние на морфологию получаемых частиц. Из растворов нитрат РЗЭ-глицин-вода могут быть получены порошки со структурой типа «пены», напоминающие СВС-порошки. При использовании прекурсоров нитрат РЗЭ-карбамид-вода образуются округлые частицы.

В сравнении с одноступенчатым FSP процессом, предварительная обработка аэрозоля на SP стадии позволяет более контролируемо удалять растворитель и газообразные продукты реакции и получать более плотные частицы одноступенчатым SP и двухступенчатым SP-FSP пиролизом.

Метод SP позволяет получать субмикронные изометрические частицы оксидов иттрия, гадолиния и их твердых растворов из прекурсоров нитрат РЗЭ-карбамид-вода.

В результате FSP синтезируемый порошок характеризуется кубической кристаллической решёткой непосредственно после синтеза. Формирование индивидуальной кубической фазы оксидов РЗЭ при SP наблюдается в результате дополнительного отжига порошков при температуре 600 °С.

Глава 4 Исследование химических превращений прекурсоров $Y/Gd(NO_3)_3$ -глицин и $Y/Gd(NO_3)_3$ -карбамид при термолизе

Метод пиролиза аэрозолей позволяет проводить синтез порошков в широком диапазоне температур. При организации горячей зоны при помощи пламени (FSP) температура может составлять до 2000 °С при этом время нахождения частицы в горячей зоне будет менее 1 с. В случае резистивного нагрева (SP) температура реактора составляет 600 °С, а время пребывания частицы в горячей зоне составляет 2-9 с в зависимости от расхода газаносителя. При этом механизм протекания реакция термолиза прекурсоров может различаться в зависимости от скорости нагрева.

Дальнейшая оптимизация условий проведения синтеза порошков невозможна без исследования особенностей термолиза прекурсоров. Для этого было проведено исследование термолиза выбранных ранее прекурсоров (нитрат РЗЭ-карбамид и нитрат РЗЭ-глицин) методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) и проведены термодинамические расчёты характеристик реакции горения прекурсоров (адиабатическая температура реакции и термодинамически обусловленный состав продуктов) [128].

4.1 Анализ термолиза прекурсоров методом ДСК

Методом ДСК был изучен процесс термолиза прекурсоров нитрат иттрия-карбамид и нитрат иттрия-глицин при нагреве в воздушной атмосфере и атмосфере аргона со скоростью 40 °С/мин см. рис. 4.1.

На ДСК-кривой системы $Y(NO_3)_3$ -карбамид отмечается эндотермический пик в диапазоне температур 50-230 °С и ряд экзотермических эффектов в диапазоне 250-550 °С. Для системы $Y(NO_3)_3$ -глицин наблюдается эндотермический пик в диапазоне 50-200 °С и экзотермический пик с максимумом при 259 °С.

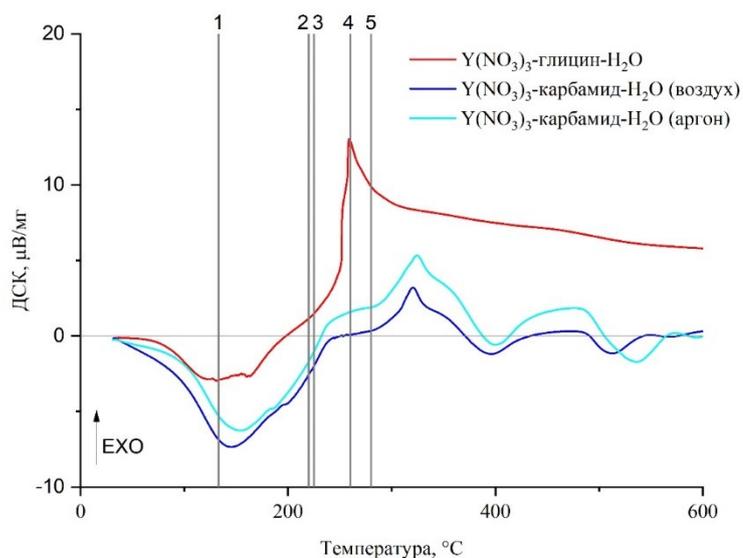


Рисунок 4.1 – ДСК кривая разложения $Y(NO_3)_3$ -карбамид и $Y(NO_3)_3$ -глицин, температура: 1 – начала разложения карбамида 133 °С; 2 – начала разложения глицина 220 °С; 3 – завершения I стадии разложения карбамида 225 °С; 4 – отщепления NO_3 - группы от нитрата иттрия 260 °С; 5 – начала II стадии разложения карбамида 280 °С

Рассмотрим известные литературные данные по процессам разложения, протекающие в индивидуальных веществах – нитрате иттрия, карбамиде и глицине.

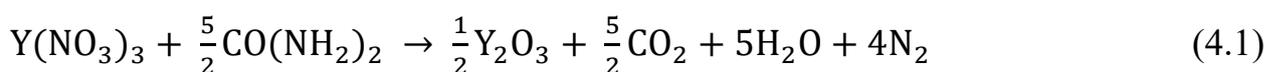
Гексагидрат нитрата иттрия плавится в кристаллизационной воде при ~50 °С. В интервале 70 – 160 °С происходит удаление как остатков свободной воды, так и до 3 молекул связанной воды [132]. Далее в диапазоне температур 260 – 376 °С наблюдаются 3 эндотермических пика, обусловленных удалением связанной воды и групп NO_2 . При этом происходит формирование тетрамерного комплекса состава $Y_4O_4(NO_3)_4$. В интервале 376 – 600 °С происходит стадийное удаление NO_2 -групп и формирование внутрикомплексных мостиков Y-O-Y, а формирование кубической фазы Y_2O_3 происходит при >600 °С.

Карбамид начинает заметно разлагаться вблизи температуры плавления 133 °С [133], [134], а полупродукты его распада устойчивы вплоть до ~700 °С

[134]. Основными продуктами разложения карбамида являются NH_3 , CO_2 , H_2O . За счёт формирования промежуточных продуктов, таких как циановая кислота HNCO , циануровая кислота $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$, биурет $\text{H}_2\text{N-CO-NH-CO-NH}_2$, триурет, аммелид, аммелин в различных температурных диапазонах реализуются различные схемы термолиза. В работе [134] показано, что концентрация иона аммония NH_4^+ в отходящих газах (в виде NH_3 или летучих солей) максимальна при 133 – 225 °С (I область разложения карбамида), затем снижается в диапазоне 225 – 255 °С и снова возрастает в диапазоне 255 – 350 °С (II область разложения карбамида).

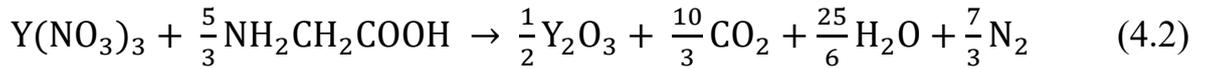
По данным [135], [136] температура плавления глицина составляет 232 °С, а его термолиз протекает двухступенчато. При 265 °С протекает эндотермическая реакция с потерей до 50% массы образца, основными продуктами распада являются NH_3 , H_2O , CHNO , CO_2 . В диапазоне 280 – 650 °С происходит окончательное разложение глицина, в продуктах термолиза обнаруживаются NH_3 , H_2O , HCN , CO , CO_2 , изоцианаты и нитрилы.

Таким образом, эндотермический пик с максимумом при 148 °С на ДСК кривой системы $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ -карбамид связан с удалением свободной воды, трёх молекул связанной воды из гексагидрата нитрата иттрия, началом термолиза карбамида с выделением свободного аммиака и образованием циановой кислоты. Экзотермический пик с максимумом при 321 °С связан с протеканием реакции горения, начало которой, вероятно, обусловлено отщеплением первой NO_3 -группы при ~260 °С у $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. По данным [137], выделяющиеся NO_2 (при разложении $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) и NH_3 (при разложении карбамида) реагируют экзотермически в газовой фазе и инициируют реакцию горения согласно уравнению:



При температурах 397 и 515 °С отмечаются эндотермические пики, связанные с удалением последних групп NO_2 из индивидуального тетрамера нитрата иттрия.

На ДСК кривой системы $Y(NO_3)_3$ -глицин эндотермический пик с максимумом при 130 °С связан с удалением свободной воды, трёх связанных молекул воды из гексагидрата нитрата иттрия. Интенсивный экзотермический пик с максимумом при 259 °С отвечает протеканию реакции горения согласно уравнению:



Экзотермический пик на кривой ДСК для систем $Y(NO_3)_3$ -глицин и $Y(NO_3)_3$ -карбамид находится при 259 и 321 °С соответственно. В обоих случаях реакция горения начинается при температурах, где возможно отщепление нитратных групп из нитрата иттрия (в диапазоне 220 – 260 °С). При этом глицин претерпевает термолиз с 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, а вторая начинается при 280 °С со значительно меньшим количеством выделяющегося NH_3 (основная часть NH_3 выделяется уже на первой стадии термолиза [134]). Поэтому, реакция горения инициируется при более высоких температурах и обладает меньшим экзотермическим эффектом.

При сравнении кривых ДСК термолиза системы нитрат иттрия-карбамид в воздухе и аргоне видно, что при термолизе не возникает новых термических эффектов, а значит процессы, происходящие при разложении, идентичны, т.е. описанные реакции протекают без участия атмосферного кислорода.

4.2 Расчёт адиабатической температуры и термодинамически обусловленного состава продуктов реакций горения прекурсоров

Состав прекурсора, а именно соотношение окислитель/восстановитель (Ox/Red) оказывает влияние на состав продуктов реакций 4.1 и 4.2 и на её термодинамические характеристики. Для определения данных параметров была

рассчитана адиабатическая температура $T_{ад}$, К и термодинамически обусловленный состав продуктов реакций горения смесей $\varphi REE(NO_3)_3 + (1 - \varphi) CO(NH_2)_2$ и $\varphi REE(NO_3)_3 + (1 - \varphi) NH_2CH_2COOH$. Для описания состава прекурсора, а именно соотношения Ox/Red использовали параметр φ – мольную долю окислителя. Энтальпии образования ΔH_f° индивидуальных веществ приведены в таблице 4.1. Зависимость $T_{ад}(\varphi)$ приведена на рис. 4.2 для исследованных прекурсоров.

Таблица 4.1 – Исходные данные для термодинамических расчётов

Вещество	Энтальпия образования ΔH_f° , кДж/моль
Y(NO ₃) ₃ (кр) [138]	-1345,6
Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (кр) [69]	-3066
Y(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O (кр)	-2205,8
Gd(NO ₃) ₃ (кр) [138]	-1306,077
Gd(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O (кр)	-2166
CO(NH ₂) ₂ (кр)[138]	-333,3
NH ₂ CH ₂ COOH (кр) [138]	-537,22

Зависимость адиабатической температуры реакции от соотношения компонентов смеси для систем {Y/Gd}(NO₃)₃-(NH₂)₂CO и {Y/Gd}(NO₃)₃-NH₂CH₂COOH имеет схожий характер: достигает максимума при стехиометрическом соотношении окислителя/восстановителя (при $\varphi \approx 0,286$ для прекурсора с карбамидом и при $\varphi = 0,375$ для прекурсора с глицином, см. рис. 4.2 а) и уменьшается по мере удаления системы от стехиометрических условий. $T_{ад}$ для иттриевых прекурсоров выше на ~ 15 К в сравнении с гадолиниевыми и линейно зависит от соотношения Y³⁺/Gd³⁺ (см. рис. 4.2 б).

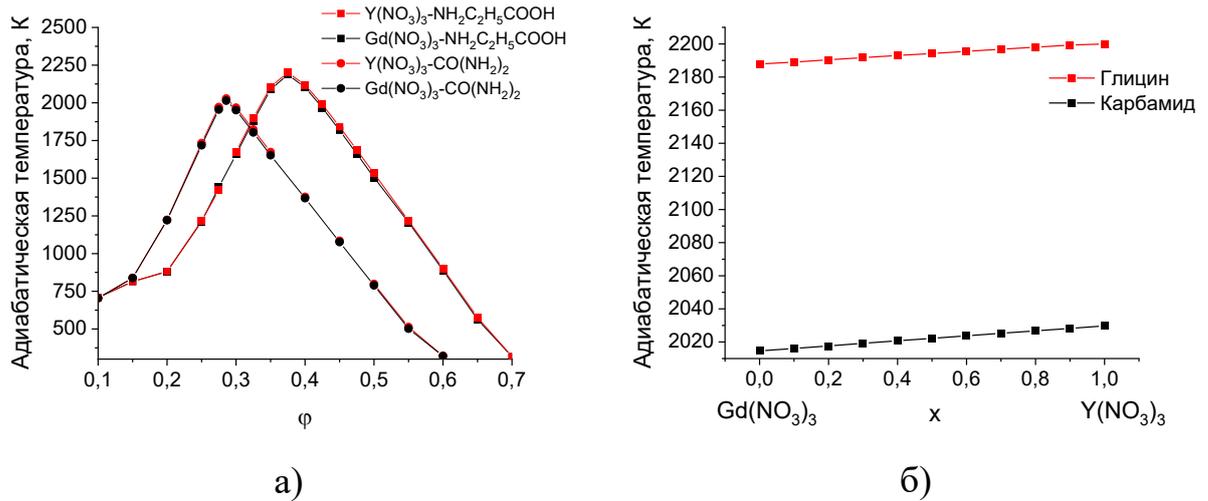


Рисунок 4.2 – Зависимость адиабатической температуры реакции а) от соотношения REE³⁺/восстановитель (φ), б) от соотношения Y³⁺/Gd³⁺ при стехиометрическом соотношении к восстановителю (глицин при φ = 0,375, карбамид при φ = 0,286)

Согласно эмпирическому правилу, адиабатическая температура реакции должна превышать 1800 К для протекания процесса в автоволновом (самоподдерживающемся) режиме. Такому условию отвечают составы с карбамидом при $\varphi \approx 0,25 - 0,325$ и с глицином при $\varphi \approx 0,31 - 0,45$. Удельный объём газообразных продуктов, $V_{\text{уд}}$, м³/моль для данных прекурсоров находится в диапазоне 3,6-3,9 м³/моль. В таблице 4.2 приведены $T_{\text{ад}}$ и $V_{\text{уд}}$ для проанализированных систем в стехиометрических условиях.

Таблица 4.2 – Рассчитанные значения $T_{\text{ад}}$, К и V м³/моль для изученных прекурсоров стехиометрического состава

Состав прекурсора	φ	$T_{\text{ад}}$, К	V , м ³ /моль
Y(NO ₃) ₃ - 2,5 (NH ₂) ₂ CO	0,286	2028	3,89
Gd(NO ₃) ₃ - 2,5 (NH ₂) ₂ CO	0,286	2014	3,87
Y(NO ₃) ₃ - 5/3 NH ₂ CH ₂ COOH	0,375	2200	3,65
Gd(NO ₃) ₃ - 5/3 NH ₂ CH ₂ COOH	0,375	2187	3,62

По данным ДСК образование безводных нитратов иттрия и гадолиния при их термоллизе не происходит, а окислительно-восстановительная реакция инициируется при разложении тригидрата нитрата РЗЭ. Для оценки энтальпии образования тригидрата нитрата иттрия $\Delta H_f^\circ \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ примем, что вклад каждой молекулы H_2O одинаков и составляет $\frac{\Delta H_f^\circ (\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{Y}(\text{NO}_3)_3)}{6} = -286,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, тогда $\Delta H_f^\circ (\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \approx -1345,6 - 286,7 \cdot 3 = -2205,8 \text{ кДж/моль}$.

$\Delta H_f^\circ \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ рассчитывали аналогично: $\Delta H_f^\circ (\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \approx -1306,077 - 286,7 \cdot 3 = -2166 \text{ кДж/моль}$.

Кроме того, остаётся дискуссионным вопрос участия атмосферного кислорода в реакции, а именно в системах, богатых по восстановителю. Для этого кислород учитывался в качестве исходного компонента реакции в стехиометрическом количестве. В виду близости полученных значений для иттриевых и гадолиниевых прекурсоров дальнейшие расчёты приведены для систем $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (см. рис. 4.3).

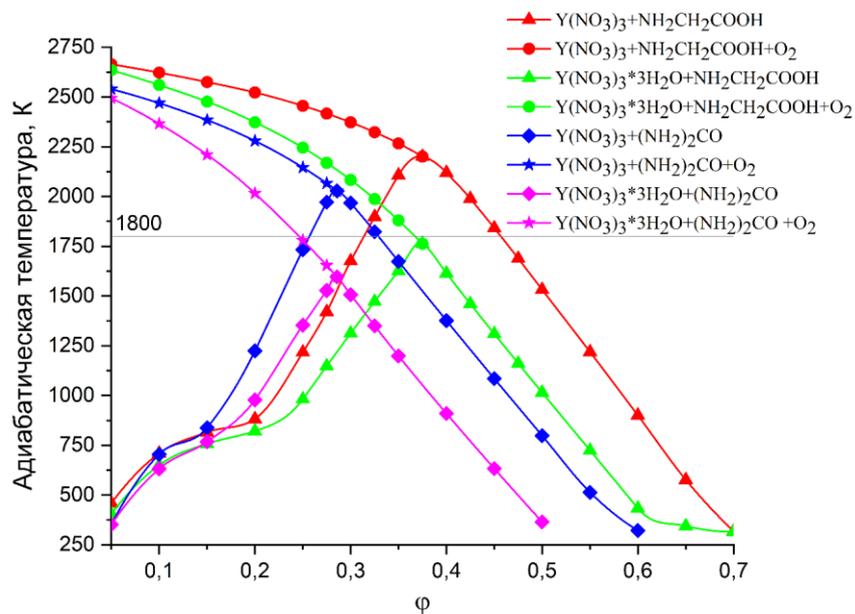
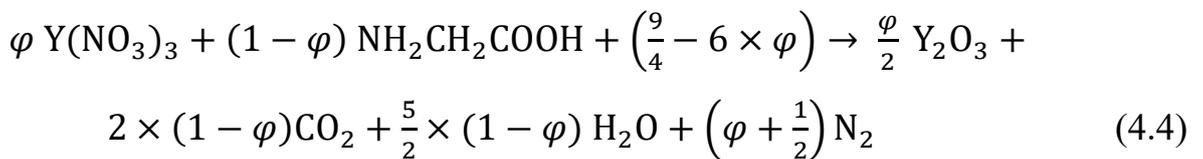
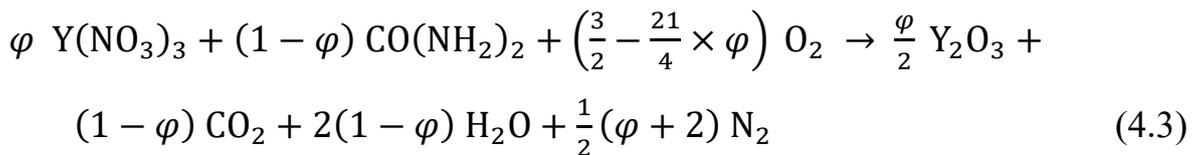


Рисунок 4.3 – Зависимость $T_{ад}$ от ϕ в системах $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

При учёте остаточной воды в виде тригидрата нитрата иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, адиабатическая температура в системах с карбамидом и глицином ниже на 200 – 500 °С, а объём выделяющихся газов меньше в ≈ 1.2 раза. В реальном процессе температура реакции будет ниже рассчитанной за счёт теплообмена со стенками реактора, неполного удаления воды из прекурсора и предварительного разложения компонентов смеси.

При отклонении состава прекурсора от стехиометрического в область избытка окислителя в продуктах распада появляется кислород. В области избытка восстановителя реакцию горения можно рассматривать двумя способами: с учётом подвода кислорода из окружающего пространства (реакции (3) и (4)) и без него (реакции (1) и (2) при $\varphi = 0,5$). Суммарные реакции горения записываются следующими обобщёнными уравнениями:



По вопросу притока кислорода из окружающего пространства при горении насыщенных по восстановителю прекурсоров существуют противоположные мнения. Например, в работах [139], [140] при термодинамических расчётах учитывают кислород атмосферы, а в [73] авторы считают, что выделяющиеся при начале термолиза и при протекании реакции СВС газы экранируют поверхность образующихся частиц и препятствуют притоку кислорода к реакционному объёму. Вероятно, для разных систем и способов организации реакции, могут быть справедливы оба утверждения, а также и промежуточные варианты. Например, синтезированные порошки из прекурсора системы $Y(NO_3)_3-NH_2CH_2COOH$, имеют коричневый цвет из-за остаточных продуктов пиролиза глицина. Последующий отжиг на воздухе обеспечивает им белый цвет. То есть в ходе FSP притока кислорода и/или

времени нахождения в горячей зоне недостаточно для полного окисления глицина. В то же время для системы $Y(NO_3)_3-(NH_2)_2CO$ даже при десятикратном избытке восстановителя образуются порошки белого цвета, но при недостатке кислорода в пламени приобретают тёмный оттенок. Очевидно, что кислород из окружающей атмосферы принимает участие в окислительно-восстановительных реакциях в данных системах, но существует ряд кинетических ограничений, связанных с скоростью его диффузии ввиду выделения газов из прекурсоров, устойчивостью промежуточных продуктов реакции, морфологией порошков, и прочим.

На рис. 4.4 приведены зависимости удельного объёма выделяющихся газов $V_{уд}$ от ϕ в системах $Y(NO_3)_3-(NH_2)_2CO$ и $Y(NO_3)_3-NH_2CH_2COOH$. Без учёта атмосферного кислорода объём выделяющихся газов составляет 2,5-3,4 и 2,3-3,9 м³/моль Y_2O_3 соответственно. В случае учёта атмосферного кислорода $V_{уд}$ для обоих составов растёт до 15 м³/моль Y_2O_3 в области избытка восстановителя.

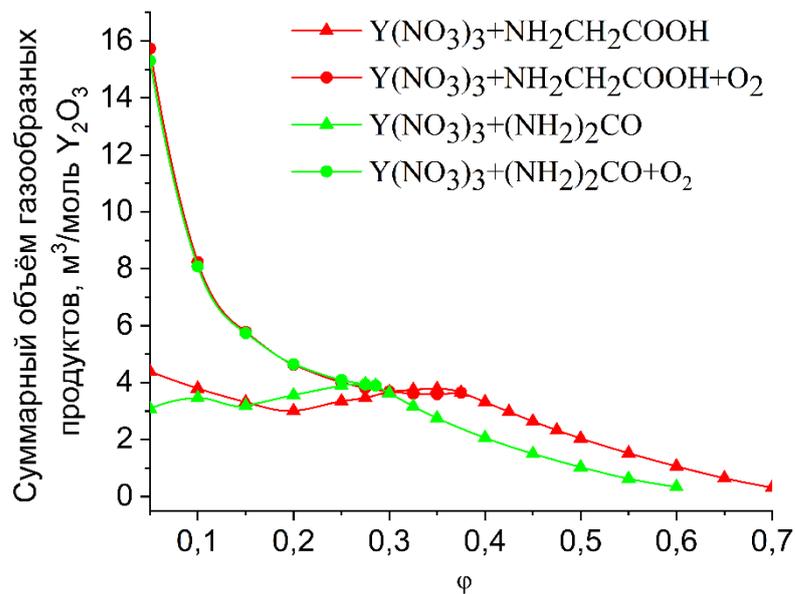


Рисунок 4.4 – Зависимость $V_{уд}$ от ϕ в системах $Y(NO_3)_3-(NH_2)_2CO$ и $Y(NO_3)_3-NH_2CH_2COOH$

Термодинамически обусловленный состав газообразных продуктов реакций горения систем $Y(NO_3)_3-(NH_2)_2CO$ и $Y(NO_3)_3-NH_2CH_2COOH$ приведен на рис. 4.5 и 4.6. Основными продуктами являются H_2O , N_2 , CO_2 . В области избытка восстановителя в продуктах реакции возможно образование H_2 , CH_4 .

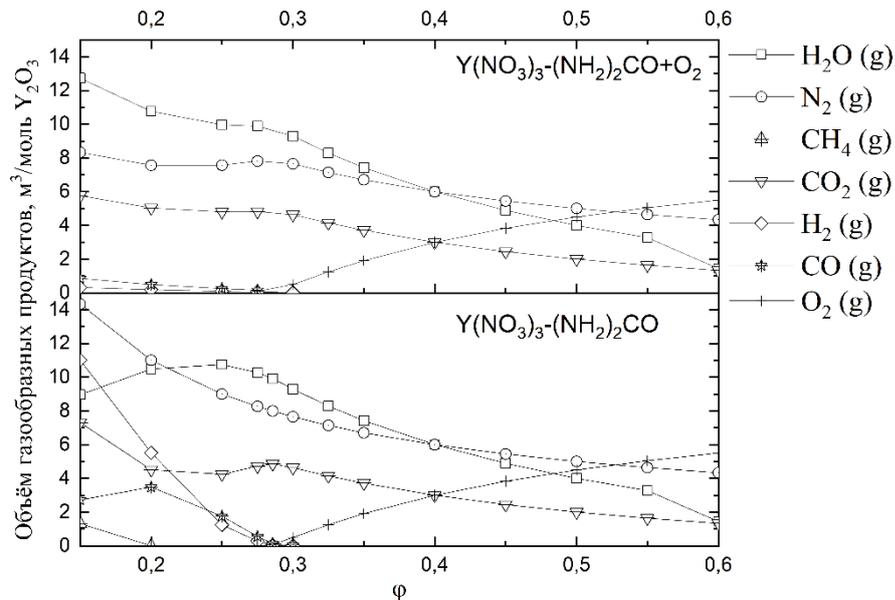


Рисунок 4.5 – Термодинамически предсказанный состав газообразных продуктов реакции горения для системы $Y(NO_3)_3-(NH_2)_2CO$

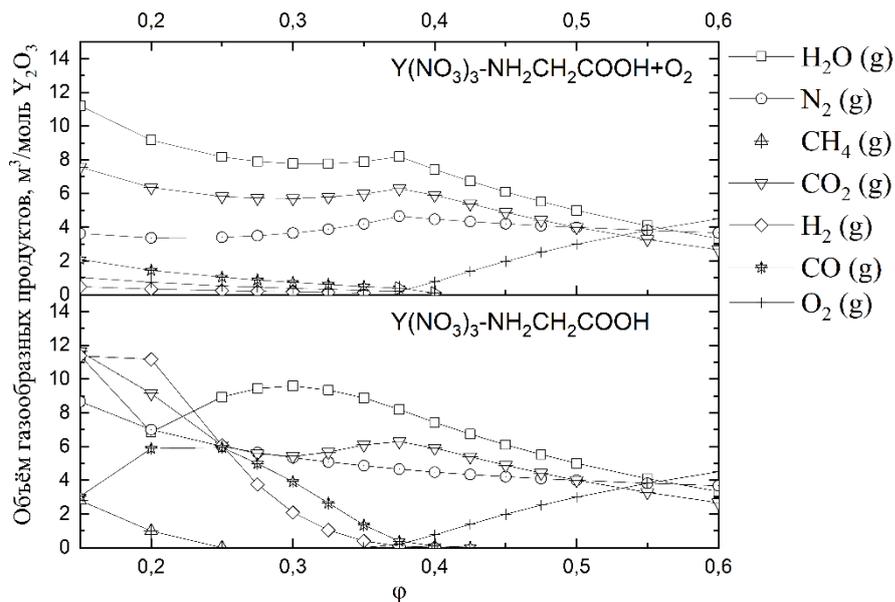


Рисунок 4.6 – Термодинамически предсказанный состав газообразных продуктов реакции горения для системы $Y(NO_3)_3-NH_2CH_2COOH$

Появление элементарного углерода вероятно при $\varphi < 0,2$ для прекурсора $Y(NO_3)_3-NH_2CH_2COOH$. Однако, уже при $\varphi < 0,375$ (и $\varphi < 0,286$ для системы $Y(NO_3)_3-(NH_2)_2CO$), в продуктах реакции возможно образование CO , который в температурном диапазоне $400 - 1000$ °C способен к реакции диспропорционирования с выделением углерода [141]:



Такой механизм загрязнения синтезируемого порошка углеродом термодинамически вероятен для обоих восстановителей.

При учёте атмосферного кислорода в области избытка восстановителя окисление продуктов реакции протекает более полно: количество CO снижается в $6 - 10$ раз для обоих восстановителей, адиабатическая температура может достигать 2267 °C и 2327 °C для прекурсоров систем $Y(NO_3)_3-(NH_2)_2CO$ и $Y(NO_3)_3-NH_2CH_2COOH$ соответственно.

Обобщая данные ДСК и термодинамического анализа систем $\{Y/Gd\}(NO_3)_3-(NH_2)_2CO$ и $\{Y/Gd\}(NO_3)_3-NH_2CH_2COOH$ можно утверждать, что существенные отличия в морфологии получаемых частиц связаны с различиями термолиза прекурсоров. Разложение карбамида при относительно низких температурах приводит к формированию твёрдых шарообразных частиц, которые, в отличие от других рассматриваемых систем, почти не разрушаются выделяющимися газами. Таким образом, полидисперсность получаемых частиц во многом воспроизводит таковую для исходного аэрозоля.

В системе $Y(NO_3)_3-NH_2CH_2COOH$ инициирование реакции горения происходит в жидкой фазе – расплаве оксонитрата иттрия в глицерине и воде. Начало горения приводит к появлению волны реакции в каждой капле, что обуславливает образование частиц древовидной морфологии. Большая продолжительность пребывания аэрозоля в расплавленном виде увеличивает вероятность коалесценции частиц и приводит к их полидисперсности.

В случае проведения реакции пиролиза методом FSP следует учитывать, что условия процесса синтеза отличаются от процессов СВС и SP за счёт более

высокой температуры горячей зоны (пламени), которая в общем случае превышает адиабатическую температуру реакции. На рис. 4.7 приведена зависимость $T_{ад}$ для пропан-воздушного пламени и для FSP процесса.

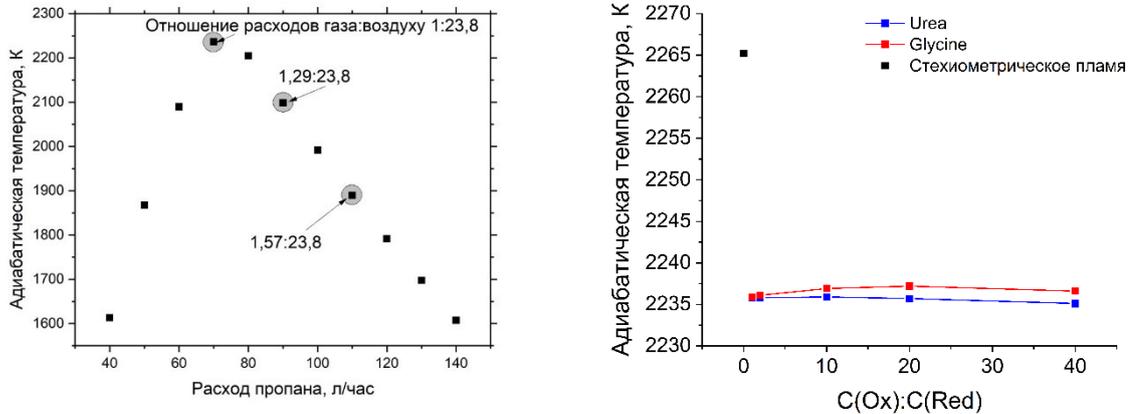


Рисунок 4.7 – Зависимость адиабатической температуры а) пропан-воздушного пламени от расхода пропана, б) реакции FSP при использовании прекурсоров $Y(NO_3)_3$ -глицин- H_2O и $Y(NO_3)_3$ -карбамид- H_2O

Для полного сгорания газовой смеси на 1 моль пропана C_3H_8 требуется 5 моль O_2 . При условии, что в воздухе содержится 21% O_2 , на сжигание 1 л пропана требуется 23,8 л воздуха. Адиабатическая температура горения пропана в воздухе достигает 2265 К при стехиометрическом соотношении расходов пропан/воздух, однако в реальных условиях она будет сильно зависеть от формы факела и форсунки, в случае отклонения от стехиометрии температура пламени падает. Избыток пропана в пламени вызывает появление в продуктах синтеза CO и элементарного углерода, что приводит к загрязнению полученных порошков. В избытке воздуха пламя становится неустойчивым и склонным к обратному удару, поэтому такое соотношение не использовалось в данной работе. При анализе систем $Y(NO_3)_3$ -глицин- H_2O -пропан-воздух и $Y(NO_3)_3$ -карбамид- H_2O -пропан-воздух и стехиометрическом соотношении пропан/воздух адиабатическая температура реакции горения снижается на 30 К до 2235 К и практически не зависит от соотношений $C(Y^{3+})/C(Gly)$ и $C(Y^{3+})/C(Urea)$. Таким образом, основной вклад в энтальпию процесса вносит

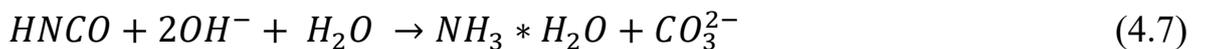
вклад реакции горения пропана, что позволяет создавать одинаковые условия синтеза для прекурсоров с различным содержанием глицина и карбамида.

4.3 Возможный механизм реакций термолиза прекурсоров в ходе процесса пиролиза аэрозолей

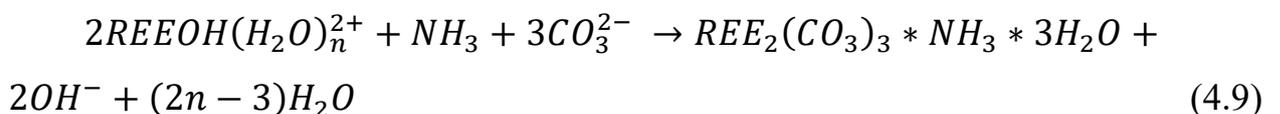
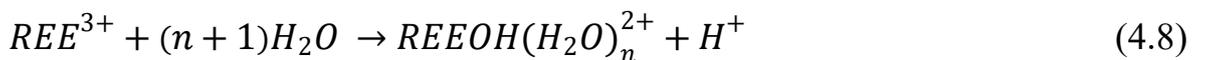
При высокой скорости нагрева смеси нитрата РЗЭ с карбамидом формирование целевого продукта происходит во фронте волны горения. Такой механизм реализуется, к примеру, в методе СВС. Для этого раствор прекурсора в кварцевом тигле помещают в печь, нагретую до температуры ~600 °С. При быстром испарении растворителя образуется гель, содержащий продукты разложения нитрата РЗЭ и карбамида, в котором инициируется реакция горения. Продукты СВС представляют собой слабосвязанные агломераты кристаллитов в виде пены. Таким способом были получены различные нанопорошки, например $\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ [70], Al_2O_3 [142], CeO_2 [143] и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [144].

Суммарная реакция взаимодействия в этом случае представляет собой реакцию 4.3.

Напротив, при медленном нагревании или выдерживании исходного прекурсора в интервале температур 80-100 °С, протекают реакции осаждения промежуточных продуктов. На первой стадии карбамид гидролизуется по следующим реакциям [145]:



Выделяющийся аммиак приводит к повышению pH и осаждению твердой фазы [146]:



В зависимости от условий проведения синтеза и природы катиона возможно получение фаз карбоната, оксокарбоната или гидроксида РЗЭ. Для формирования итоговой фазы оксида требуется прокаливание прекурсора при температурах >600 °С:



Способом гомогенного осаждения могут быть получены частицы в виде слабосвязанных или изолированных плотных шарообразных частиц, но конкретная морфология зависит от многих параметров процесса (температуры реактора, наличия добавок и др.) [147].

При пиролизе аэрозолей возможный механизм реакции определяется градиентом температур, температурой процесса и соотношением концентраций $C(REE^{3+}):C(Urea)$, оказывая существенное влияние на морфологию синтезируемых частиц.

Прекурсор нитрат РЗЭ-глицин широко используется в методе СВС. Иницирование реакции горения происходит в условиях высокотемпературного гидролиза нитрата РЗЭ и при его реакции с продуктами разложения глицина [75]. В таких системах, при нагреве происходит испарение растворителя с образованием гелеобразной массы, представляющей собой в общем случае расплав нитрата РЗЭ с глицином в собственной кристаллизационной воде. Для инициации реакции гель можно поджечь в точке, тогда реакция проходит в самоподдерживающемся режиме или нагреть весь реакционный объём для протекания реакции в режиме теплового взрыва [148]. При пиролизе аэрозоля такого прекурсора в каждой капле будет инициироваться реакция горения.

4.4 Заключение к главе 4

По данным анализа ДСК экзотермический пик, относящийся к реакции горения прекурсоров находится при 259 и 321 °С для глицинатного и

карбамидного прекурсоров соответственно. Полное разложение карбамидного прекурсора протекает при температурах около 600 °С.

На основании термодинамических расчётов реакций горения для смесей Y/Gd(NO₃)₃-глицин и Y/Gd(NO₃)₃-карбамид адиабатические температуры реакций для стехиометрических прекурсоров достигают 2200 и 2028 К соответственно и уменьшаются при удалении от стехиометрии. В области избытка восстановителя для глицинатных прекурсоров возможно загрязнение атомарным углеродом и для обоих прекурсоров загрязнение углеродом возможно за счёт реакции диспропорционирования СО. В условиях FSP процесса адиабатическая температура составляет около 2035 К, практически не зависит от соотношения Red/Ox в прекурсор и определяется температурой пламени.

Обобщая результаты термодинамических расчётов, данных дифференциально-сканирующей калориметрии и результатов исследования морфологии частиц оксидов РЗЭ, синтезированных в процессе пиролиза аэрозолей, можно утверждать, что процесс термолиза прекурсоров нитрат РЗЭ-карбамид и нитрат РЗЭ-глицин в FSP протекает по реакциям горения 4.3 и 4.4 и сходен с СВС. Напротив, в методе SP наблюдается протекание процесса термолиза прекурсоров нитрат РЗЭ-карбамид по реакциям 4.6-4.10 с образованием промежуточных оксокарбонатов РЗЭ, аналогично синтезу порошков методом осаждения.

Глава 5 Исследование влияния состава прекурсора на свойства порошков, полученных методом пиролиза аэрозоля

При проведении опытов по получению порошков методами FSP и SP из прекурсоров нитрат РЗЭ-глицин-Н₂О было замечено, что синтезируемые порошки имеют коричневую окраску, связанную с неполным протеканием окислительно-восстановительной реакции и загрязнением порошков углеродсодержащими примесями. Подобное загрязнение наблюдается при синтезе порошков методом СВС [73]. Для очистки порошков от углерода требуется отжиг порошков при высоких температурах, способствующий при этом спеканию наночастиц и образованию «жестких» агломератов, не разрушающихся при последующем размоле и прессовании, что ухудшает качество получаемой керамики ввиду невозможности удаления остаточной пористости. Образование элементарного углерода при использовании глицинатных прекурсоров подтверждается термодинамическими расчётами. Кроме того, образование углерода возможно за счёт пиролиза пропана в случае недостатка в пламени кислорода. Другой проблемой, возникшей при использовании глицинатных прекурсоров, является отложение смолообразных полупродуктов на стенках реактора при SP синтезе и на горелке при FSP: по-видимому, при попадании капли прекурсора в горячую зону происходит испарение растворителя и образование расплава нитрата РЗЭ с глицином в кристаллизационной воде. При попадании такой капли и её термолизе на керамический рассекатель наблюдается закупоривание и зарастание горелки продуктами синтеза, что приводит к нестабильной работе горелки, обратному удару пламени и необходимости остановки синтеза для прочистки горелки.

При использовании в качестве прекурсора растворов нитрат РЗЭ-карбамид-вода вероятность загрязнения порошков углеродом значительно ниже, так как образование элементарного углерода в ходе синтеза не

происходит, и его наличие в порошках возможно лишь в результате газофазной реакции диспропорционирования CO (4.5), кроме того, не возникает проблем со стабильностью процесса пиролиза. Поэтому для дальнейших исследований получения порошков и керамики был выбран карбамидный прекурсор.

Оптимизация процесса пиролиза аэрозоля в пламени была проведена для индивидуального Y_2O_3 на установке №1, было изучено влияние состава и концентрации прекурсора нитрат иттрия-карбамид-вода, и соотношения расходов воздуха и пропана на свойства порошков и керамики [128].

Сложности проведения процесса FSP, такие как проблемы улавливания нанопорошков на электрофильтрах (эффективность процесса улавливания резко падает при размере частиц менее $\sim 0,5$ мкм), сложности получения беспористых частиц, низкая плотность получаемых керамик, побудило нас перейти к синтезу порошков методом пиролиза аэрозоля в трубчатой печи с прекурсором нитрат РЗЭ-карбамид- H_2O для сравнения получаемых данных с FSP-технологией. В качестве объекта исследований был выбран состав $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$. Было изучено влияние состава, концентрации прекурсора и времени нахождения в горячей зоне на свойства получаемых порошков и керамики при получении порошков на установке №6 [149].

5.1 Пиролиз аэрозоля в пламени

5.1.1 Время нахождения в горячей зоне

Время нахождения частицы в горячей зоне можно варьировать, изменяя скорость подачи аэрозоля в реактор или изменяя длину горячей зоны. В методе FSP изменение скорости подачи аэрозоля в смеситель практически не изменит время нахождения капли в пламени, так как в смесителе капля будет двигаться со скоростью газовой смеси. Варьированием соотношения газ/воздух можно изменять длину пламени, а значит и время нахождения капли в ней. Нестехиометрические пламена (с избытком топлива) имеют большую длину в

сравнении с стехиометрическим, так как для полного сгорания смеси окислителя оказывается недостаточно и его недостаток компенсируется кислородом атмосферы.

Для соотношений расходов пропан:воздух 1:23,8, 1,29:23,8 и 1,57:23,8 были синтезированы порошки Y_2O_3 из раствора с соотношением Y^{3+} :карбамид = 1:3 и концентрацией $Y^{3+} = 0,1$ моль/л. Зависимость размера частиц Y_2O_3 , синтезированных методом FSP, от соотношения расходов газ/воздух приведена на рис. 5.1.

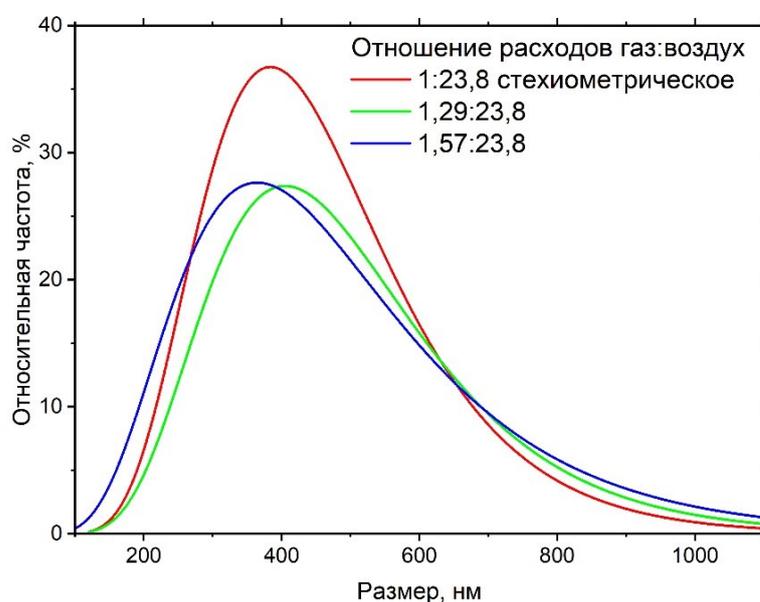


Рисунок 5.1 – Зависимость размера частиц Y_2O_3 от соотношения расходов газ/воздух

Длина стехиометрического пламени составляла около 50 мм, а при соотношении 1,57:23,8 – около 350 мм. При линейной скорости газового потока 0,25 м/с время нахождения частицы в стехиометрическом пламени 0,2 с, а в нестехиометрическом 1,4 с. Различное соотношение расходов газ:воздух мало влияет на распределение частиц по размерам. Кроме того, порошки, полученные в восстановительном пламени, имели темно-коричневый цвет, вероятно из-за загрязнения порошков углеродом,

образующимся при неполном сгорании пропана. Поэтому во всех остальных опытах было использовано стехиометрическое пламя.

5.1.2 Концентрация прекурсора

Для определения влияния концентрации прекурсора на гранулометрический состав и морфологию получаемых порошков, методом FSP были получены порошки Y_2O_3 при $C(Y^{3+}) = 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,81$ моль/л, $C(Urea) = C(REE^{3+})$. СЭМ-изображения и распределение частиц по размерам приведены на рис. 5.2.

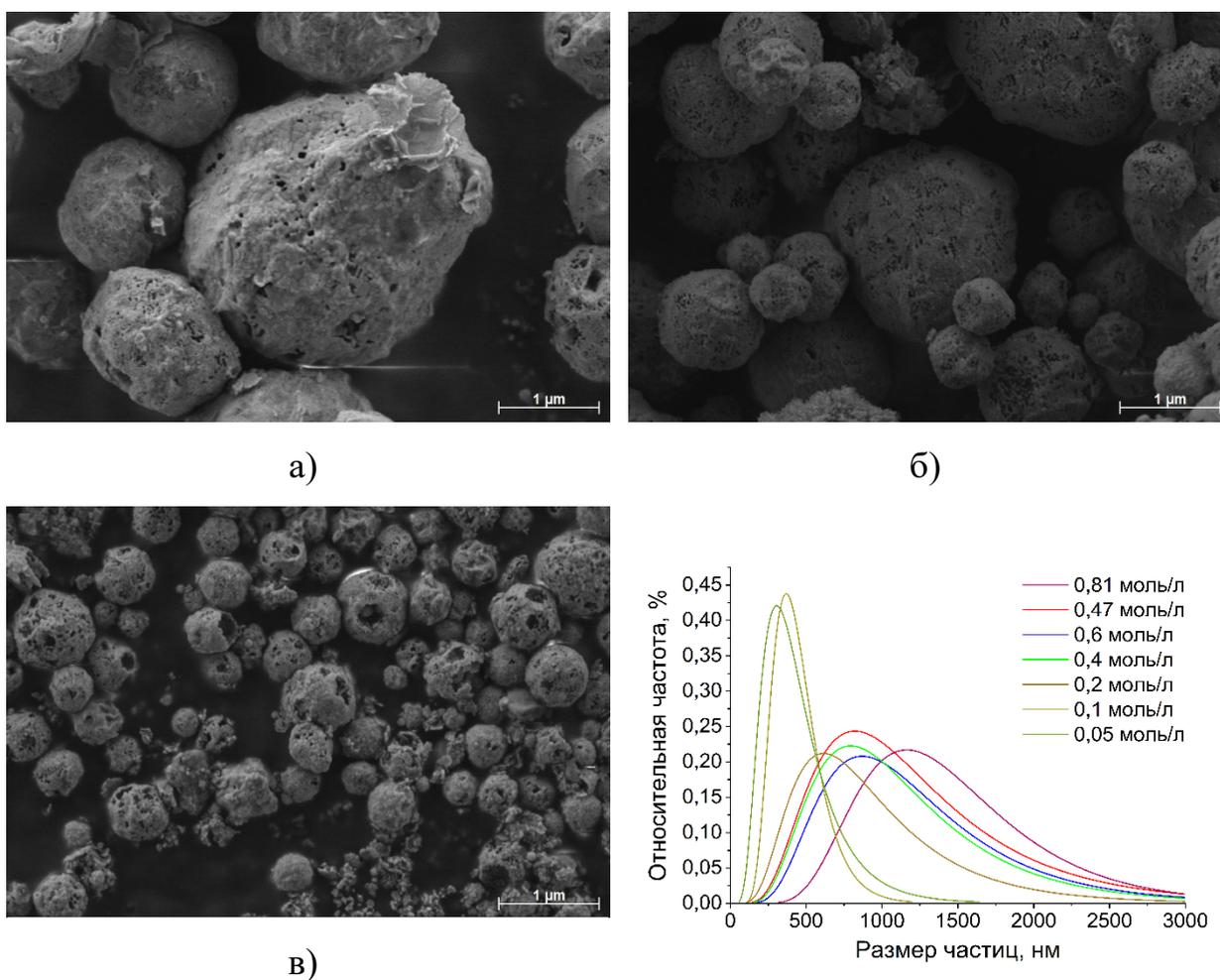


Рисунок 5.2 – СЭМ изображения частиц Y_2O_3 , полученных методом FSP, при переменной концентрации REE^{3+} и распределения их по размерам
 а) $C(REE^{3+}) = 0,81$ моль/л, б) $C(REE^{3+}) = 0,4$ моль/л, в) $C(REE^{3+}) = 0,1$ моль/л,
 г) распределение частиц по размерам по данным СЭМ

В методе FSP морфология синтезируемых частиц зависит от типа и свойств исходного аэрозоля прекурсора. По данным СЭМ при концентрациях прекурсора 0,2 – 0,81 моль/л формируются округлые пористые частицы с максимумом распределения в диапазоне 950-1480 нм. Формирование происходит при удалении газообразных продуктов синтеза при разложении нитратных групп и карбамида. При этом, наблюдается широкое распределение частиц по размерам и обнаруживаются частицы с размерами более 2 мкм.

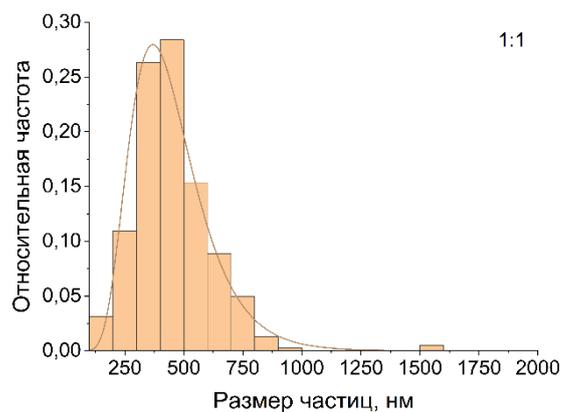
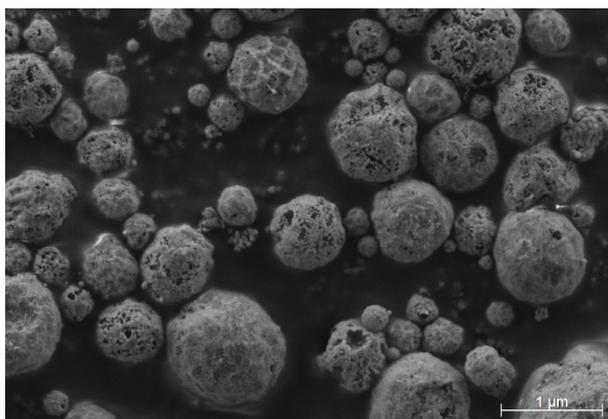
При использовании прекурсора концентрацией 0,05-0,1 моль/л средний размер частиц уменьшается до 450 нм, при этом крупные частицы более 2 мкм не наблюдаются. Стоит отметить, что для разбавленных прекурсоров морфология частиц изменяется: первичные округлые частицы при эволюции в пламени распадаются с образованием вторичных частиц, представляющих агломераты кристаллитов размерами менее 100 нм. Таким образом, порошки состоят из крупных первичных частиц размерами около 1 мкм и мелких вторичных частиц.

Разрушение первичных частиц при использовании разбавленных прекурсоров, может быть связано с тем, что при неизменных, в первом приближении, размерах капли, количество вещества, растворённого в ней, меньше, что приводит к образованию тонкой стенки и её разрушению выделяющимися при пиролизе газами.

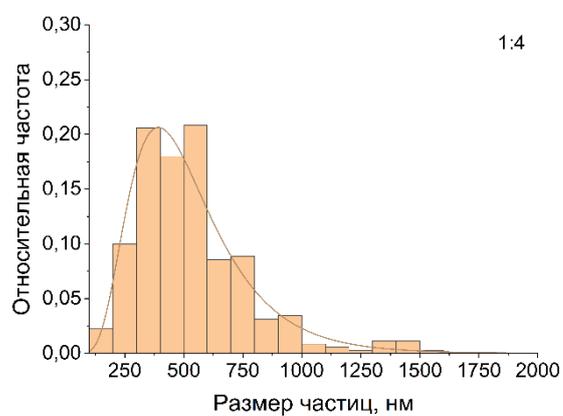
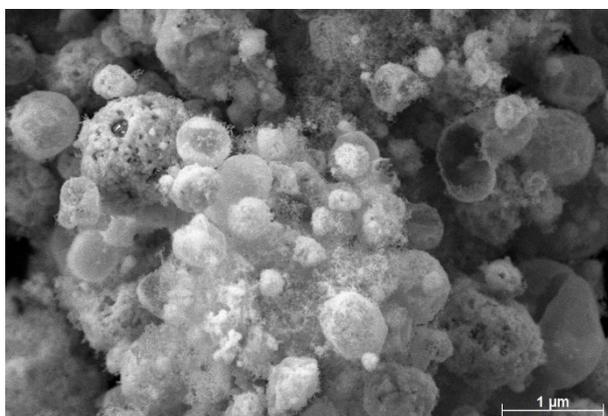
5.1.3 Соотношение восстановитель-окислитель

Для определения влияния соотношения окислитель/восстановитель на морфологию и гранулометрический состав порошков были получены порошки из растворов следующих составов: $C(Y(NO_3)_3) = 0,1$ моль/л $C((CO(NH_2)_2) = 0,1, 0,2, 0,4, 1, 2$ и 3 моль/л ($\varphi = 0,03-0,5$) методом FSP. СЭМ изображения и распределения размеров частиц по размерам приведены на рис. 5.3, зависимость размеров частиц от соотношения $C(Y^{3+}):C(Urea)$ приведена на рис. 5.4.

а)



б)



в)

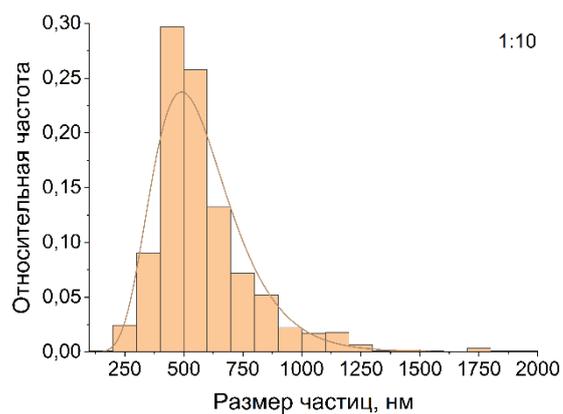
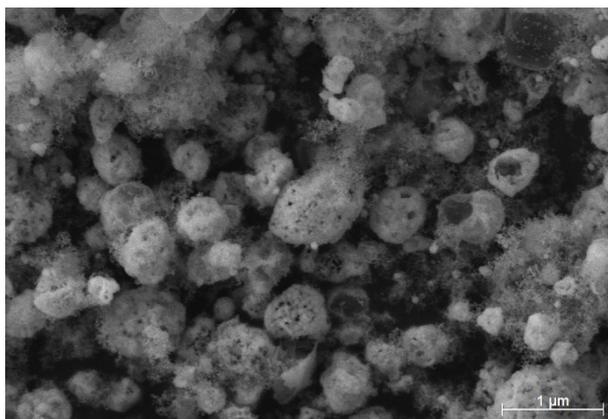


Рисунок 5.3 – СЭМ изображения порошков Y_2O_3 , полученных при различных соотношениях Y^{3+} :карбамид методом FSP, и их распределение по размерам, $C(Y^{3+}):C(Urea)$ а) 1:1, б) 1:4, в) 1:10

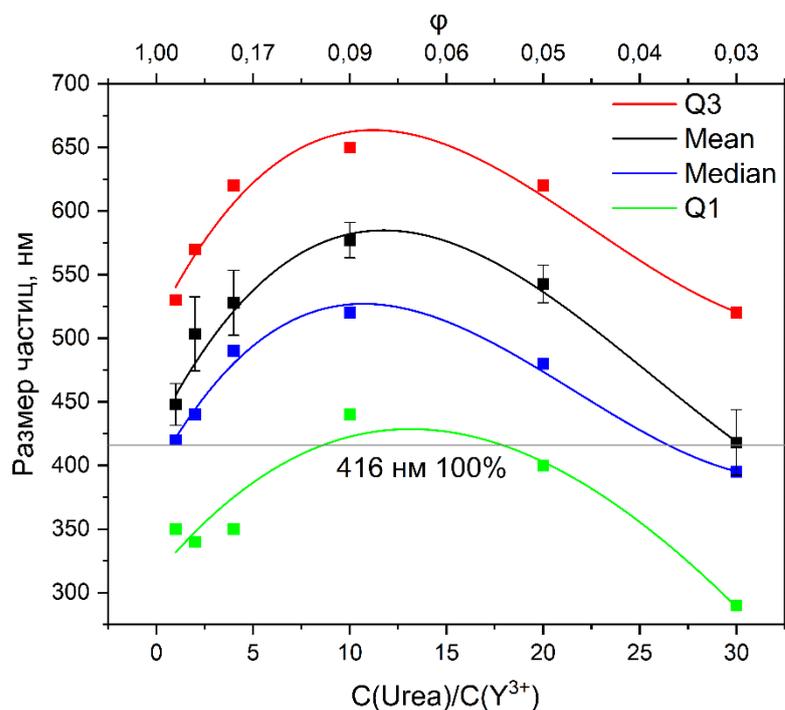


Рисунок 5.4 – Зависимость размеров частиц Y_2O_3 от концентрации карбамида, Q1, median, Q3 – максимальные размеры для 25, 50 и 75% частиц в выборке соответственно, mean – средний размер, 416 нм – расчётный размер частиц со 100%-й плотностью

С ростом концентрации карбамида наблюдается изменение морфологии синтезируемых частиц. По данным СЭМ при $C(Y^{3+}):C(Urea) < 1:4$ формируются округлые пористые сферы. С увеличением содержания карбамида отмечается появление агломератов частиц в форме игл или пены. Такая форма характерна для порошков, полученных методом СВС [73].

Средний размер частиц лежит в диапазоне 418-577 нм и имеет максимум при концентрации $C(Urea) = 1,0$ моль/л, что соответствует $\varphi = 0,09$. Симбатное поведение кривых Q1, median и Q3 подтверждает сходность процессов формирования первичных частиц при варьировании $C(Y^{3+}):C(Urea)$.

Ввиду разложения карбамида до начала реакции горения смеси, требуется некоторый избыток восстановителя над стехиометрическим ($\varphi = 0,09$) для достижения максимально высокой температуры реакции. Увеличение содержания карбамида в прекурсоре сначала приводит к

увеличению пористости частиц при сохранении их сферической формы, а затем к разрушению частиц выделяющимися газами. При высоких содержаниях карбамида (1:30) средний размер частиц достигает уровня 100% плотности ($d_{cp} \approx 418$ нм), однако порошки представляют собой смесь крупных пористых частиц и вторичных мелких, образовавшихся в следствии разрушения крупных частиц.

5.2 Пиролиз аэрозоля в реакторе с горячей стенкой

5.2.1 Время нахождения в горячей зоне

В методе SP весь поток воздуха, протекающей через реактор, участвует в переносе аэрозоля. При этом снижение скорости потока через камеру ультразвукового распылителя уменьшает расход по жидкости. Расчётное время нахождения капли в реакторе с длиной горячей зоны 400 мм, внутренним диаметром 44 мм, температурой 600 °С с учетом экспериментально определенного расхода прекурсора приведено на рис. 5.5.

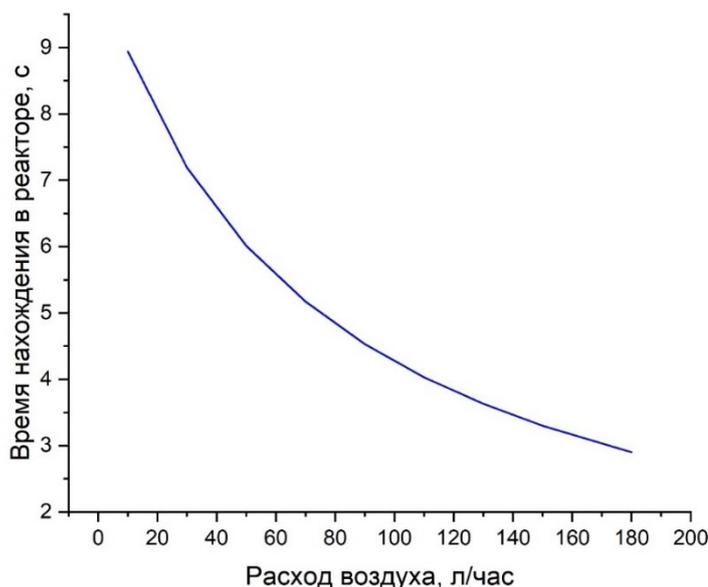


Рисунок 5.5 – Зависимость времени нахождения капли в реакторе от подачи воздуха

Для анализа влияния расхода воздуха на свойства получаемых порошков были синтезированы частицы состава $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ при концентрации $\text{REE}^{3+} = 0,4$ моль/л, и соотношении REE^{3+} :карбамид 1:1. Скорость подачи воздуха при этом составляла 18, 90 и 180 л/час (10, 50 и 100% от номинального расхода РРГ). Изменение расхода от 18 л/ч до 180 л/ч приведёт к изменению времени нахождения в реакторе от 8 до 2,9 с. Увеличение длины реактора также увеличивает время нахождения капли в реакторе, но требует его модернизации. СЭМ изображения полученных частиц и их распределение по размеру показано на рис. 5.6.

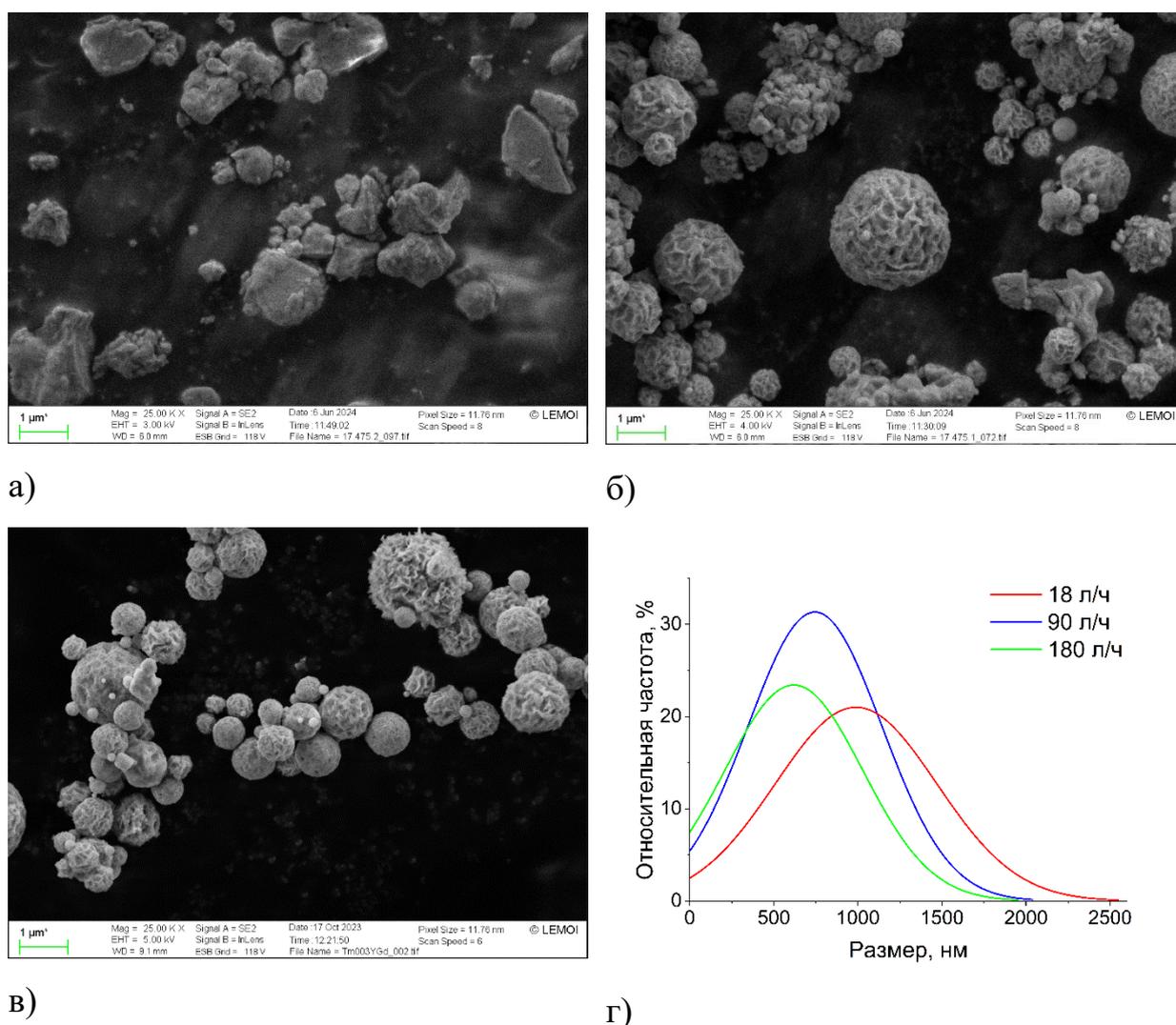


Рисунок 5.6 – СЭМ изображения частиц $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$, полученных при расходе воздуха: а) 10 л/час, б) 90 л/час, в) 180 л/час; г) – зависимость размера частиц от расхода воздуха

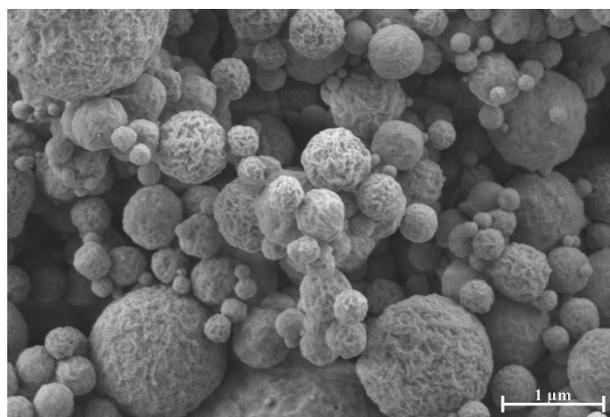
При движении аэрозоля от ультразвукового генератора и внутри реактора SP режим течения аэрозоля остаётся ламинарным ($Re < 421$ для подводящего шланга и $Re < 694$ в горячей зоне в диапазоне расходов по воздуху 18-180 л/час). Капли со средним размером 4 мкм и субмикронные частицы порошка будут следовать потоку аэрозоля без отклонений, что снижает вероятность их столкновения, а значит уменьшает их способность к коалесценции и агрегации. Таким образом, наблюдаемые различия в распределении частиц по размерам связаны прежде всего с их режимом пиролиза.

Средний размер полученных частиц составлял 618 ± 35 , 744 ± 43 и 989 ± 78 нм при расходе 180, 90 и 18 л/час соответственно. Увеличение размера также сопровождается изменением морфологии получаемых частиц: при расходе 180 и 90 л/час формируются округлые частицы, при расходе 10 л/час образуется смесь мелких частиц и крупных осколков неправильной формы. По-видимому, крупные частицы являются осколками первичных частиц, разрушенных выделяющимися в ходе пиролиза газами. В дальнейших опытах расход воздуха составлял 180 л/час.

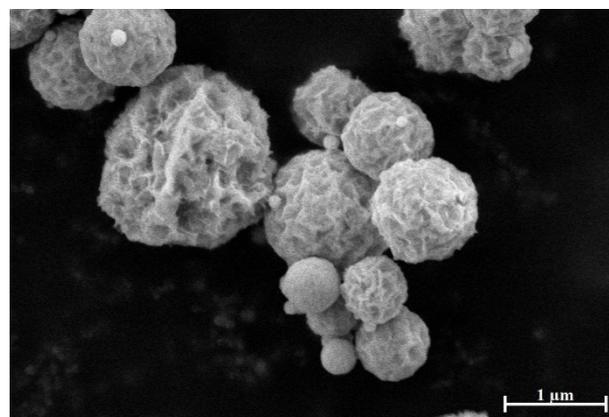
5.2.2 Концентрация прекурсора

Для определения влияния концентрации прекурсора на гранулометрический состав получаемых порошков, методом SP были получены порошки при $C(REE^{3+}) = 0,1, 0,4$ и $0,6$ моль/л, $C(Urea) = C(REE^{3+})$. Морфология частиц (рис. 5.7 а-в) остаётся неизменной при росте концентрации раствора прекурсора: частицы имеют сферическую форму и обладают складчатой поверхностью. На рис. 5.7 г показаны распределения частиц по размерам по данным СЭМ. Наиболее мелкие частицы были получены из разбавленного раствора (0,1 М), средний размер составил 404 нм. По мере увеличения концентрации прекурсора мода распределения сдвигается

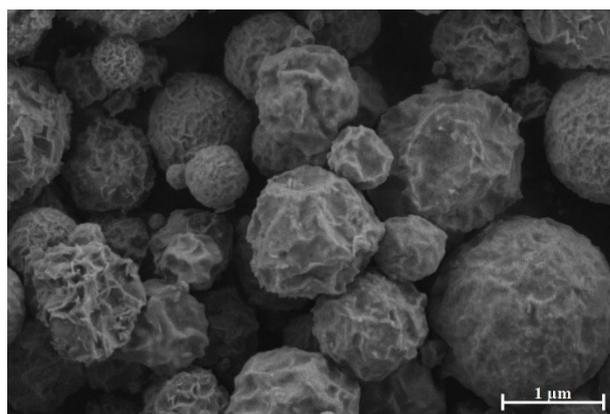
в область больших значений (618 нм для 0,4 М и 1160 нм для 0,6 М) и фиксируются крупные частицы размером >2 мкм.



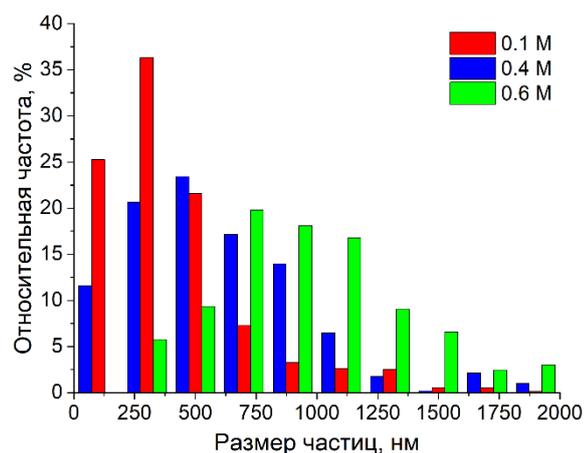
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.7 – СЭМ изображения частиц при переменной концентрации REE^{3+} и распределения их по размерам а) $C(\text{REE}^{3+}) = 0,1$ моль/л, б) $C(\text{REE}^{3+}) = 0,4$ моль/л, в) $C(\text{REE}^{3+}) = 0,6$ моль/л, г) распределение частиц по размерам по данным СЭМ

Данные электронной микроскопии позволяют определить морфологию полученных частиц, однако не дают информации об их плотности. Оценку плотности частиц можно произвести путём сравнения среднего размера частиц, полученного по данным СЭМ, и расчётного размера частиц, полученного на основании уравнений (1) и (2). Соответствующие

экспериментальные (значки) и расчётные (линии) данные приведены на рис. 5.8. Расчётные кривые приведены для частиц, отвечающих 100 %, 50 % и 30 % плотности итоговых частиц.

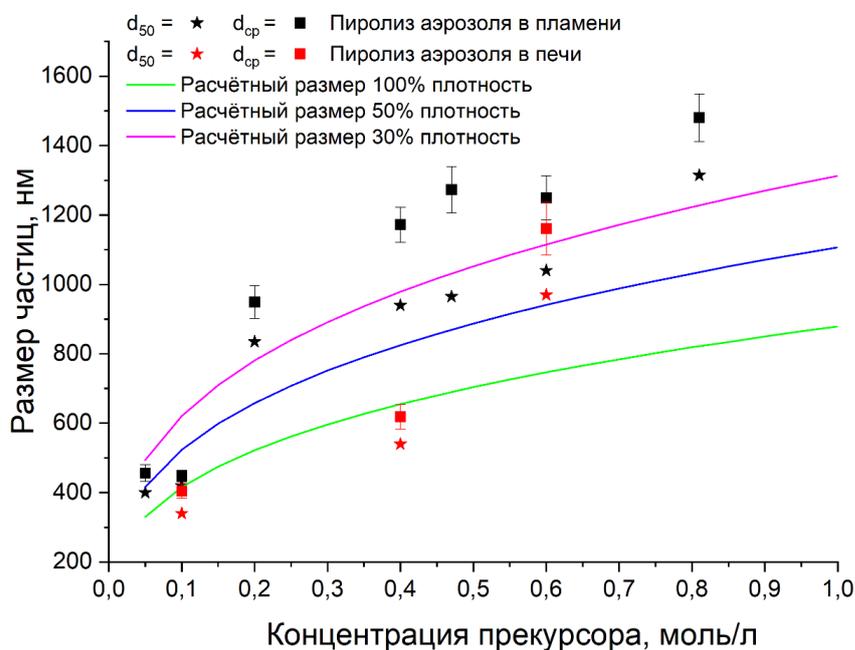


Рисунок 5.8 – Зависимость среднего (d_{cp}) и медианного (d_{50}) размера частиц от концентрации прекурсора: при пиролизе аэрозоля ($Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485}$) $_2O_3$ в данной работе, при пиролизе аэрозоля в пламени (Y_2O_3) – адаптированные данные [128]

Для всех исследованных составов медианный размер частиц меньше соответствующего среднего, что подтверждает наличие крупных частиц и отклонение формы распределения размеров частиц от нормального распределения. Для концентраций прекурсора 0,1 и 0,4 моль/л средний размер частиц соответствует расчётной кривой, отвечающей 100% плотности, что говорит о получении плотных шарообразных частиц. Для концентрации 0,6 моль/л плотность частиц составляет около 30%, такому значению плотности соответствуют пористые сферические частицы. В работе [128], посвященной синтезу порошков методом FSP из прекурсоров нитрат иттрия-карбамид, было показано, что плотные частицы в такой системе образуются при использовании прекурсоров с концентрацией не выше 0,1 моль/л. Метод SP

позволяет увеличить диапазон концентраций прекурсора до 0,4 моль/л в котором возможно получение плотных частиц, за счёт изменения механизма протекания процесса: при медленном нагреве в методе SP реализуется осаждение и разложение промежуточных продуктов по реакциям 9-13, а при быстром – в методе FSP – процесс горения по реакции 4. Кроме того, размеры полученных частиц в методе SP меньше, чем в методе FSP, в том числе при концентрации 0,1 моль/л, что говорит о наличии пор в FSP частицах, при этом возможность использования концентрированных растворов положительно сказывается на производительности процесса. Для дальнейших исследований выбрана $C(\text{REE}^{3+}) = 0,4$ моль/л.

5.2.3 Соотношение восстановитель-окислитель

Для определения влияния соотношения нитрат РЗЭ/карбамид на морфологию частиц была получена серия порошков из растворов с $C(\text{REE}^{3+}):C(\text{Urea}) = 1:1 - 1:10$ при неизменной $C(\text{REE}^{3+}) = 0,4$ М, названия соответствующих порошков и керамик приведены в таблице 5.1. СЭМ-изображения полученных частиц порошков 1:2,5 и 1:10 приведены на рис. 5.9 а,б (для порошка 1:1 см. рис. 5.7 б).

Таблица 5.1 – Обозначения порошков и керамики

Прекурсор	Обозначение порошков	Обозначение керамик
$C(\text{REE}^{3+}) = 0,4$ М, $C(\text{Urea}) = 0,4$ М	порошок 1:1	керамика 1:1
$C(\text{REE}^{3+}) = 0,4$ М, $C(\text{Urea}) = 0,8$ М	порошок 1:2	керамика 1:2
$C(\text{REE}^{3+}) = 0,4$ М, $C(\text{Urea}) = 1$ М	порошок 1:2,5	керамика 1:2,5
$C(\text{REE}^{3+}) = 0,4$ М, $C(\text{Urea}) = 1,6$ М	порошок 1:4	керамика 1:4
$C(\text{REE}^{3+}) = 0,4$ М, $C(\text{Urea}) = 4$ М	порошок 1:10	керамика 1:10

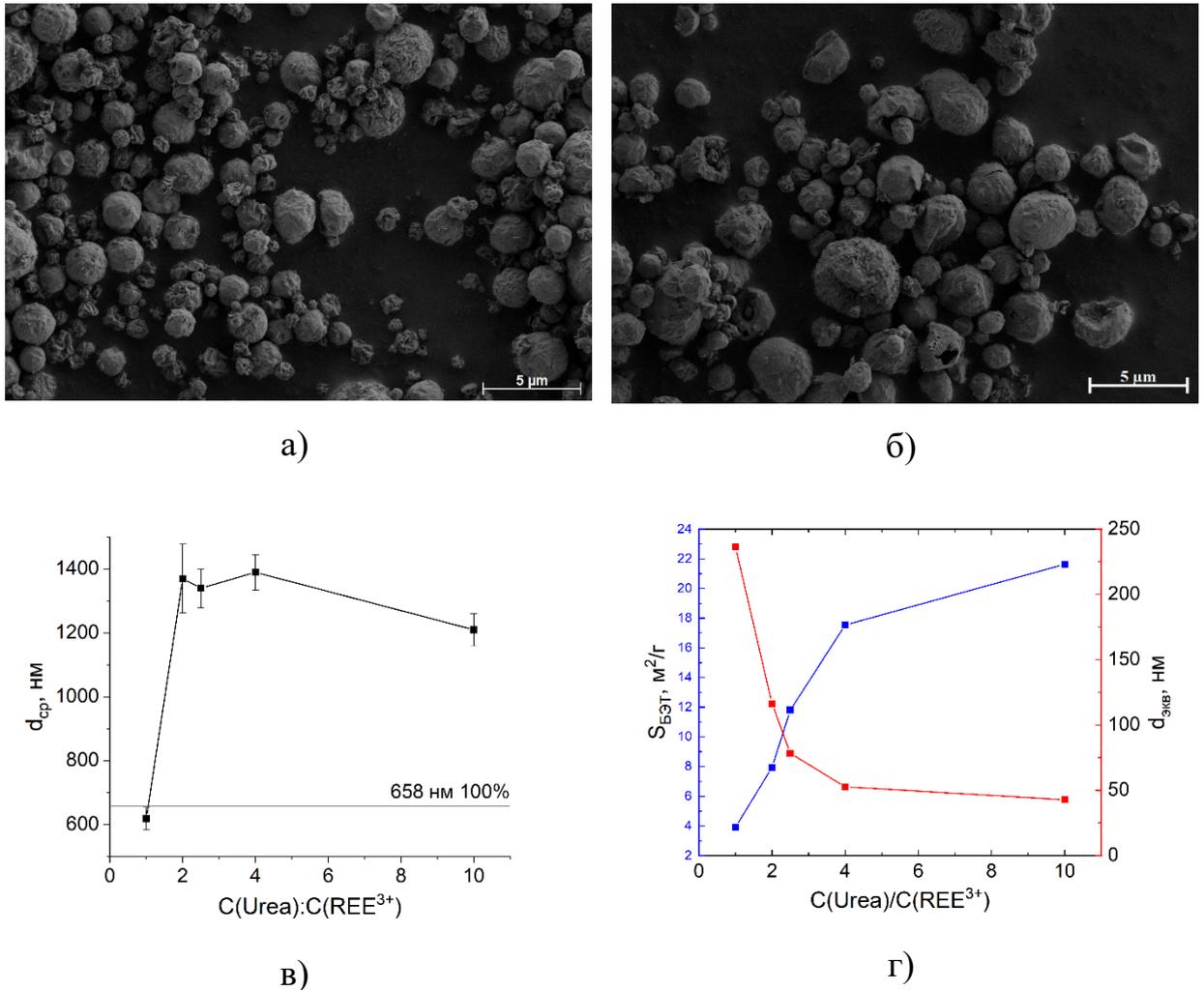


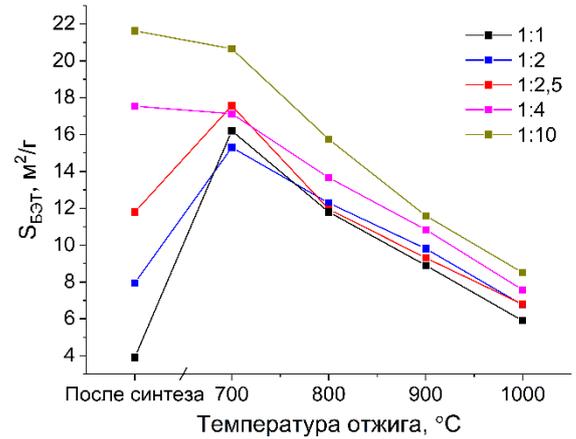
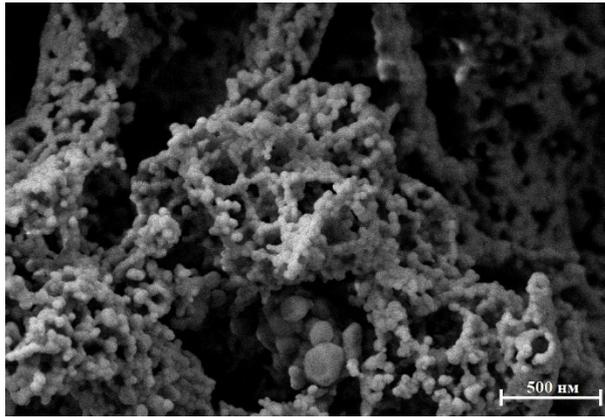
Рисунок 5.9 – Зависимость размеров частиц от соотношения $C(REE^{3+}):C(Urea)$. СЭМ изображения порошков при соотношении $C(REE^{3+}):C(Urea)$ а) 1:2,5, б) 1:10; в) зависимость среднего размера частиц d_{cp} от соотношения $C(REE^{3+}):C(Urea)$, 658 нм – расчётный размер частиц со 100%-й плотностью; г) зависимость S_{BET} и $d_{экв}$ от соотношения $C(REE^{3+}):C(Urea)$

В изученном диапазоне концентраций карбамида частицы сохраняют округлую морфологию, между частицами не наблюдаются перешейки, что говорит об отсутствии их агломерации в процессе синтеза. При низких концентрациях карбамида частицы имеют складчатую поверхность («*PLICATED shell*» [150]), что говорит об осаждении промежуточного соединения и его дальнейшем разложении до оксида РЗЭ. При высоких концентрациях карбамида (1:10) поверхность частиц становится менее складчатой, и

появляются сферические частицы с тонкой стенкой и порами, часть частиц разламывается. Причиной этого эффекта является увеличение количества газообразных продуктов реакции с ростом концентрации карбамида. Согласно данным на рис 5.9, средний размер синтезированных частиц по данным СЭМ составляет от 618 до 1390 нм. Плотные частицы получены из прекурсора 1:1, пористые сферические – из прекурсоров 1:2-1:10. Вероятно, «надувание» частиц зависит от количества газов, выделяющихся при термоллизе карбамида.

По данным БЭТ (см. рис. 5.9 г) удельная площадь поверхности порошков немонотонно растёт с увеличением концентрации карбамида. Увеличение $S_{БЭТ}$ частиц с 6 до 22 м²/г для порошков 1:1 – 1:10 сопровождается изменением морфологии частиц с плотной на пористую сферическую. За счёт пористости стенок частиц или их разрушения для адсорбции азота становится доступной внутренняя поверхность сфер, что увеличивает расчётную $S_{БЭТ}$. Для порошков 1:1-1:4 $S_{БЭТ}$ линейно увеличивается, тогда как порошок 1:10 отклоняется от общего тренда, при этом по данным СЭМ частицы 1:10 – более плотные, чем 1:4. С одной стороны, большее количество газообразных продуктов для прекурсора 1:10 приводит к увеличению диаметра частиц. С другой стороны, с ростом концентрации карбамида растёт и температура кипения раствора, т.е. частица дольше находится в жидком состоянии в виде водного раствора нитрата РЗЭ и карбамида, расплава нитрат РЗЭ в карбамиде, а осаждение промежуточных продуктов характеризуется большей полнотой реакции. Для образца 1:10 наблюдаются деформированные частицы с вогнутой стенкой – подобная морфология реализуется в случае, если твердая фаза образуется из расплава соли (например, см. [90]).

Прокаливание порошков приводит к изменению их морфологии. СЭМ изображение порошка 1:1 после отжига при температуре 800 °С в течении 5 часов приведено на рис. 5.10.а, зависимость удельной площади поверхности порошков от температуры отжига и состава прекурсора приведена на рис. 5.10.б.



а)

б)

Рисунок 5.10 – а) СЭМ-изображение порошка 1:1 после отжига при температуре 800 °C в течение 1 часа, б) зависимость $S_{БЭТ}$ порошков от температуры отжига

После отжига морфология частиц порошка представляет собой сетчатые агломераты кристаллитов. Для порошков 1:1-1:2,5 наблюдается рост $S_{БЭТ}$ при прокаливании при температуре 700 °C до 15-18 м²/г, а при увеличении температуры до 1000 °C уменьшение до 6-8 м²/г. Для порошков 1:4 и 1:10 наблюдается монотонное уменьшение $S_{БЭТ}$ с увеличением температуры прокаливании. Размер кристаллитов, определенный из анализа СЭМ-изображений, составляет 30-40 нм при температуре отжига 800 °C. Эффект роста $S_{БЭТ}$ для порошков 1:1-1:2,5 может быть связан с изменением морфологии частиц или с химическими превращениями.

Методом рентгеновской дифракции исследована эволюция фазового состава порошков 1:2 при прокаливании см. рис. 5.11.

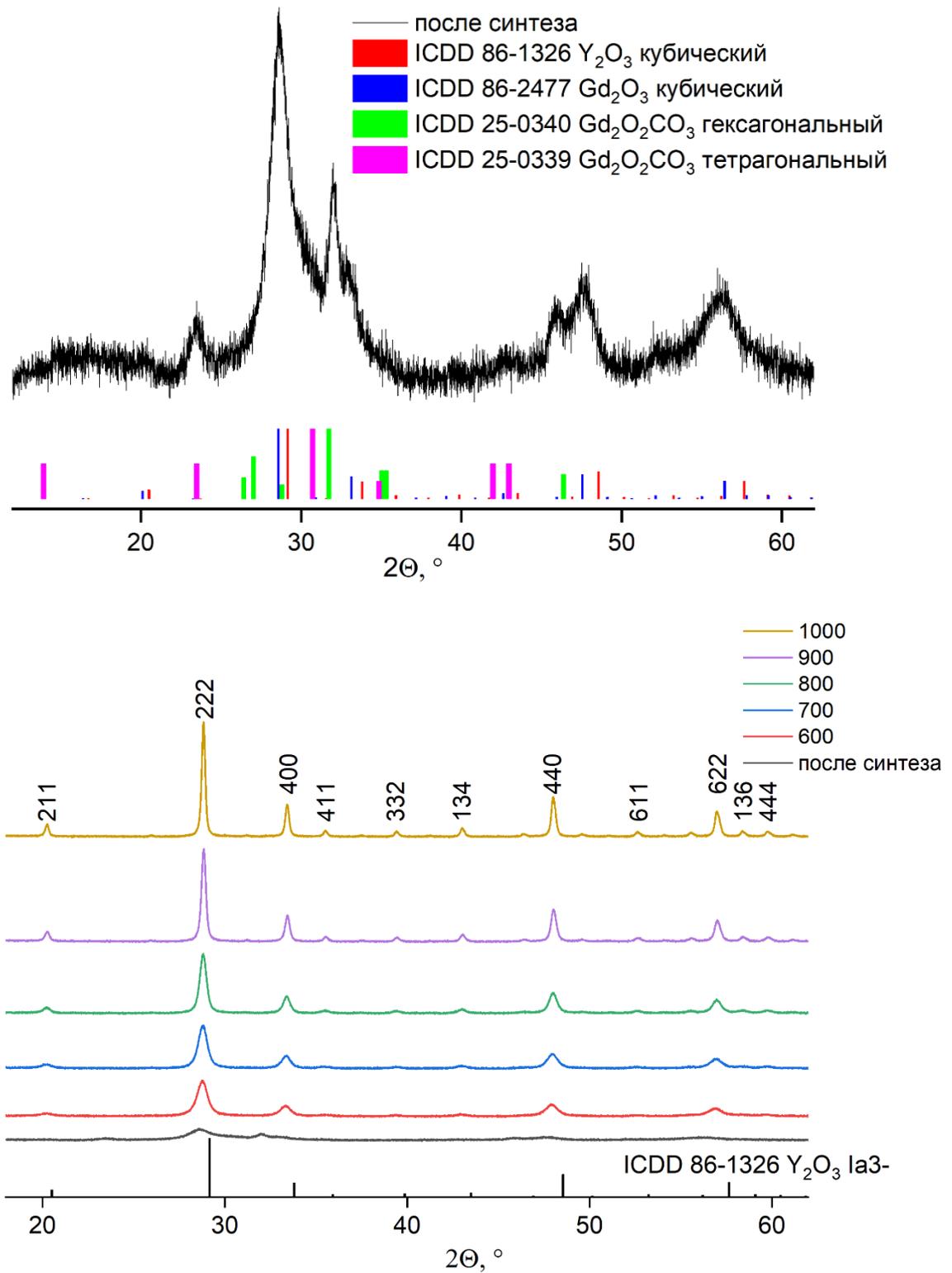


Рисунок 5.11 – Рентгенограммы порошков, полученных из прекурсора 1:2, после синтеза и после отжига при температурах 600-1000 °С

Образец порошка после синтеза на основании данных РФА содержит смесь аморфной и кристаллических фаз. Кристаллические фазы идентифицированы как $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_2CO_3$. Известно, что при синтезе наночастиц Y_2O_3 методом гомогенного осаждения с использованием карбамида продуктом реакции является $YOHCO_3$ [147], который при прокаливании при температуре прокаливания $180\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в $Y_2O_2CO_3$. Напротив в методе СВС продуктом синтеза является соответствующий оксид [70] или аморфный продукт [151], при этом рефлексов, относящихся к фазам оксокарбонатов не наблюдается. Наличие фаз оксокарбонатов РЗЭ в изученном образце указывает на протекание процесса пиролиза по реакциям 4.6-4.10.

Прокаливание порошков приводит к формированию целевой фазы оксида. При температурах отжига $600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ все порошки демонстрируют одинаковый фазовый состав, отвечающий кубической фазе $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$, пиков примесных фаз не зафиксировано. По мере увеличения температуры отжига наблюдается рост кристаллитов. Размер ОКР, параметр элементарной ячейки a и плотность ρ приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Зависимость размера ОКР, параметра элементарной ячейки и теоретической плотности порошков от температуры отжига

Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Размер ОКР, нм	Параметр ячейки a , Å	Плотность ρ , г/см^3
После синтеза	$6,3 \pm 0,1$	$10,808 \pm 0,015$	
600	$12,6 \pm 0,1$	$10,740 \pm 0,012$	$6,36 \pm 0,02$
700	$14,8 \pm 0,1$	$10,733 \pm 0,010$	$6,38 \pm 0,02$
800	$19,8 \pm 0,1$	$10,726 \pm 0,025$	$6,39 \pm 0,05$
900	$32,2 \pm 0,1$	$10,716 \pm 0,015$	$6,41 \pm 0,03$
1000	$41,7 \pm 0,2$	$10,717 \pm 0,007$	$6,41 \pm 0,01$

Параметр a на основании анализа трёх интенсивных рефлексов 222, 440, 622 для порошка, отожжённого при температуре 1000 °С, составляет $a = 10,717 \pm 0,007 \text{ \AA}$, теоретическая плотность $\rho = 6,41 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$.

5.2.4 Деагломерация

Зачастую, порошки перед спеканием подвергают деагломерации путём размола в мельницах различной конструкции [25], [152]. При этом происходит разрушение агломератов, изменение морфологии и модификация химического состава порошков, путём введения спекающих добавок и загрязнения материалом размольной гарнитуры. Размол производили в среде изопропилового спирта с использованием размольной аппаратуры из ZrO_2 . Распределение частиц по размерам по данным DLS в зависимости от времени размола приведены на рис. 5.12, зависимость эффективного диаметра частиц по данным DLS от времени и СЭМ изображение порошка после размола 20 ч приведены на рис. 5.13.

По данным DLS распределение частиц носит бимодальный характер с основными модами около 1 мкм и 5 мкм, тогда как по данным СЭМ средний размер частиц составлял около 650 нм. Стоит отметить, что приводимые значения размеров частиц по данным DLS относятся не к их реальным размерам, которые определяются по данным СЭМ, а к гидродинамическому диаметру частиц суспензии, образующейся путём распределения частиц порошка в воде и их обработке ультразвуком. При этом наблюдается образование на поверхности оксидных частиц слоя гидроксида РЗЭ, агломерация и флокуляция частиц, поэтому данные DLS дают только качественную оценку поведения гранулометрического состава порошков в процессе их размола.

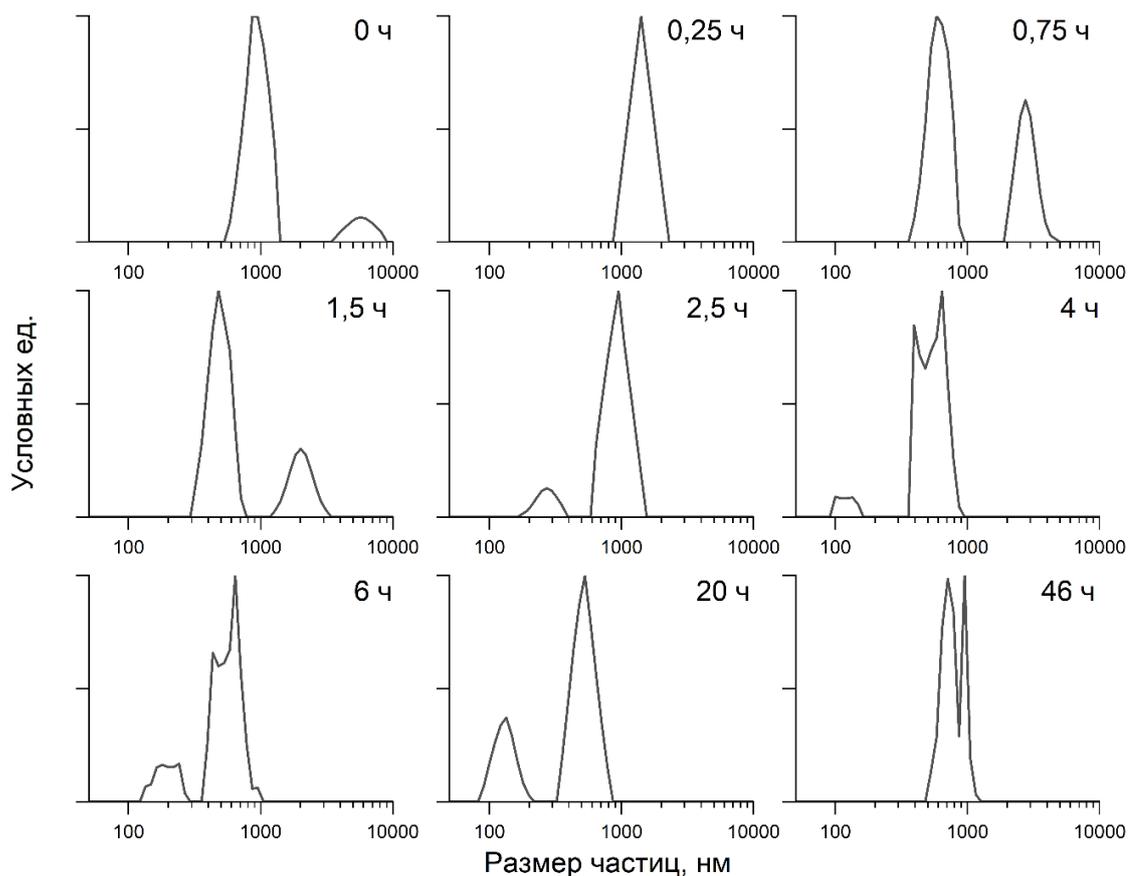


Рисунок 5.12 – Распределение частиц по размерам по данным DLS при различном времени размола в планетарной мельнице

В первоначальный момент времени (0,25-1,5 часа) наблюдается присутствие крупных частиц с размерами более 1 мкм. При увеличении времени размола до 4 ч, основная мода составляет от 400 до 1000 нм. В диапазоне времени размола 4-20 ч наблюдается рост числа мелких частиц около 100 нм, однако полного разрушения субмикронных частиц не происходит. Дальнейшее увеличение времени размола приводит к агломерации частиц и увеличению их эффективного диаметра до 916 нм.

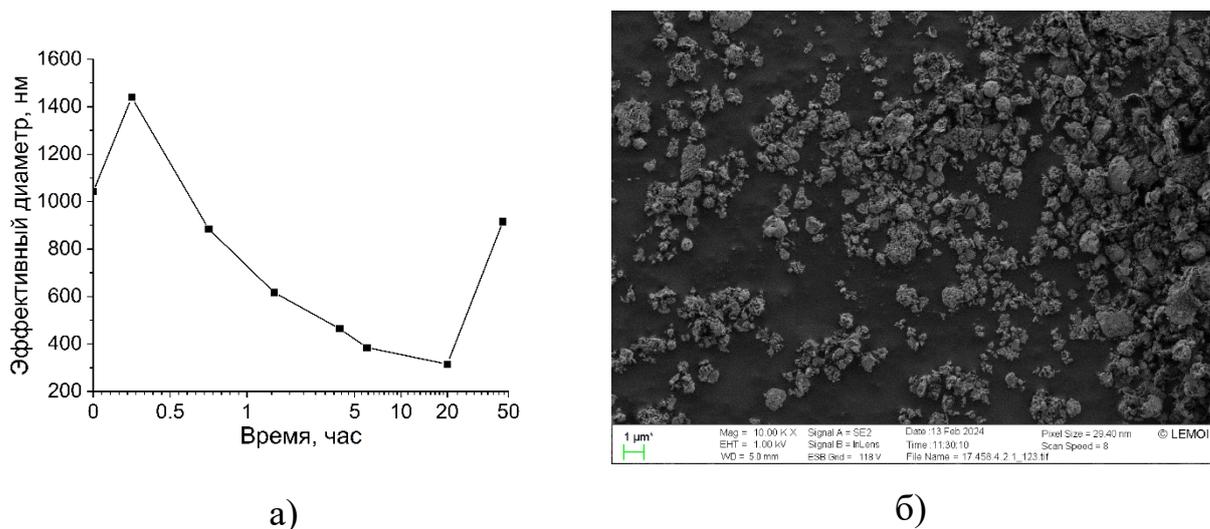


Рисунок 5.13 – Влияние размола в планетарной мельнице на гранулометрический состав частиц $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$, а) зависимость эффективного диаметра частиц по данным DLS, б) СЭМ-изображение порошка после размола в течении 20 ч

5.3 Сравнение методов SP и FSP

В п. 1.3 были сформулированы требования, предъявляемые к порошкам, используемым для спекания прозрачной керамики оксидов РЗЭ. Ранее было показано, что порошки, полученные методом СВС из глицинатных или ацетатонитратных растворов, пригодны для спекания прозрачной керамики Y_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3 и твердых растворов оксидов РЗЭ лазерного качества [77,153,154]. Поэтому, сравнение свойств порошков, полученных методами FSP, SP и СВС, позволит выявить достоинства и недостатки данных методов пиролиза аэрозоля.

5.3.1 Морфология и гранулометрический состав

На рис. 5.14 приведены СЭМ изображения порошков, полученных методами FSP, SP и СВС.

В методе СВС характерно получение порошков со структурой типа «пены», составленных из мелких кристаллитов с размером кристаллитов

менее 20 нм. Наблюдаемые при малом увеличении частицы представляют собой агломераты с размерами >5 мкм, которые могут быть разрушены при интенсивном помоле или ультразвуковой обработке.

Наличие пор в такой структуре при прессовании вызывает значительные вариации плотности прессовки, что приводит к её расстрескиванию или неравномерной усадке в процессе спекания.

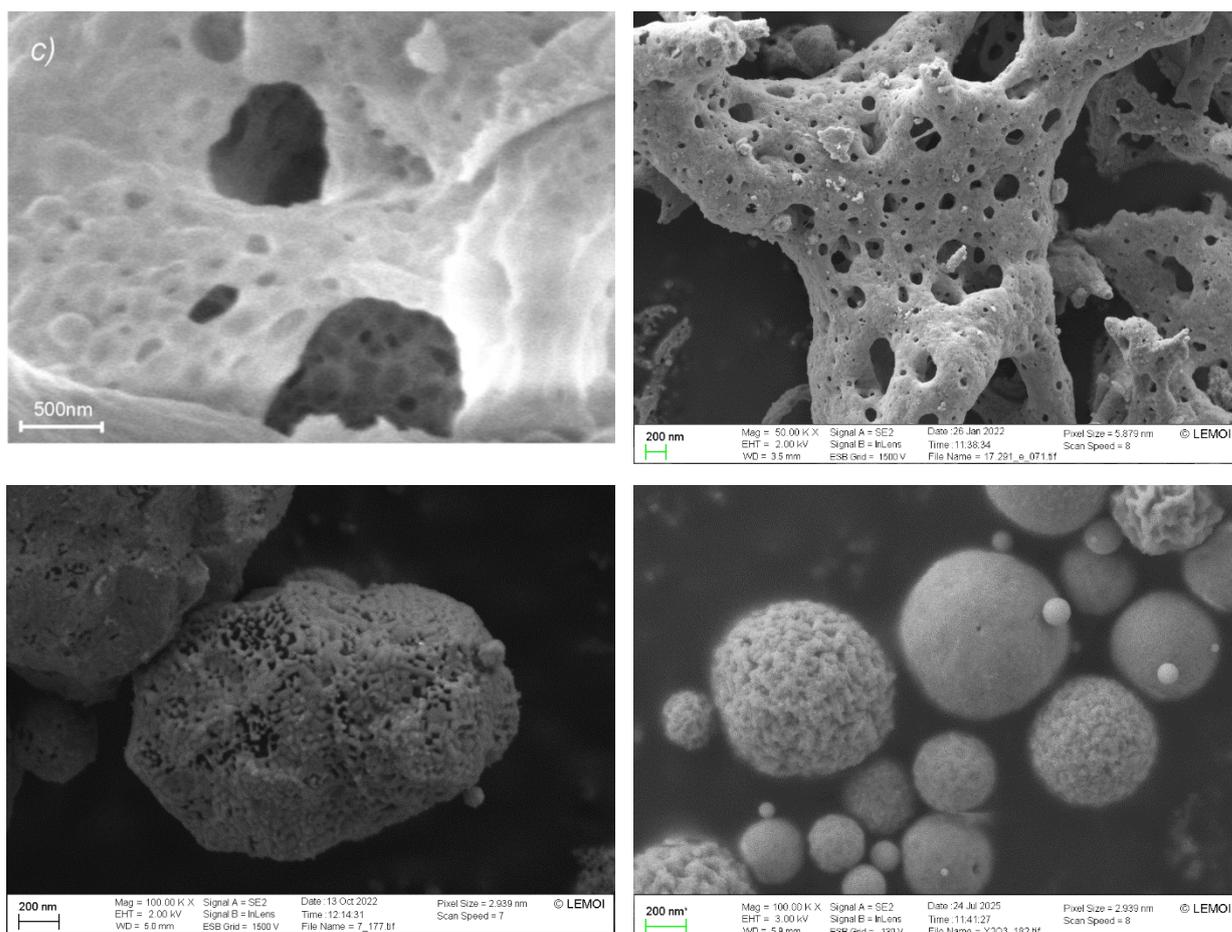


Рисунок 5.14 – СЭМ изображения порошков а) метод СВС, прекурсор $(Yb_{0,02}Y_{0,98})(NO_3)_3$ -Glycine [18]; б) метод FSP, прекурсор $Y(NO_3)_3$ -Glycine- H_2O ; в) метод FSP, прекурсор $Y(NO_3)_3$ -Urea- H_2O ; г) метод SP, $Y(NO_3)_3$ -Urea- H_2O

Частицы, полученные при пиролизе глицинатных растворов схожи по морфологии с СВС частицами. Использование карбамидного прекурсора позволяет получать круглые плотные частицы, также составленные из мелких

кристаллитов. Частицы с такой морфологией более приемлемы для получения компактов высокой плотности.

5.3.2 Фазовый состав

Синтезируемые порошки оксидов РЗЭ должны быть получены в кубической фазе. Фазовые превращения В→С или А→С в процессе отжига порошков приводят к их агломерации и ухудшению спекаемости. В случае фазовых превращений в ходе отжига прессовок или спекания керамики изменение удельного объёма элементарной ячейки вызывает расстрескивание керамик вследствие релаксаций внутренних напряжений.

После СВС синтеза порошки оксида иттрия характеризуются кубической сингонией и не содержат примесных фаз (см. рис. 5.15). Для оксида гадолиния проведение синтеза при высоких температурах, например при использовании глицина, приводит к образованию моноклинной фазы, тогда как синтез с карбамидом или лимонной кислотой способствует формированию кубической фазы [155].

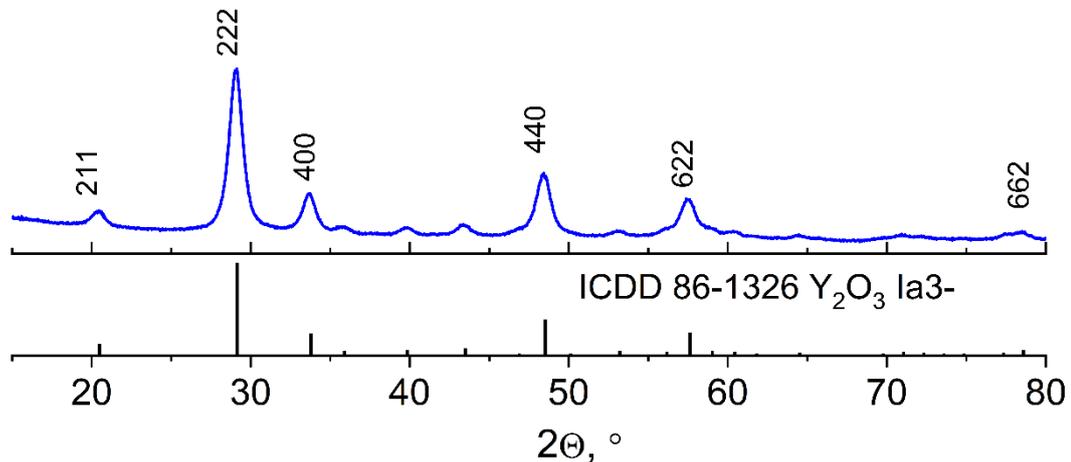


Рисунок 5.15 - Рентгенограмма порошка $(Yb_{0,02}Y_{0,98})_2O_3$ после СВС [18]

В методе SP при использовании карбамидных прекурсоров порошки после синтеза содержат смесь оксидов и оксокарбонатов РЗЭ и при их отжиге формируется кубическая фаза, FSP порошки характеризовались кубической структурой без примесей вторичных фаз. В случае использования более

высокотемпературного пламени, возможно получение оксида иттрия в моноклинной фазе [131]. Управление температурой синтеза в данном методе возможно за счёт конструкции горелки, соотношения горючий газ/кислород или типа прекурсора (неорганическая соль, органометаллическое соединение).

5.3.3 Примесный состав порошков

Важным параметром, характеризующим возможность применения синтезированных порошков для спекания оптической керамики, является химическая чистота получаемого продукта. В таблице 5.3 приведены данные элементного анализа методом ИСП-МС порошков, синтезированных методами СВС, FSP и SP. Примеси, имеющие наибольшую концентрацию в исследованном порошке, выделены полужирным шрифтом.

Для сравнения приведены данные примесного состава порошков, полученных методом СВС ранее в работе [48] для Y_2O_3 и [49] для $(Lu_{0.65}Y_{0.25}La_{0.05}Yb_{0.05})_2O_3$. Наибольшее загрязнение СВС порошков отмечается по примеси кремния, авторы делают вывод, что данная примесь в порошках появляется из-за проведения синтеза в кварцевой аппаратуре. Стоит отметить, что при СВС синтезе порошков с введением спекающей добавки LiF отмечается видимое помутнение кварцевой посуды (колб и тиглей) и их механическое разрушение с отслоением кварцевой пыли, являющееся дополнительным источником загрязнения. После вакуумного спекания керамики состава $(Lu_{0.65}Y_{0.25}La_{0.05}Yb_{0.05})_2O_3$ наблюдалась очистка по примесям Na, Mg и Fe за счёт их высокой летучести.

Порошки Y_2O_3 , полученные методом СВС в данной работе, в целом оказываются менее химически чистыми, чем полученные в работе [48], что объясняется отсутствием дополнительной очистки исходных прекурсоров. Наблюдаемое загрязнение по примеси S связано с предыдущими стадиями получения исходного порошка Y_2O_3 с использованием серной кислоты.

Таблица 5.3 – Примесный состав порошков, синтезированных методами CBC, FSP и SP

Примесь	Y ₂ O ₃	(Lu _{0,65} Y _{0,25} La _{0,05} Yb _{0,05}) ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ CBC	Y ₂ O ₃ 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
	[48]	[49]	данная работа			
1	2	3	4	5	6	7
Al	0,2±0,1	10	4,4±0,1	38±2	7,9±0,2	6,9±0,2
As			<0,8	<0,8	<3	<3
Ba	<1	<4	0,24±0,02	2,1±0,1	0,36±0,03	0,35±0,02
Ca	21±1	50	47±3	73±5	42±5	37±5
Cd			<0,04	1,3±0,2	<0,01	<0,01
Co	<0,1	<1	<0,2	0,65±0,02	0,011±0,002	0,009±0,001
Cr	<0,07	<1	1,4±0,1	45±1	0,05±0,01	0,19±0,02
Cu	<0,2	2	0,09±0,01	2,7±0,1	0,20±0,02	0,5±0,1
Fe	0,6±0,1	5	11±1	210±20	2,5±0,1	5,7±0,2
K	2,8±0,3		5,2±0,2	32±1	4,1±0,2	4,0±0,2
Li			0,47±0,2	2,9±0,2	0,09±0,02	0,08±0,03
Mg	1,0±0,1	4	10±2	16±1	7,2±0,5	6,4±0,3
Mn	<0,02	<1	0,23±0,02	3,0±0,2	0,11±0,02	0,12±0,02
Na	34±4	7	13,6±0,3	74±2	10±1	8±1
Ni	<0,1	4	0,8±0,2	25±1	0,10±0,02	0,31±0,05
P			1,4±0,4	2,8±0,1	<2	<2
S		<70	120±10	450±20	<50	<50
Si	26±3	300	<40	105±5	<70	<70
Ti	3,0	<1	0,15±0,02	1,6±0,2	<0,05	<0,05
U			0,006	0,018	0,018±0,004	0,017±0,003
V			<0,5	<0,5	<0,02	<0,02

Таблица 5.3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
Zn	2,5±0,1		2,4±0,1	25±2	2,0±0,1	5,0±0,2
Zr	<0,6		4,0±0,1	0,10±0,01	<0,05	<0,05
сумма	93,19	460	464	1111	201	199

Существенное загрязнение FSP порошков в процессе синтеза наблюдается по примесям Al, Ca, Cr, Fe, K, Na, S и Si. Fe и Cr являются основными элементами, содержащимися в нержавеющей стали – конструкционном материале горелки и электростатического фильтра. Высокие температуры синтеза вызывают разрушение реактора и загрязнение продукта. Al, Ca, K, Na, Si являются компонентами керамического рассекателя (муллит) и шамотного уплотнения, герметизирующего рассекатель в нержавеющей корпусе горелки. Высокая концентрация S в порошках 450 ppm связана с использованием пропана без дополнительной очистки.

Для SP порошков наблюдается небольшое загрязнение по Fe и Zn, связанное с использованием нержавеющей стали в качестве конструкционного материала для подачи раствора в камеру ультразвукового генератора.

Таким образом, для улучшения химической чистоты порошков, синтезируемых методом FSP и SP, требуется оптимизация дизайна реакторов и использование более чистых газов. Используемые оксиды РЗЭ чистоты 4N и 5N содержат примеси Al, Ca, Na, Mg и S в количестве единиц-десятков ppm, для удаления которых могут быть использованы методы перекристаллизации или дробной кристаллизации. Химическая чистота SP порошков сравнима с чистотой особо чистых CBC порошков оксида иттрия.

В таблице 5.4 приведены общие сведения о методах CBC, FSP и SP.

Таблица 5.4 – Сравнительная характеристика методов CBC, FSP и SP

Параметр	CBC	SP	FSP
Морфология	Пена	Округлые частицы/иное	Округлые частицы/иное
Дисперсность	Кристаллиты <30 нм, агломераты частиц 1-10 мкм	Кристаллиты <30 нм, агломераты частиц 300-600 нм	Кристаллиты <30 нм, агломераты частиц 400-600 нм
Насыпная плотность	Низкая	Высокая	Высокая
Загрязнение примесями в процессе синтеза	Si	Fe, Zn	Al, Ca, Cr, Fe, K, Na, S и Si
Производительность	5-10 г/час	2-3 г/час	10-20 г/час
Масштабируемость	Плохая	Хорошая	Хорошая
Режим синтеза	Периодический	Непрерывный	Непрерывный
Материалоёмкость метода	Низкая	Высокая	Высокая

За счёт более короткого периода синтеза CBC метод можно рекомендовать в качестве лабораторного метода получения порошков, для изучения свойств порошков и керамик различного химического состава. Масштабирование метода требует автоматической системы подачи прекурсора и улавливания порошка. Главным ограничением метода является наличие краевых эффектов, связанных с неидентичностью условий синтеза порошков в центре реактора и на его стенках.

Метод SP позволяет получать порошки в непрерывном режиме без их существенного загрязнения примесями. Лимитирующим фактором масштабирования методики синтеза является ограниченная скорость

генерации аэрозоля ультразвуковым методом. Применение ультразвуковых камер с несколькими генераторами позволит увеличить производительность метода, однако могут возникнуть проблемы с сохранением небольших размеров капель и их коалесценцией.

Для метода FSP производительность метода также ограничена типом распыливающего устройства. В случае применения форсунок производительность метода кратно возрастает, однако дисперсность аэрозоля и дисперсия капель по размерам ухудшается, что ухудшает качество получаемого порошка. Оптимизация дизайна реактора FSP и очистка исходных газов позволит снизить загрязнение порошков в процессе синтеза.

5.4 Заключение к главе 5

Морфология и гранулометрический состав порошков оксидов РЗЭ, синтезируемых методами FSP и SP с использованием карбамидного прекурсора, находится в зависимости как от технологических параметров, так и от химических свойств прекурсора. Средний размер синтезируемых частиц, в зависимости от условий процесса, может составлять 400-1400 нм. Наиболее критичными параметрами, по-видимому, являются концентрация прекурсора и соотношение окислитель:восстановитель.

Плотные частицы могут быть получены при концентрации нитрата РЗЭ до 0,1 моль/л в методе FSP и до 0,4 моль/л в методе SP, при соотношении $C(\text{REE}^{3+}):C(\text{Urea}) = 1:1$. Увеличение концентрации нитратов РЗЭ приводит к образованию полых сферических частиц. Увеличение соотношения $C(\text{REE}^{3+}):C(\text{Urea})$ сверх указанного способствует формированию частиц с древовидной или игольчатой морфологией.

В результате FSP происходит образование порошков оксида иттрия, характеризующихся кубической фазой. При синтезе порошков методом SP требуется отжиг порошков, для разложения промежуточной фазы оксокарбонатов РЗЭ. При этом наблюдается эволюция их морфологии с

образованием сетки кристаллитов, которая может быть разрушена путём помола в планетарной мельнице.

В методе FSP наблюдается значительное загрязнение порошков конструктивными (Fe, Cr, Al, Ca, K, Na, Si) и газовыми (S) примесями. В методе SP наблюдается загрязнение примесями Fe и Zn. Улучшение химической чистоты порошков, синтезируемых данными методами, возможно путём оптимизации дизайна реакторов и очистки поступающих газов.

Порошки, синтезируемые методом SP, сравнимы по основным характеристикам с особочистыми СВС-порошками, и обладают улучшенной изометрической морфологией.

Глава 6 Исследование свойств керамик оксидов иттрия и гадолиния и их твердых растворов

Свойства керамик смешанных оксидов РЗЭ нелинейно зависят от их химического состава. В данной главе приведены результаты исследования фазового состава и теплопроводности керамик $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ [156], и результаты спектроскопических исследований в керамиках $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ [6].

Образцы керамик смешанных оксидов состава $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$, где $x = 0; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 0,95; 0,99$ и 1, были получены методом горячего прессования из порошков, синтезированных методом FSP. Керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$, были получены из порошков, синтезированных методом СВС.

Для исследования теплопроводности керамик были изготовлены образцы с взаимно параллельными гранями размером $19,5 \times 4,5 \times 4,5$ мм. Для исследования фазового состава оставшиеся части образца перетирали в порошок и исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции. Для исследования спектроскопических характеристик керамик, легированных ионами тулия, были использованы образцы диаметром 13 мм.

6.1 Фазовый состав керамик $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$

Рентгенограммы исследованных образцов приведены в приложении 1, часть приведена на рис. 6.1. В таблице 6.1 приведены данные параметров ячейки, рентгеновской плотности, реальной плотности и остаточной пористости исследованных образцов. Керамики составов $x = 0,9-1$ характеризуются моноклинной сингонией с пространственной группой $C2/m$. Образование моноклинной решётки связано со спеканием керамик при температуре, превышающей температуру фазового перехода $C \rightarrow B$ (для Gd_2O_3 1260 °С). В полученных керамиках не наблюдается рефлексов кубической

фазы, что говорит об отсутствии обратного фазового перехода В→С при их охлаждении. Авторами [157] было показано, что отжиг моноклинного Gd_2O_3 в течении 2 недель при температуре 1200 °С не приводит к образованию кубической фазы. Обратимость данного фазового перехода была показана в работе [158] при получении наночастиц Gd_2O_3 с размером кристаллитов менее 5 нм, методом импульсного электронного испарения. По-видимому, стабилизация моноклинной решётки определяется размерным эффектом.

Для спекания кубического Gd_2O_3 в состав порошков была введена спекающая добавка LiF в количестве 1 вес. %, для интенсификации процесса уплотнения керамики, и спекание производили при температуре 1150 °С. В таких условиях была получена керамика, характеризующаяся кубической решёткой и отсутствием рефлексов моноклинной фазы.

Керамики составов $x = 0-0,7$ характеризуются кубической сингонией с пространственной группой Ia $\bar{3}$ -. Для оксида иттрия высокотемпературный фазовый переход С → А наблюдается при заведомо более высоких температурах, чем в процессе горячего прессования (2325 °С). Таким образом, для стабилизации керамик на основе Gd_2O_3 требуется введение не менее 30 % Y_2O_3 при спекании при температуре 1600 °С. Исследование фазового состава твердых растворов $Y_2O_3-Gd_2O_3$ проводилось также в работах [159,160] без приложения давления. Стабилизация кубической решетки достигается при введении не менее 28% Y_2O_3 , а в диапазоне 10-28% Y_2O_3 наблюдается формирование двухфазной системы, содержащей моноклинную и кубическую фазы.

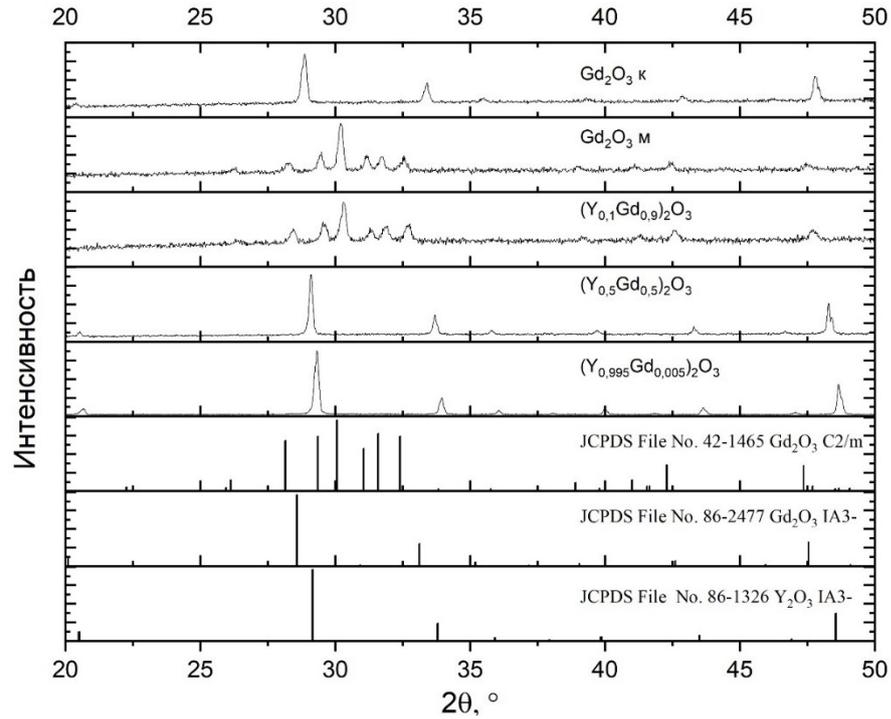


Рисунок 6.1 – Рентгенограммы керамик Y_2O_3 - Gd_2O_3

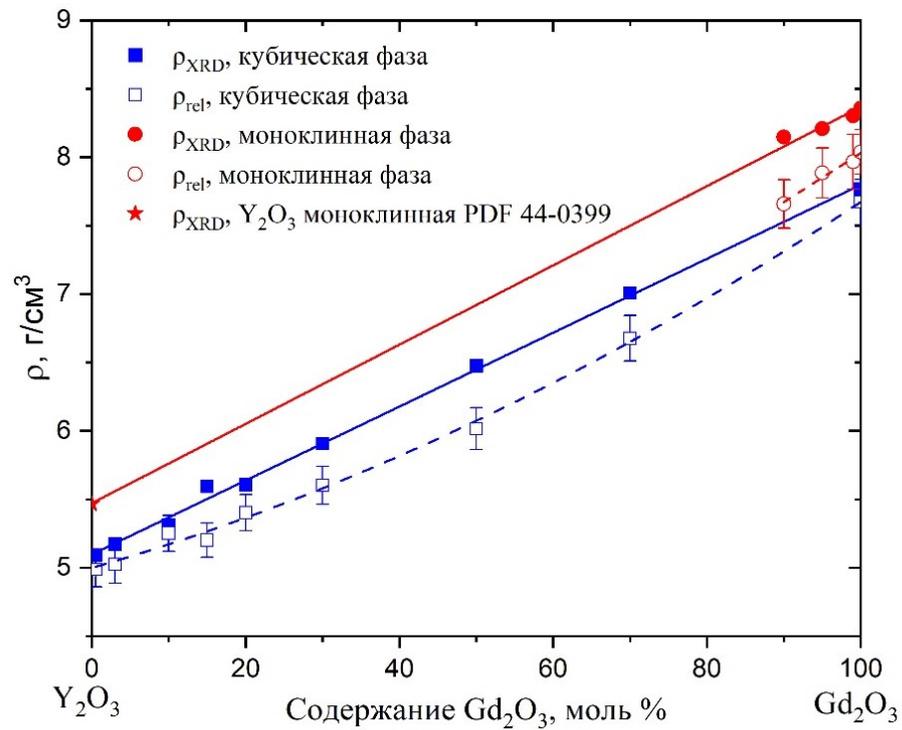


Рисунок 6.2 – Зависимость плотности образцов смешанных оксидов Y_2O_3 - Gd_2O_3 от состава

Таблица 6.1 – Зависимость параметров ячейки, рентгеновской и реальной плотности твердых растворов $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ от x

x	Фаза	Параметры элементарной ячейки, Å			$\beta, ^\circ$	$\rho_{XRD}, \text{Г/см}^3$	$\rho_{rel}, \text{Г/см}^3$	Пористость, %
		a	b	c				
0	Кубическая	10,6194± 0,0007				5,01	4,890	2,3
0,005	Кубическая	10,5715± 0,0005				5,092	4,986	2,1
0,05	Кубическая	10,5688± 0,0005				5,234	5,045	3,6
0,1	Кубическая	10,6181± 0,0005				5,313	5,251	1,2
0,15	Кубическая	10,5348± 0,0012				5,596	5,201	7,1
0,2	Кубическая	10,6242± 0,0011				5,607	5,403	3,6
0,3	Кубическая	10,6253± 0,0012				5,908	5,602	5,2
0,5	Кубическая	10,6450± 0014				6,477	6,017	7,1
0,7	Кубическая	10,6809± 0,0012				7,008	6,677	4,7
0,9	Моноклинная	14,0136± 0,0031	3,5492± 0,0011	8,7094± 0,0023	100,11 ±0,02	8,147	7,659	6
0,95	Моноклинная	14,0577± 0,0088	3,5621± 0,0022	8,7525± 0,0061	100,04 ±0,03	8,208	7,885	3,9
0,99	Моноклинная	14,0774± 0,0034	3,5719± 0,0015	8,7500± 0,0027	100,06 ±0,03	8,303	7,967	4
1	Моноклинная	14,0674± 0,0031	3,5676± 0,0011	8,7420± 0,0024	100,06 ±0,02	8,358	8,038	3,8
1	Кубическая	10,7416± 0,0013				7,76	7,672	1,2

На рис. 6.2 приведены значения рентгеновской плотности ρ_{XRD} и экспериментально измеренной плотности ρ_{rel} для образцов смешанных оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Пористость смешанных оксидов выше, чем пористость индивидуальных Y_2O_3 и Gd_2O_3 , что связано с разупорядочиванием кристаллической решетки и увеличением количества собственных дефектов и дефектов пористости, вызывающих отклонения реальной плотности от определённой методом рентгенофазового анализа.

Аналогично нелегированным составам, при легировании 3 ат.% Tm^{3+} 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 $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$ (при спекании при температуре 1050 °C) характеризуются кубической фазой (см. рис. 6.3) и не имеют примесных фаз. Параметры элементарной решётки, рентгеновская плотность и плотность ионов тулия $N_{\text{Tm}^{3+}}$, ион/см³ приведены в таблице 6.2.

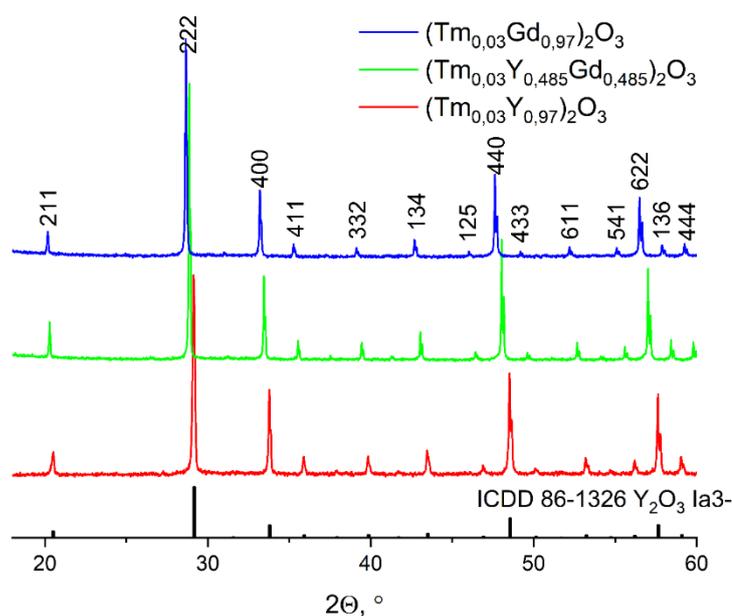


Рисунок 6.3 – Рентгенограммы керамик $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$, $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$

Таблица 6.2 – Параметры элементарной ячейки, рентгеновская плотность и $N_{Tm^{3+}}$ для керамик $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$

Состав	a, Å	ρ_{XRD} , г/см ³	$N_{Tm^{3+}} \cdot 10^{20}$ ион/см ³
$(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$	$10,612 \pm 0,016$	$5,13 \pm 0,02$	8,03
$(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$	$10,710 \pm 0,013$	$6,42 \pm 0,01$	7,81
$(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$	$10,796 \pm 0,015$	$7,67 \pm 0,03$	7,63

Дополнительным подтверждением образования твердого раствора для данных составов является исследование спектров комбинационного рассеяния, представленные на рисунке 6.4.

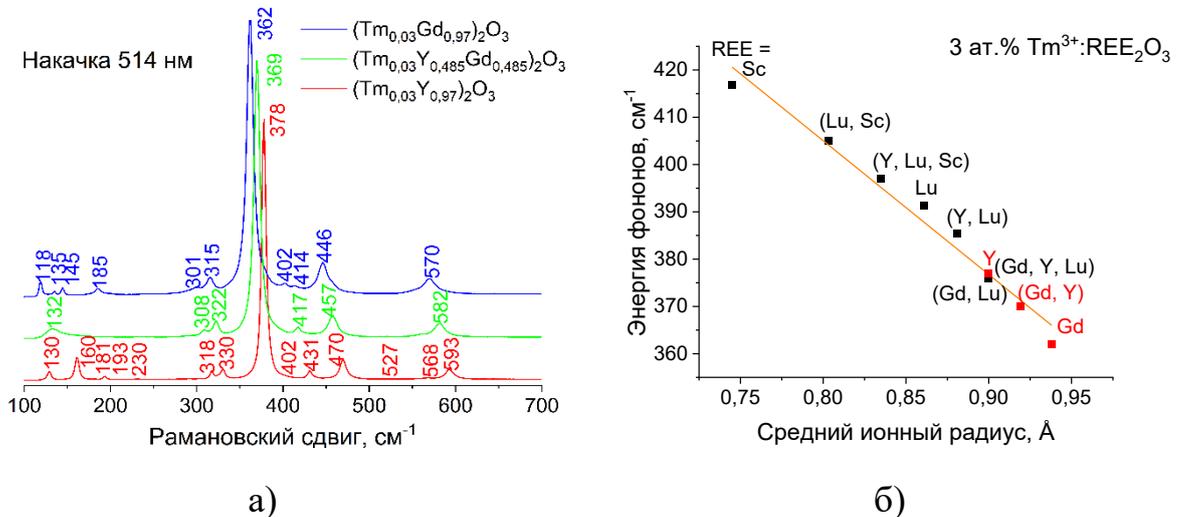


Рисунок 6.4 – Рамановская спектроскопия керамик оксидов РЗЭ, легированных 3 ат.% Tm^{3+} а) спектры комбинационного рассеяния, б) зависимость энергии фононов от среднего ионного радиуса ионов РЗЭ

КР спектры легированных керамик воспроизводят результаты, полученные ранее в работе [47] для индивидуальных оксидов РЗЭ (Y, Sc, Nd-Lu). Для кубических оксидов РЗЭ с объёмно-центрированной решёткой

фактор-групповой анализ колебаний решётки предсказывает следующий набор акустических и оптических мод в центре зоны Бриллюэна Γ ($k = 0$):

$\Gamma_{op} = 4A_g + 4E_g + 14F_g + 5A_{2u} + 5E_u + 16F_u$ и $\Gamma_{ac} = F_u$, среди которых 22 чётные (A_g , E_g и F_g), т.е. симметричные относительно центра инверсии и соответственно активные в КР-спектрах, 16 мод (F_u) нечетные и активные в ИК-спектрах, а остальные неактивны [161,162]. Относительное положение и интенсивность мод выше 300 см^{-1} схожи для различных составов керамик, что указывает на то, что они, скорее всего, связаны с колебаниями кислорода и деформацией октаэдров $[AO_6]$. Наиболее интенсивный пик относится к колебаниям $F_g + A_g$. В ряду составов $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ его положение смещается $378 \rightarrow 369 \rightarrow 362 \text{ см}^{-1}$. Для легированных керамик положение данного пика практически линейно зависит от среднего ионного радиуса ионов РЗЭ (Sc, Lu, Y, Gd) в твердом растворе.

Для оксида гадолиния и смешанных оксидов на его основе энергия доминирующей рамановской моды оказывается наименьшей в сравнении с оксидами скандия, лютеция и иттрия и их смешанных оксидов. Аналогичная тенденция отмечается для остальных рамановских мод, например для моды с максимальной энергией фононов F_g $593 \rightarrow 582 \rightarrow 570 \text{ см}^{-1}$. С точки зрения снижения порога лазерной генерации и увеличения КПД за счёт уменьшения вероятности многофононной нерадикационной релаксации с уровня 3F_4 Tm^{3+} лучшими характеристиками обладает матрица из 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.

6.2 Теплопроводность керамик $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$

Данные по теплопроводности керамик смешанных оксидов $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ приведены в таблице 6.3 и на рис. 6.5.

Таблица 6.3 – Теплопроводность смешанных оксидов $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ при различных температурах

x	Фаза	k, Вт/(м*К)			
		50 К	100 К	200 К	300 К
0	Кубическая	153,0	60,0	21,4	12,8
0,005	Кубическая	58,6	38,9	18,5	12,0
0,01	Кубическая	58,5	38,0	18,2	11,8
0,05	Кубическая	41,8	23,1	11,9	8,4
0,1	Кубическая	27,0	17,7	9,7	7,0
0,15	Кубическая	13,1	12,0	8,2	6,1
0,2	Кубическая	10,2	9,6	6,7	5,4
0,3	Кубическая	8,6	8,3	5,9	4,9
0,5	Кубическая	8,8	8,5	6,1	5,0
0,7	Кубическая	13,1	10,4	7,0	5,5
0,9	Моноклинная	6,4	4,4	3,5	3,2
0,95	Моноклинная	7,8	5,1	3,9	3,4
0,99	Моноклинная	12,0	7,6	4,9	3,9
1	Моноклинная	17,2	9,8	5,6	4,3
1	Кубическая	81,0	43,3	13,0	11,7

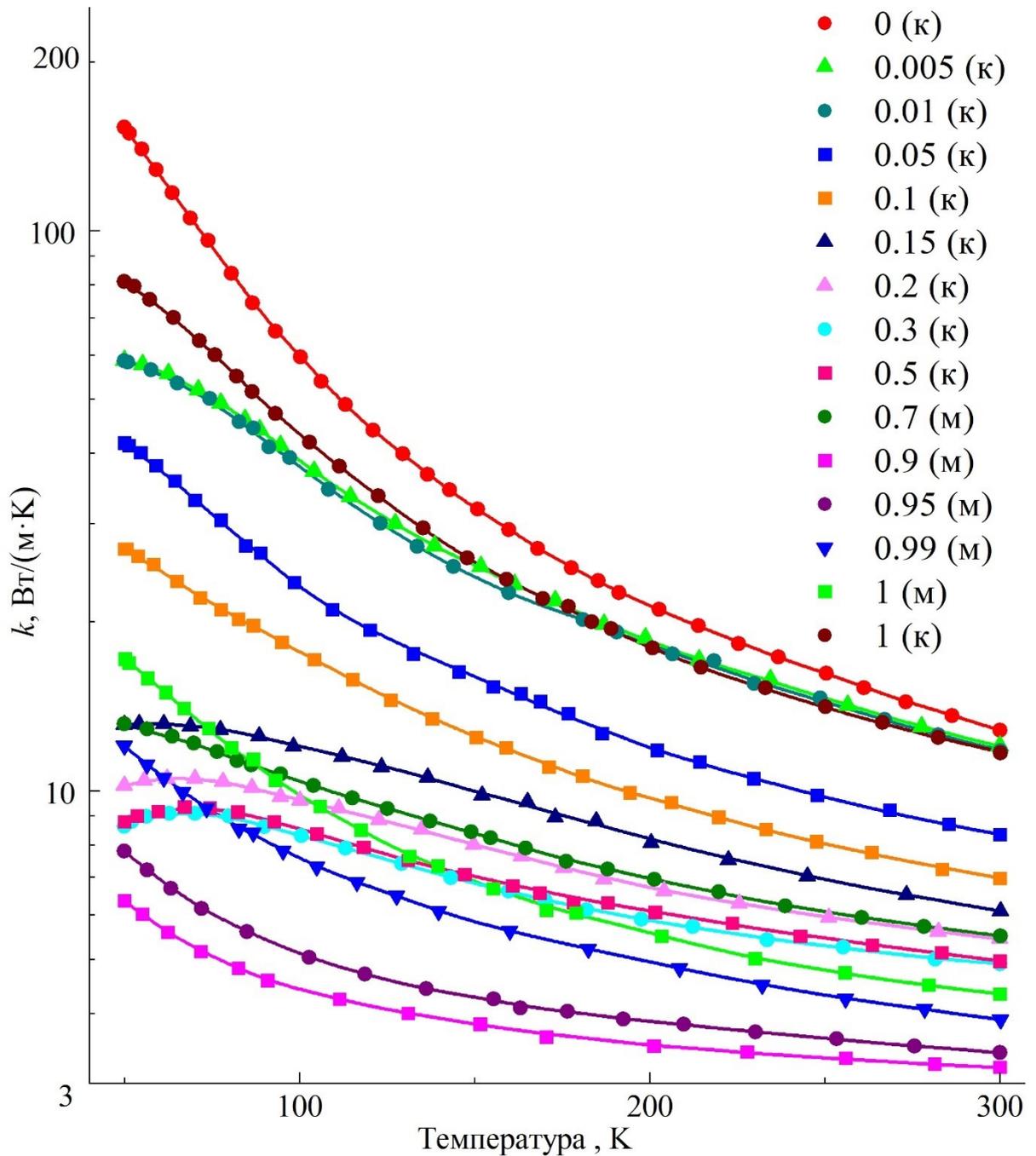


Рисунок 6.5 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности смешанных оксидов $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$, (κ) – кубическая фаза, (M) – моноклинная фаза

Теплопроводность большинства составов смешанных оксидов монотонно понижается при увеличении температуры. Угол наклона зависимостей $k(T)$ ($\partial k/\partial T$) уменьшается с ростом температуры и по мере удаления состава твердого раствора от индивидуальных компонентов, что типично для твердых растворов при изовалентном замещении [163].

Результаты, полученные для чистого оксида иттрия, сходны с данными авторов [164]. Для чистого оксида гадолиния данные, полученные для кубической и моноклинной фазы, существенно выше, чем полученные в работе [14] для керамики Gd_2O_3 с плотностью 85,7 % при пересчёте константы теплопроводности на 100 % плотность. Очевидно, такое различие обусловлено бóльшим рассеянием фононов в двухфазной керамике, чем в однофазной.

Кривые $k(x)$ для $x = 0,15, 0,2, 0,3$ и $0,5$ отличаются от данных по теплопроводности других составов: в низкотемпературной области (менее 100 К) теплопроводность твердых растворов уменьшается. Остаточная пористость этих керамик, выше, чем у остальных составов. Фононное рассеяние в твердых растворах в основном происходит на дефектах кристаллической решётки, связанных с различными массами ионов Y^{3+} и Gd^{3+} , а также на границах зёрен. Наличие остаточной пористости в материале может существенно влиять на перенос тепла. Значимость этого эффекта можно оценить по уравнению Максвелла-Айкена [165]:

$$k_p/k_0 = (1-P)/(1+\beta*P) \quad (5.2)$$

где k_p – экспериментальная или эффективная теплопроводность керамики при остаточной пористости P ; k_0 – теплопроводность керамики при нулевой остаточной пористости; β – коэффициент, зависящий от формы и ориентации пор, принимается равным 1/2. Принимая во внимание, что полученные керамики имели высокую плотность >93% и более, а также то, что отношение $k_p/k_0 \geq 0,95$, что входит в диапазон погрешности метода измерения теплопроводности, относить уменьшение теплопроводности при низких температурах только к остаточной пористости нельзя, эффект понижения теплопроводности могут вызывать также дефекты структуры или внутренние напряжения.

Зависимость коэффициента теплопроводности k керамик состава $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$ от температуры в диапазоне 50-300 К при $x = 0, 0,485$ и $0,97$ приведена на рис. 6.6.

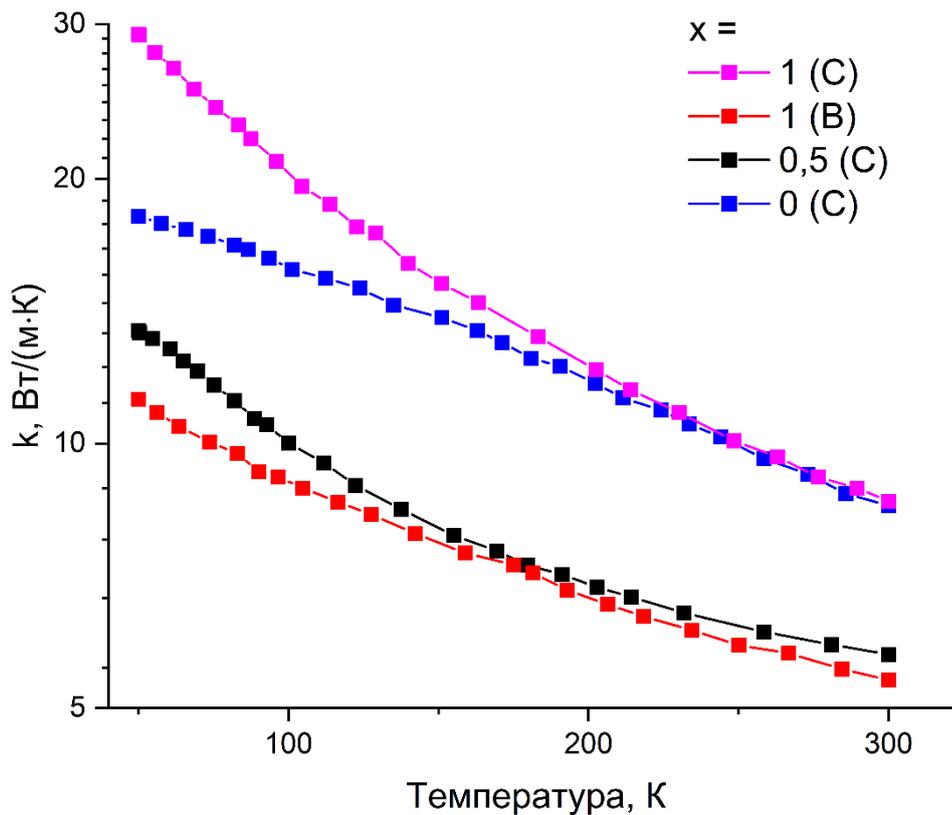


Рисунок 6.6 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности смешанных оксидов ($Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$, (C) – кубическая сингония, (B) – моноклинная сингония

Аналогично нелегированным керамикам, теплопроводность легированных составов монотонно понижается с повышением температуры. Теплопроводность составов $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ при комнатной температуре практически совпадает (8,5 и 8,6 Вт/(м·К) соответственно), тогда как при 50 К керамика $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ обладает большей теплопроводностью в 1,6 раз. Большее значение теплопроводности связано с меньшей разностью масс ионов тулия и гадолиния $Ar(Tm^{3+})/Ar(Gd^{3+}) = 168,93/157,25 = 1,07$, в сравнении с разностью масс ионов тулия и иттрия $Ar(Tm^{3+})/Ar(Y^{3+}) = 168,93/88,906 = 1,9$, вызывающей меньшие флуктуации плотности в твердом растворе, а следовательно, уменьшающей вероятность рассеяния фононов. Коэффициент k , измеренный для образца керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$,

составляет 5,75 и 13,4 Вт/(м*К) при 300 и 50 К соответственно. В интервале температур 70-300 К температурная зависимость близка к степенной вида $k=111,05 \times T^{-0,523}$. Ниже $T=70$ К проявляются признаки выхода на характерный для материалов с кристаллической основой низкотемпературный максимум $k(T)$. Малый диапазон изменений величины k и его слабая температурная зависимость характерны для срединных твердых растворов. Дефекты замещения являются центрами фононного рассеяния, редуцирующими тепловой поток и, соответственно, значения коэффициента теплопроводности.

На рис. 6.7 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+} .

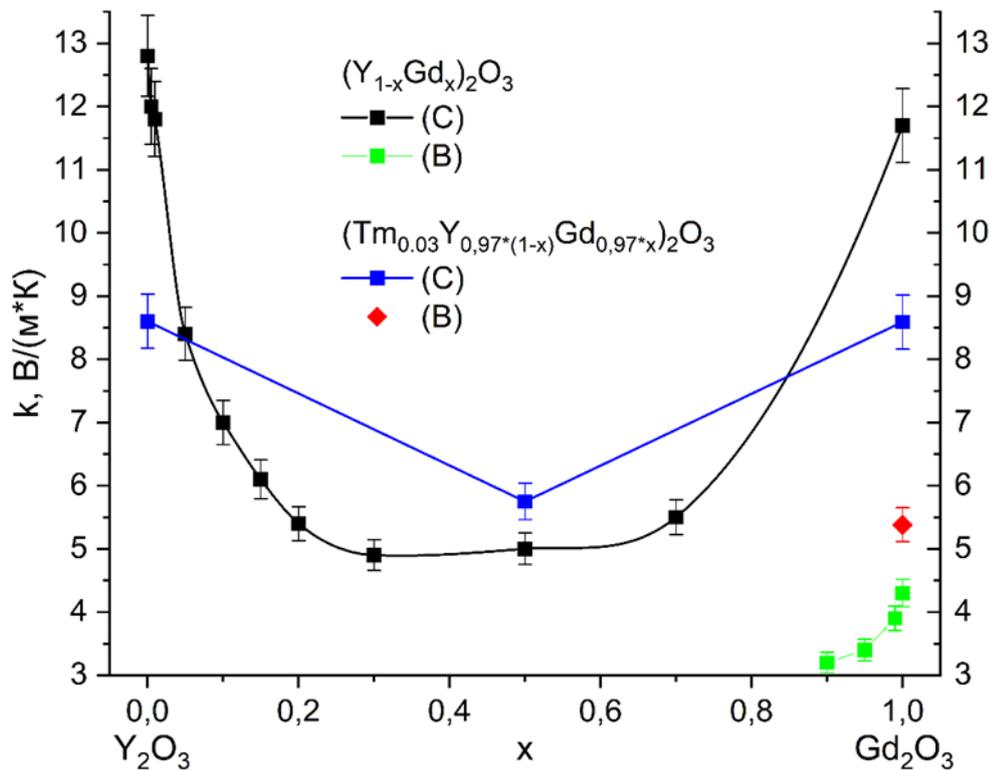


Рисунок 6.7 – Зависимость коэффициента теплопроводности смешанных оксидов $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97*(1-x)}Gd_{0,97*x})_2O_3$ от состава при температуре 300 К

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

$$k_{300}(x) = 3,87495 \cdot 10^{-1} * x^3 - 1,08635 \cdot 10^2 * x^2 + 7,05 \cdot 10^3 * x + 8,105 \cdot 10^4 \quad (5.3)$$

где x - атомная доля Gd_2O_3 , ат. %:

При $x = 0,2-0,7$ теплопроводность твердых растворов $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ мало зависит от состава и примерно равна $5 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Минимум теплопроводности при $x = 0,3$ находится близко к соотношению равенств объёмов оксидов иттрия и гадолиния в твердом растворе (при $x \approx 0,34$). Керамики состава $x = 0,9-1$, характеризующиеся моноклинной сингонией, имеют теплопроводность более чем в 3 раза меньше, чем для составов в кубической фазе, за счёт рассеяния фононов в анизотропной решётке. Дополнительный вклад в уменьшение теплопроводности могут оказывать внутренние напряжения, связанные с «заторможенным» фазовым переходом $B \rightarrow C$.

Легирование ионами тулия оказывает различное влияние на теплопроводность полученных керамик. Легирование индивидуальных Y_2O_3 и Gd_2O_3 ожидаемо понижает теплопроводность данных составов, при этом эффект понижения теплопроводности больше, чем при введении, например 3 ат. % Gd_2O_3 в Y_2O_3 (расчетное значение по уравнению 5.3 $k_{300}((Gd_{0,03}Y_{0,97})_2O_3) = 10,3 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$). Большая теплопроводность состава $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ в сравнении с нелегированной керамикой обуславливается более высокой плотностью (>99%).

6.3 Спектроскопические исследования керамик $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$

Сечения поглощения σ_{abs} для перехода $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ ионов Tm^{3+} в керамиках $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ приведены на рис. 6.8. Данная полоса поглощения подходит для накачки Tm-лазеров промышленными лазерными диодами AlGaAs, излучающими на длине волны

около 800 нм. σ_{abs} рассчитывали, как $\alpha_{\text{abs}}/N_{\text{Tm}}$, где α_{abs} – коэффициент поглощения.

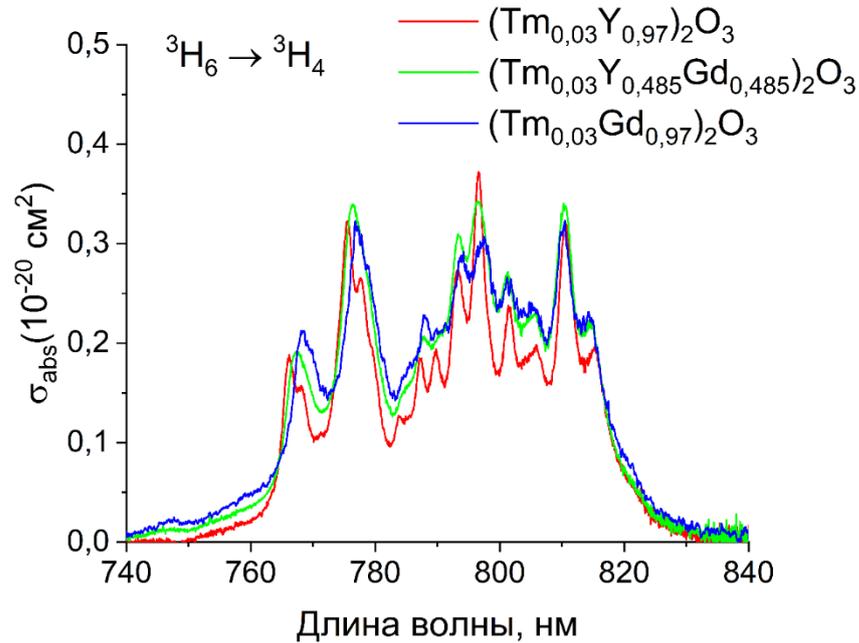


Рисунок 6.8 – Сечение поглощения σ_{abs} для перехода ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ Tm^{3+} в керамиках $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$, $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$

Максимум σ_{abs} вблизи 800 нм наблюдается при 796,6 нм и составляет $0,37 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ для керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$ при ширине линии 4,2 нм. Положение данной линии сходно с данными для монокристалла состава $(\text{Tm}_{0,025}\text{Y}_{0,985})_2\text{O}_3$, где данный пик расположен на длине волны 796,5 нм, $\sigma_{\text{abs}} = 0,325 \cdot 10^{-20}$ и его ширина (FWHM) составляет 7,1 нм [44].

Для керамик $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$ данный пик расположен при 796,45 и 797,6 нм при $\sigma_{\text{abs}} = 0,34 \cdot 10^{-20}$ и $0,30 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и ширине линии 8,1 и 8,9 нм соответственно. Спектры поглощения данных керамик уширены в сравнении с керамикой $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$. Это благоприятно для накачки, так как излучение лазерного диода, как правило, обладает некоторой температурной нестабильностью длины волны генерации, а также относительно широким спектром излучения.

Сечения стимулированного 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 $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$

было рассчитано по уравнению Фюхтбауэра-Ладенбурга и приведены на рис. 6.9.

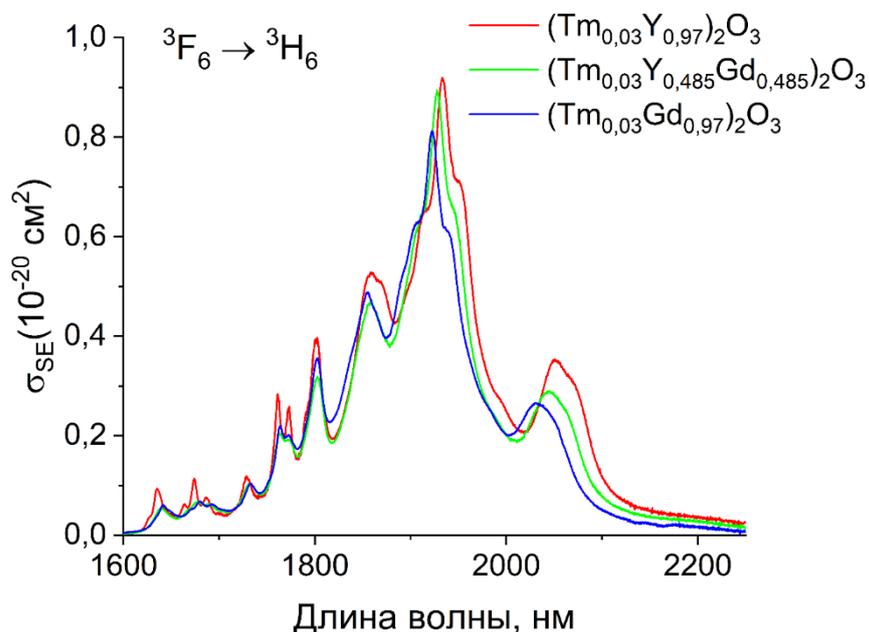


Рисунок 6.9 – Сечения вынужденного излучения σ_{SE} для перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} в керамиках $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$

Максимальный σ_{se} для керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$ составляет $0,92 \cdot 10^{-20}$ см² на длине волны 1932,8 нм с шириной 47 нм. Соответствующие значения для керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ составляют $0,89 \cdot 10^{-20}$ см², 1927,4 нм и 50 нм, а для керамики $(Tm_{0,03}Gd_{0,485})_2O_3$ $0,83 \cdot 10^{-20}$ см², 1922,3 нм и 39,9 нм.

Положение пиков стимулированного излучения сдвигается в сторону больших длин волн в ряду керамик $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3 \rightarrow (Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3 \rightarrow (Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$. Спектр керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ аналогично спектру поглощения занимает промежуточное положение между спектрами керамик на основе индивидуальных оксидов и является менее структурированным, особенно в сравнении с керамикой $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$. Наличие пика на длинах волн 2000-2150 нм и возможность настраивания максимума его интенсивности, путём варьирования соотношения Y/Gd

позволит «отстроиться» от полос поглощения атмосферной воды, находящихся преимущественно в области 1800 – 2000 нм.

Время жизни люминесценции с уровня 3F_4 в керамиках $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$, $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ составляет 3,58, 2,78 и 1,91 мс соответственно. Малое время жизни люминесценции в керамике $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ может быть связано с меньшей кристалличностью образца.

6.4 Заключение к главе 6

Керамики в ряду составов $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ могут быть получены в кубической фазе при температуре спекания 1600 °С при $x < 0,7$. Керамика Gd_2O_3 была получена в кубической фазе путём спекания при температуре 1150 °С. Теплопроводность керамик является максимальной для индивидуальных Y_2O_3 и 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, характеризующиеся моноклинной фазой, обладают значительно меньшей теплопроводностью.

С оксидом тулия оксиды иттрия и гадолиния образуют твердые растворы. Теплопроводность легированных керамик максимальна для состава $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ особенно в области низких температур (50 К), что связано с близостью масс ионов тулия и гадолиния. Максимальная энергия фононов уменьшается в ряду оксидов РЗЭ $Sc \rightarrow Lu \rightarrow Y \rightarrow Gd$ и для состава $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ составляет 570 см^{-1} . Ввиду невозможности использования высоких температур для спекания данной керамики, перспективным представляется использование керамик на основе смешанных оксидов иттрия и гадолиния, например $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$, для которой максимальная энергия фононов составляет 582 см^{-1} . Для данного состава также отмечается уширение спектров вынужденного излучения в сравнении с составами $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$.

Глава 7 Получение прозрачной керамики из порошков, синтезированных методом пиролиза аэрозолей

Для получения керамических материалов в прозрачном виде требуется разработка методики консолидации полученных порошков. В данной работе для получения керамики состава $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ был использован метод горячего прессования, который заключается в спекании порошковой прессовки в графитовой пресс-форме в вакууме с приложением одноосного давления. За счёт механизма пластической деформации, обеспечивающего дополнительную движущую силу спекания, удаётся снизить температуры процесса получения плотных образцов на $\sim 200\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ [26] в сравнении со свободным вакуумным спеканием.

При разработке методики консолидации порошков было изучено влияние природы и состава прекурсора, спекающей добавки LiF, времени приложения давления, температуры изотермической выдержки и постобработки керамического материала [149]. Концентрация LiF была выбрана на уровне 1 вес.% на основании литературных данных по спеканию оксидов РЗЭ [77,119]. Приведенные спектры пропускания относятся к керамикам, отожжённым на воздухе при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 5 ч, если не указано иное.

7.1 Влияние типа прекурсора

Первым этапом работ по получению прозрачной керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ было определение зависимости пропускания керамик от типа используемого прекурсора при синтезе порошков методом пиролиза аэрозолей в реакторе с горячей стенкой. Были получены порошки из следующих прекурсоров: $\text{REE}(\text{NO}_3)_3$ -вода ($\text{Tm}:\text{YGd-N}$), $\text{REE}(\text{NO}_3)_3$ -карбамид-вода с соотношением $\text{C}(\text{REE}^{3+})/\text{C}(\text{Urea}) = 1:1$ ($\text{Tm}:\text{YGd-Urea}$) и $\text{REE}(\text{NO}_3)_3$ -глицин-вода с соотношением $\text{C}(\text{REE}^{3+})/\text{C}(\text{Gly}) = 1:5/3$ ($\text{Tm}:\text{YGd-Gly}$),

концентрацией $\text{REE}^{3+} = 0,4 \text{ M}$, в скобках даны обозначения соответствующих порошков и керамики. Спекание проводили при температуре $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 1 часа при одноосном давлении 65 МПа , давление прикладывали при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Спектры пропускания керамик Tm:YGd-Urea , Tm:YGd-Gly и Tm:YGd-N приведены на рис. 7.1.

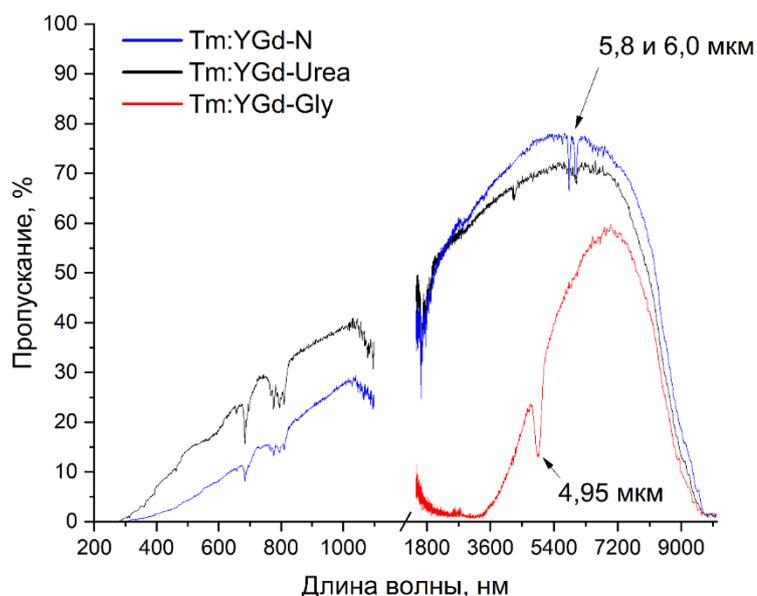


Рисунок 7.1 – Спектры пропускания керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$, полученной с использованием различных прекурсоров

Как было показано в главе 3, тип прекурсора при получении порошков методом пиролиза аэрозолей оказывает влияние на морфологию и гранулометрический состав синтезируемых порошков. Использование порошков Tm:YGd-N позволяет избежать загрязнения углеродсодержащими продуктами разложения восстановителей, однако морфология таких порошков нерегулярная, что приводит к вариациям плотности порошкового компакта и избирательному уплотнению образца. При этом пропускание керамики, спечённой из данных порошков, достигало 77% на длине волны $5,3 \text{ мкм}$ со значительным снижением в ближнем ИК и видимой области, что связано с наличием остаточной пористости в образце. На длинах волн $5,8$ и $6,0 \text{ мкм}$ отмечаются нетипичные для прозрачных керамик оксидов РЗЭ полосы

поглощения, вероятно связанные с деформационными колебаниями групп OH^- , которые были инкапсулированы в порах при спекании.

Использование карбамида в качестве восстановителя позволяет получать порошки с заданным распределением по размеру и изометрической морфологией. Керамика Tm:YGd-Urea , полученная из данных порошков, имела чуть худшее пропускание на длине волны 5,3 мкм 71% в сравнении с керамикой Tm:YGd-N , однако пропускание в видимом и ближнем ИК-диапазонах достигало 38%. Поглощение на длинах волн 5,8 и 6,0 мкм также присутствовало, но со значительно меньшей интенсивностью.

Порошки Tm:YGd-Gly имеют древовидную морфологию, схожую с пенообразной структурой СВС-порошков. Прессование таких порошков аналогично порошкам Tm:YGd-N приводит к вариациям плотности компактов и неравномерному уплотнению. Пропускание керамики Tm:YGd-Gly оказывается в данной серии наименьшим и не превышает 60% на длине волны 7 мкм. В видимой области керамика была непрозрачной. При этом на длине волны 4,95 мкм отмечается наличие пика поглощения, связанного с формированием CO - групп. Их наличие в керамике обусловлено не полным сгоранием глицина в ходе реакции пиролиза с образованием элементарного углерода в порошке. Отжиг порошков на воздухе и их спекание в вакууме приводит к формированию примесных CO - групп в керамическом образце, вероятно находящихся в порах или границах зёрен.

Для образцов керамики Tm:YGd-N и Tm:YGd-Urea проявляются интенсивные полосы поглощения на длинах волн 675-700 нм, 750-830 нм и 1620-1640 нм, связанные с электронными переходами $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ и $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ соответственно. Остальные полосы поглощения ионов тулия, связанные с переходами $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{D}_2$ и $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$, имели низкую интенсивность. Полоса поглощения $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ может быть использована для накачки керамики при помощи лазерного диода с длиной волны около 800 нм.

Таким образом, во всех исследованных керамиках присутствуют полосы поглощения, связанные с электронными переходами ионов тулия, и с

загрязнением порошков продуктами разложения прекурсоров, таких как СО- и ОН- группы. Как будет показано далее, режим спекания также оказывает влияние на присутствие полос СО- в образцах, за счёт загрязнения компактов в процессе синтеза материалом оснастки и адсорбированными остаточными газами, присутствующими в камере установки горячего прессования. Керамика Tm:Y_{0,485}Gd_{0,485}Urea обладала наилучшим пропусканием в видимой области, поэтому дальнейшие исследования процессов спекания были проведены на порошках, синтезированных из карбамидных прекурсоров.

7.2 Влияние спекающей добавки LiF

Для интенсификации процесса спекания керамик РЗЭ методом горячего прессования используют добавку LiF [18], [77]. Предполагается, что во время горячего прессования LiF расплавляется ($T_{пл} = 845 \text{ °C}$ [123]) и способствует ускорению уплотнения материала за счёт образования жидкой фазы на границах зёрен.

Для анализа действия добавки LiF на свойства получаемой керамики были получены образцы керамики Tm:Y_{0,485}Gd_{0,485}Urea из порошков без дополнительной обработки и с введением спекающей добавки LiF в количестве 1 вес.%. Спекание проводили при нагрузке 50 МПа со скоростью нагрева 10 °C/мин до температуры 1600 °C с выдержкой в течении 5 мин. На рисунке 7.2 приведены спектры пропускания полученных керамик (Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})₂O₃.

Керамика, полученная из порошка без добавки LiF, непрозрачна в видимом диапазоне и имеет ограниченное пропускание в ИК-диапазоне с максимумом пропускания около 40% на длинах волн 6-8 мкм, что связано с высокой остаточной пористостью образца. Следует отметить, что приложение давления в начале процесса прессования, приводит к более раннему уплотнению, чем при приложении давления при температуре 1100 °C, при этом пропускание оказывается хуже и отмечается наличие полосы поглощения

групп СО- на длине волны 4,95 мкм (в сравнении с спектром керамики Tm:YGd-Urea на рис. 7.1). Это может быть связано с тем, что адсорбированные поверхностью порошков газы (H₂O, CO₂, CO) не удаляются из компакта до момента образования закрытой пористости, т.е. «запрессовываются» в керамику и приводят к высокой остаточной пористости, а следовательно, к большому светорассеянию на порах и дополнительным полосам поглощения в ИК-диапазоне.

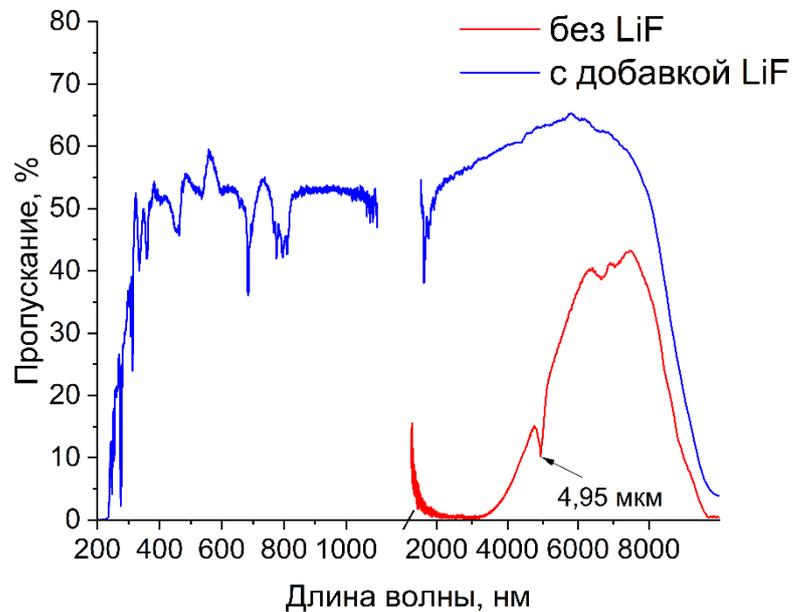


Рисунок 7.2 – Спектры пропускания керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ полученной из порошка без добавок и со спекающей добавкой LiF

Керамика, полученная с добавкой 1 вес. % LiF, имеет значительно большее пропускание, достигавшее 54 % в видимом и 67% в ИК-диапазонах длин волн. При этом не наблюдается пика поглощения на длине волны 4,95 мкм, т.е. введение добавки LiF способствует удалению углеродсодержащих примесей из керамики. Возможный механизм описывается взаимодействием LiF + C в тройных точках и на границах зёрен с образованием фреонов C_xF_y, которые удаляются вакуумированием.

Следует отметить, что визуально на поверхности керамики обнаруживаются непрозрачные области, достигающие размеров около 1 мм. При микроскопическом исследовании такие области оказываются скоплениями пор, полостей и огранённых кристаллических включений, имеющих иной показатель преломления, в сравнении с основным материалом. Такие дефекты образуются в местах локальных неоднородностей плотности компакта и областях, обогащённых по примеси LiF. Раннее приложение давления приводит к инкапсулированию газов и LiF внутри пор и препятствует их залечиванию.

Главной характеристикой процесса спекания является усадка керамического образца, т.е. изменение геометрических размеров компакта, которая в процессе горячего прессования может быть исследована методом дилатометрии. Усадка происходит в направлении приложения одноосного давления, поэтому текущая плотность компакта, d' , г/см³ в любой момент времени спекания зависит от текущей толщины образца h' , мм как $d' \sim 1/h'$, которая связана с перемещением штока прессы s , мм соотношением $h' = h_0 - s$, где h_0 – начальная толщина прессовки, мм. Дилатометрической зависимостью или интегральной кривой усадки называют зависимость текущей плотности прессовки от температуры процесса $d'(T)$ или аналогичного соотношения $h'/h_0(T)$. Для анализа скорости усадки образцов данные усадки удобно представлять в дифференциальном виде.

Кривые усадки образцов керамики Tm:YGd-Urea из порошков без дополнительной обработки и с введением спекающей добавки LiF приведены на рис. 7.3. При анализе усадки было учтено температурное расширение пресс-формы и компонентов прессы.

Спекание порошка Tm:YGd-Urea без дополнительной обработки характеризуется классической S-образной кривой усадки. Интервал усадки составляет 700-1500 °С с максимумом скорости при температуре 950 °С.

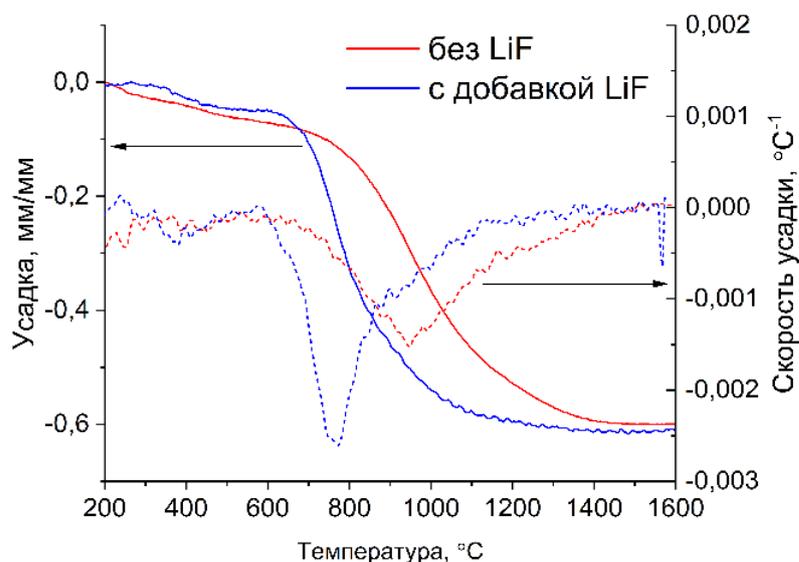
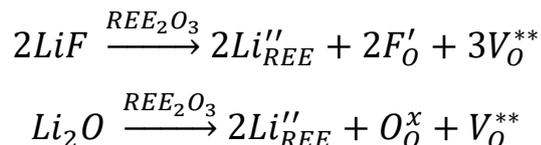


Рисунок 7.3 – Усадка порошка $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ без спекающих добавок и с добавкой 1 вес.% LiF в процессе горячего прессования

Введение добавки LiF приводит к интенсификации процесса спекания, и сдвигу кривой усадки в область низких температур примерно на 150-190 °С. При этом на кривой скорости усадки обнаруживаются несколько максимумов. Низкотемпературный пик скорости усадки при 380-420 °С связан по всей видимости с деформацией сдвига в областях, обогащённых LiF, для которого предел текучести в этой области температур составляет около 10 МПа [166]. Этап наибольшей скорости усадки порошков с добавкой LiF наблюдается при температурах 640 – 1200 °С с максимумом около 770 °С, что ниже температуры плавления индивидуального LiF.

В системе Y_2O_3 -LiF существует эвтектическая смесь при содержании LiF 78,4 мол.% и $T_{\text{пл}} = 695$ °С [167]. Формирование подобной фазы протекает в областях, обогащённых LiF, т.е. на зёрнистых границах и её плавление будет изменять механизм диффузии на жидкофазный. Присутствие жидкой фазы интенсифицирует процессы уплотнения, однако приводит к росту размеров зёрен, за счёт механизмов оствальдского созревания в жидкой фазе [26]. К похожим выводам приходят авторы работ по спеканию керамик Y_2O_3 [18,118,119,168], Sc_2O_3 [77], MgO [169] и MgAl_2O_4 [170].

Другой подход к анализу действия LiF был рассмотрен в работе [119]. Авторы предполагают, что при химической реакции LiF с углеродом и образовании фреонов C_xF_y , ионы Li^+ могут встраиваться в кристаллическую решётку Y_2O_3 на границах зёрен в форме Li^+ или Li_2O . Возможная реакция образования дефектов в случае растворения LiF или Li_2O в REE_2O_3 может быть описана следующими уравнениями:



В случае образования дефектного твердого раствора LiF/ Li_2O на поверхности зёрен REE_2O_3 образующиеся кислородные вакансии будут интенсифицировать процессы диффузии кислорода по механизму зернограницной диффузии, т.е. приведут к интенсификации уплотняющих механизмов диффузии в такой системе.

При спекании керамик оксидов РЗЭ методом горячего прессования выбор оптимального режима прессования, а именно времени или температуры приложения давления, оказывает существенное влияние на оптическое качество получаемого материала. В работе [118] было показано, что при приложении давления в начале процесса спекания пропускание керамики Y_2O_3 не превышает 44%, а в случае ступенчатого увеличения давления в диапазоне 850-1350 °С возможно получение керамики с пропусканием близким к теоретическому. При спекании керамики Y_2O_3 методом SPS [119] показано, что при раннем приложении давления керамика, спечённая из порошков с добавкой LiF, обладает низкой плотностью (75-90%), в связи с порообразованием при испарении LiF из компакта.

Для определения зависимости пропускания от времени приложения давления была получена серия керамик Tm:YGd-Urea с добавкой 1 вес.% LiF. Температура начала приложения давления T_d , °С. варьировалась в диапазоне 900-1200 °С на основании литературных данных. Спектры полученных керамик приведены на рис. 7.4.

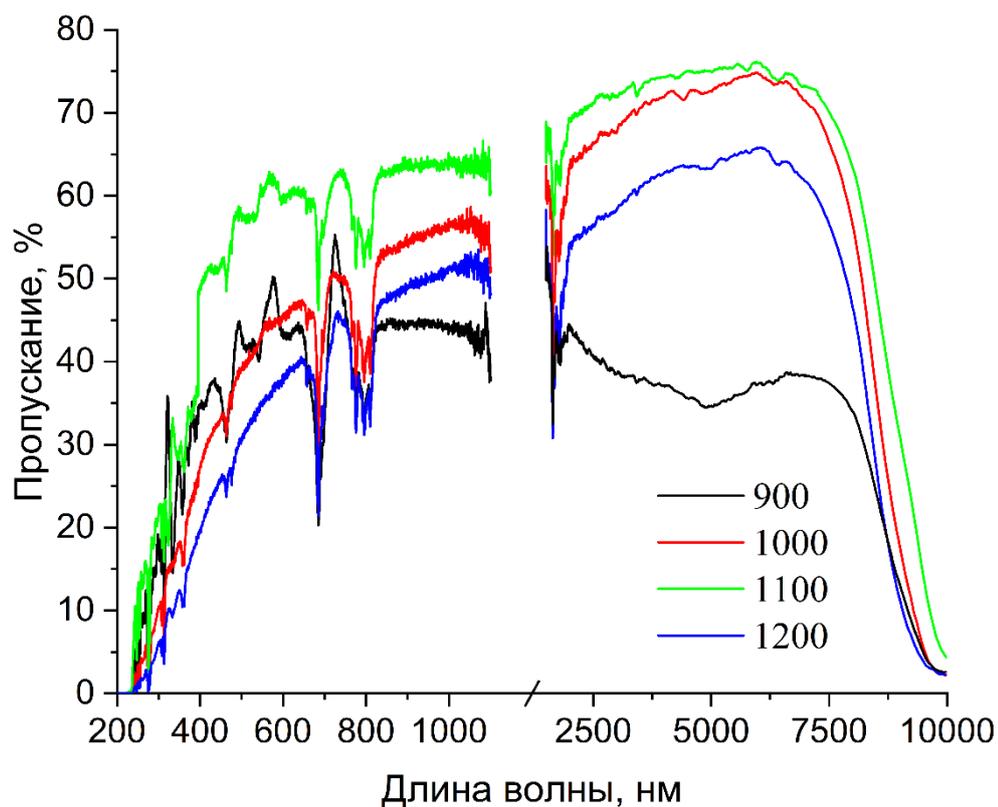


Рисунок 7.4 – Спектры пропускания керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ полученной при различных T_d

Для исследованных режимов спекания наблюдается экстремальная зависимость пропускания керамик от T_d . Максимальное пропускание достигает 62% в видимом и 76% в ИК-диапазонах длин волн для керамики, полученной при $T_d = 1100$ °С, тогда как при снижении или увеличении T_d пропускание снижается. По-видимому, существует оптимальная T_d , связанная с кинетикой удаления газообразующих примесей, таких как H_2O , CO_2 , CO , OH^- и CO_3^{2-} групп и LiF .

Полное удаление адсорбированных газов и карбонатных групп следует ожидать при температурах около 600-700 °С, например, разложение $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ заканчивается при температуре 700 °С [171]. В случае термолиза $\text{Y}(\text{OH})_3$ и $\text{Gd}(\text{OH})_3$ со скоростью 10 °С/мин формирование Y_2O_3 наблюдается при

температуре около 500 °С, однако вплоть до температур 1200 °С продолжается потеря массы, связанная, по-видимому, с удалением ОН- групп [172].

В случае неполного удаления LiF на этапе открытой пористости, плотность получаемой керамики неоднородна в радиальном направлении. Если давление прикладывается слишком рано, то середина образца оказывается мутной или непрозрачной, тогда как по краю образца присутствует плотная и прозрачная область. Если давление прикладывается поздно, то середина образца обладает высокой плотностью и прозрачностью, тогда как края оказываются непрозрачными. По данным авторов [119] неполное удаление LiF приводит к образованию включений аморфной фазы, распределяющейся в тройных точках контактирующих зёрен. Такие включения обладают иным показателем преломления, в сравнении с материалом зерна, поэтому приводят к дополнительному светорассеянию.

Таким образом, действие добавки LiF при спекании керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ является комплексным и связано с пластической деформацией компакта при низких температурах, перераспределением частиц на границах зёрен в расплаве $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-LiF}$, соответствующем ускорением процессов уплотнения за счёт механизмов жидкофазной диффузии или образования кислородных вакансий. Критичным параметром при спекании с добавкой LiF является выбор режима приложения давления. Для текущих условий спекания оптимальным является приложение давления при температуре 1100 °С.

7.3 Влияние температуры спекания

При получении керамик РЗЭ методом горячего прессования требуется определение оптимального режима спекания, в частности, верхней температуры спекания. С одной стороны, повышение температуры спекания благоприятно сказывается на уплотнении и достижении высокой плотности, с

другой стороны может способствовать захвату пор растущими зёрнами и вызывать аномальный рост зёрен.

Для определения влияния температуры на пропускание была получена серия керамик $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ при температурах спекания 1300-1500 °С в течение 1 часа и скоростью подъёма температуры 20 °С/мин. Спектры пропускания керамик приведены на рис. 7.5.

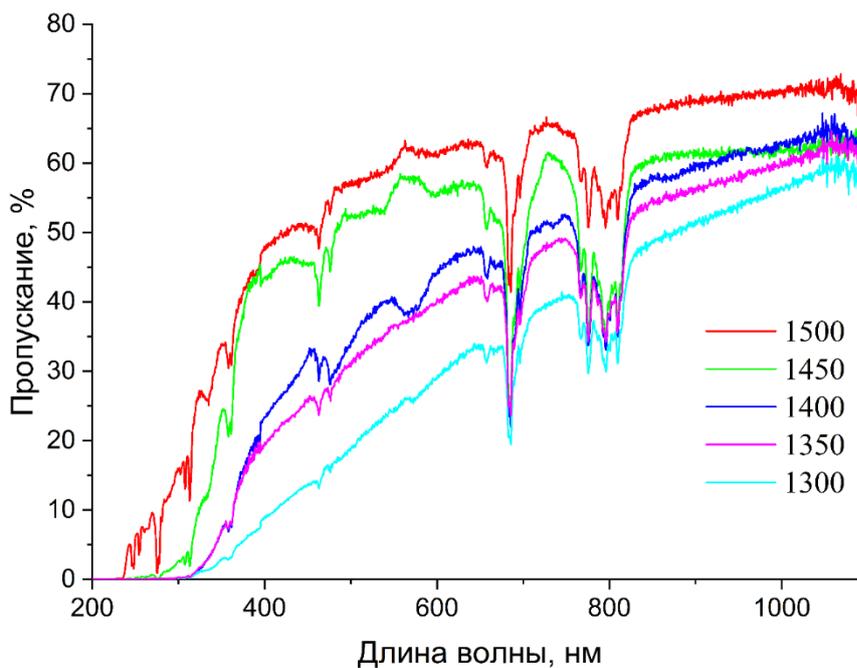


Рисунок 7.5 – Спектры пропускания керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры спекания

В диапазоне температур спекания 1300-1500 °С наблюдается линейное повышение уровня пропускания с ростом температур. Повышение температуры спекания приводит к увеличению пропускания керамик за счёт интенсификации процессов диффузии и уменьшения объёмной доли пор. Наибольшее пропускание на уровне 70% на длине волны 1 мкм было достигнуто при спекании керамики при температуре 1500 °С. При этом кроме общего увеличения уровня пропускания отмечается также сдвиг коротковолновой границы пропускания от 310 до 240 нм.

Дальнейшее повышение температуры зачастую приводит к помутнению керамик, за счёт захвата пор растущими зёрнами, однако в данном

эксперименте температура была ограничена возможностями установки горячего прессования.

Зависимость среднего размера зёрен от температуры спекания в прямых координатах и координатах Аррениуса по данным СЭМ приведены на рис. 7.6.

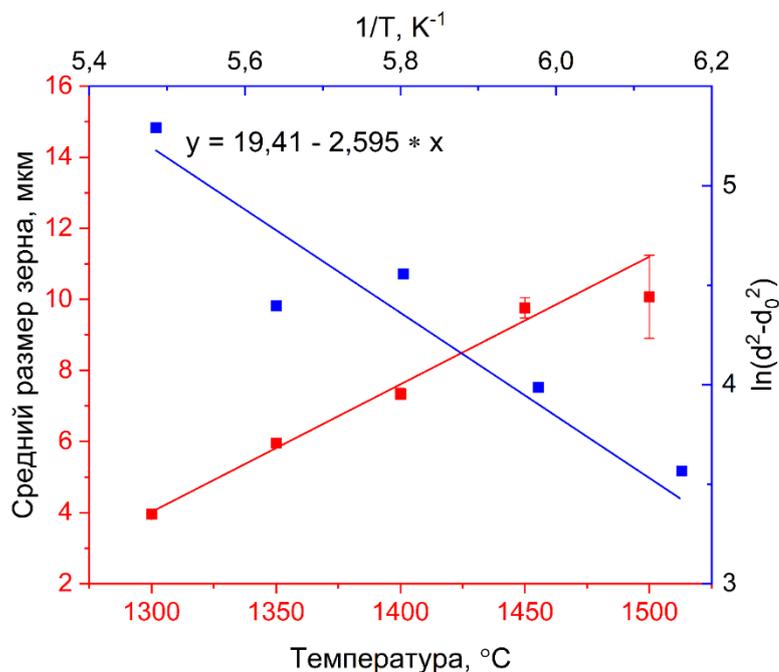


Рисунок 7.6 – Зависимость размеров зёрен керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ от температуры спекания по данным СЭМ

Средний размер зерна полученных керамик по данным СЭМ находится в диапазоне 4-10 мкм и практически линейно зависит от температуры спекания. На основании данных зависимости среднего размера зерна от $1/T$ в координатах Аррениуса $\ln(d^2-d_0^2) = f(1/T)$ эффективная энергия активации рекристаллизации E_{af} была рассчитана по уравнению (2.8) и составила 215,6 кДж/моль. Это значение принимается как эффективное, так как включает в себя эффекты уплотнения и рекристаллизации, протекавшие во время горячего прессования с введением добавки LiF. Рассчитанное значение E_{af} близко к известной в литературе энергии активации самодиффузии кислорода в оксиде иттрия равной 191 кДж/моль [173].

7.4 Влияние состава прекурсора

Изменение соотношения $C(\text{REE}^{3+}):C(\text{Urea})$ при синтезе порошков приводит к изменению их морфологии, что сказывается на итоговом пропускании спечённой керамики. Методом горячего прессования при температуре спекания $1500\text{ }^\circ\text{C}$ была получена серия керамик $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ из порошков, синтезированных при соотношениях $C(\text{REE}^{3+}):C(\text{Urea}) = 1:1-1:10$. Спектры пропускания керамических образцов приведены на рис. 7.7.

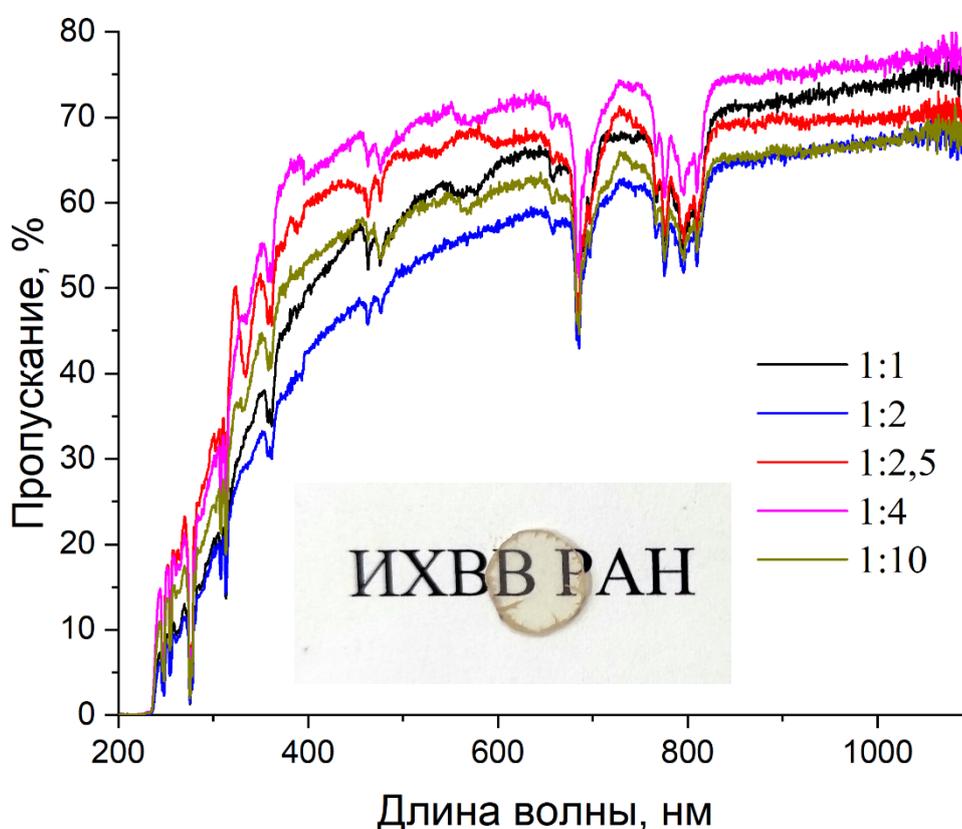


Рисунок 7.7 – Спектры пропускания керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ в зависимости от состава прекурсора (температура отжига порошков $900\text{ }^\circ\text{C}$), на вставке фото керамики 1:4

Полученные образцы керамик толщиной $0,9\text{ мм}$ имеют пропускание не менее 60% на длине волны 1 мкм . Наибольшее пропускание на уровне 76% на длине волны 1 мкм было достигнуто для образца 1:4. Пропускание образцов

однозначно не коррелирует с удельной площадью поверхности исходных отоженных порошков. Так, порошок 1:10, обладал наибольшей $S_{уд} = 11,6 \text{ м}^2/\text{г}$ (см. главу 4), тогда как керамика 1:10, полученная из данного порошка, обладает наименьшим пропусканием в ближней ИК области спектра в ряду полученных керамик. С одной стороны, большая удельная поверхность порошков способствует уплотнению керамики и интенсификации диффузионных процессов. С другой стороны, порошки, имеющие большую площадь поверхности, адсорбируют большое количество газообразующих примесей, не удаляющихся до этапа закрытой пористости.

7.5 Постобработка керамического материала

После горячего прессования макросостав редкоземельных оксидов отклоняется от стехиометрического, вследствие образования кислородных вакансий, которые возникают при спекании керамики в восстановительной среде (основные остаточные газы в вакуумной камере – CO, CO₂, H₂O). Отжиг на воздухе или в кислороде позволяет восстановить стехиометрический состав и удалить примеси углерода, попадающие в керамику из графитовой оснастки.

На рис. 7.8 приведены спектры пропускания керамики (Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})₂O₃, полученной из прекурсора C(REE³⁺):C(Urea) = 1:1 после горячего прессования и после отжига на воздухе при температуре 1000 °С в течении 5 ч.

Для оксидов РЗЭ известно наличие нестехиометрических оксидов PrO_x, TbO_x и CeO_x [7], тогда как для остальных в нормальных условиях стабильны соответствующие сесквиоксиды REE₂O₃. Для оксида иттрия известен эффект нестехиометричности, проявляющийся при синтезе тонких плёнок методом магнетронного распыливания [174] при давлении в камере 0,8 Па. Повышение температуры синтеза плёнок в диапазоне 20-600 °С приводило к увеличению дефектности по кислороду, поэтому следует ожидать, что в условиях спекания

при температурах ~ 1500 °С процесс образования кислородных вакансий может идти и в объёмном материале.

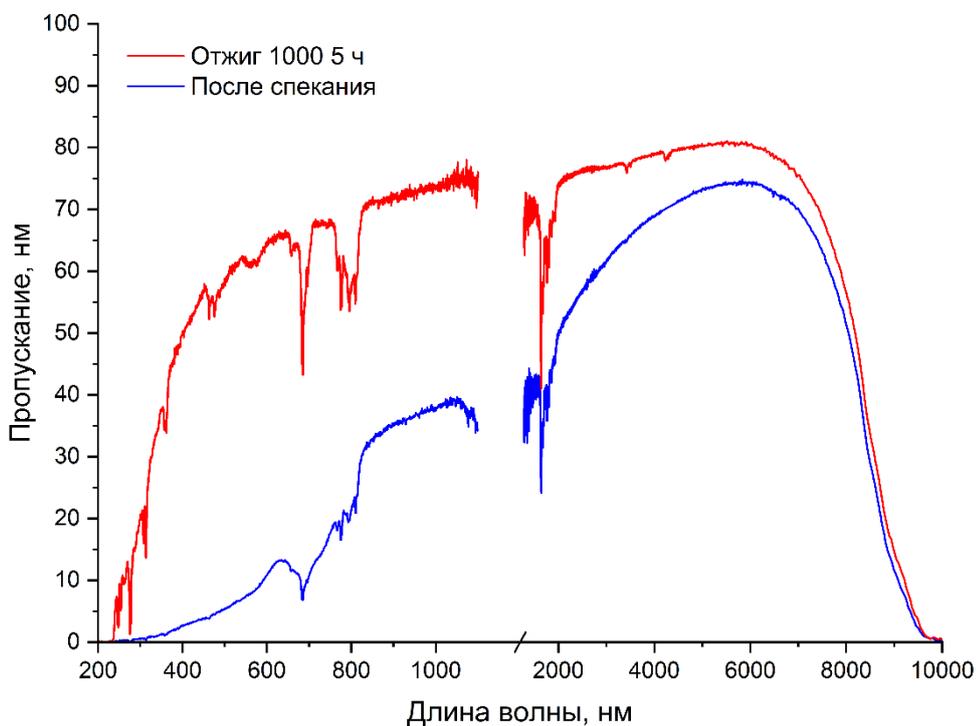


Рисунок 7.8 – Влияние отжига на пропускание керамики



Примесь углерода в керамическом материале может присутствовать в исходных порошках, диффундировать в процессе спекания из материала аппаратуры или путём газофазных реакций. Для удаления углерода, порошки подвергают прокаливанию на воздухе или кислороде при температурах свыше 600 °С или используют системы прекурсоров, в которых вероятность загрязнения углеродом снижена (например, используя карбамид в качестве восстановителя). Основным материалом технологической оснастки: пресс-форма, пуансон, фольга графлекс, находящейся в непосредственном контакте с прессовкой в методе горячего прессования является графит. В процессе спекания компакт подвергается загрязнению за счёт твердофазной диффузии углерода из материала оснастки. Такой механизм загрязнения керамики наблюдался авторами [175,176] при спекании керамик методом SPS, при этом повышение скорости нагрева приводило к большему потемнению керамики.

Газофазная реакция (3.5) на этапе открытой пористости, т.е. до температур ~ 1200 °С может приводить к образованию углерода в порах. В процессе уплотнения керамики сетка пор будет разрушаться с формированием закрытой пористости, а углерод, инкапсулированный в порах, будет диффундировать по границам зёрен, образуя вторичные фазы, ухудшающие пропускание керамики.

Отжиг керамики способствует значительному улучшению пропускания в видимой и ИК области. Основными дефектами в керамических материалах, способствующими снижению оптического пропускания являются поры. При температуре отжига удаление пористости или изменение удельного объёма пор не происходит, ввиду низких температур процесса, поэтому эффект увеличения пропускания может быть связан с удалением кислородных вакансий или окислением и удалением примесей углерода.

Другим способом постобработки спеченной керамики является применение метода горячего изостатического прессования (ГИП). На рис. 7.9 приведены спектры пропускания керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ полученной из прекурсора $\text{C}(\text{REE}^{3+}):\text{C}(\text{Urea}) = 1:1$ после ГИП обработки в аргоне и последующем отжиге на воздухе. СЭМ изображение термически протравленной поверхности полученной керамики приведено на рис. 7.10.

После ГИП пропускание керамики в ИК-области увеличивается на $\sim 2\%$, 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, что близко к теоретическому пределу пропускания данного материала. На СЭМ изображении полученной керамики на границах и в тройных точках не визуализируются поры, что говорит о высоком качестве полученного материала.

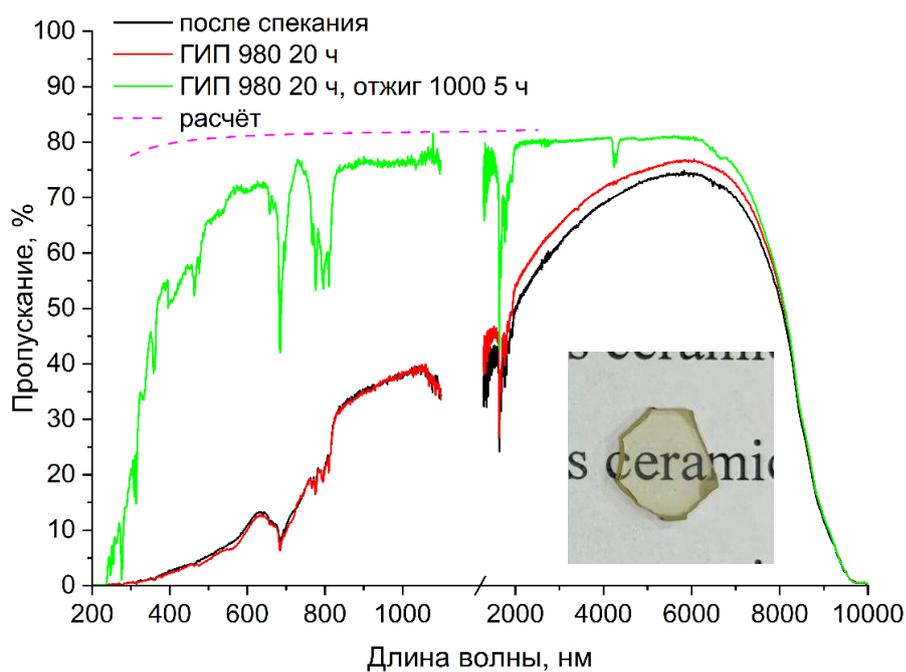


Рисунок 7.9 – Влияние ГИП и последующего отжига на пропускание керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$, штриховая линия – расчётное значение пропускания керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$

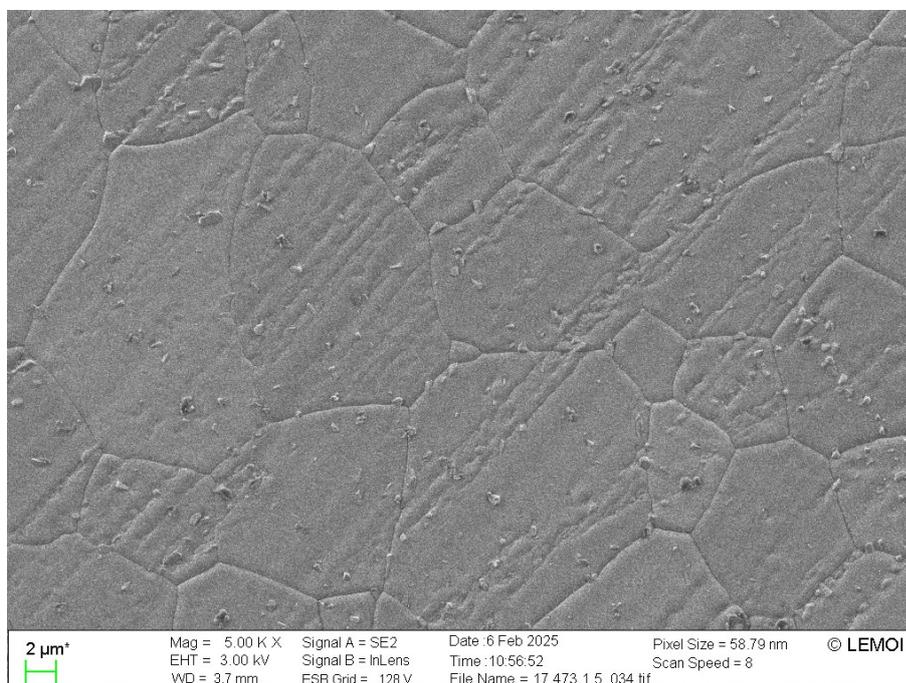


Рисунок 7.10 – СЭМ изображение поверхности керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ после ГИП и восстановительного отжига

Благодаря невысокой температуре ГИП (980 °С) в сравнении с температурой спекания (1500 °С) не происходит роста зёрен керамики, при этом за счёт приложения высокого давления интенсифицируются процессы уплотнения и происходит «залечивание» пор. Остаточная примесь LiF, инкапсулированная в порах или на границах зёрен, может удаляться при такой обработке, что снижает разницу показателей преломления зерна и границ зёрен, и уменьшает рассеяние.

Теоретический предел пропускания керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$, учитывающий только френелевские потери на отражение, был рассчитан по уравнениям (2.10-2.13) на основании данных приведенных в работах [126,127]. В ближнем ИК-диапазоне пропускание полученной керамики составляет 97,5% от теоретического, тогда как в видимом диапазоне достигает только 93%. Улучшение оптического качества и достижение теоретического предела пропускания может быть обеспечено за счёт оптимизации условий ГИП и тщательной обработки поверхности керамик методами химико-механического и магнитореологического полирования.

7.6 Заключение к главе 7

Впервые методом горячего прессования была получена прозрачная керамика состава $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ из порошков, синтезированных методом пиролиза аэрозоля. Показано, что из карбамидных прекурсоров без спекающих добавок может быть получена керамика с пропусканием до 71% в ИК-диапазоне длин волн без видимого загрязнения углеродсодержащими примесями. Усадка порошка во время спекания заканчивается при температуре 1400 °С с максимумом скорости при 950 °С.

Введение добавки LiF в состав порошков $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ способствует интенсификации процессов уплотнения и получению прозрачной керамики. На кривой усадки отмечается появление низкотемпературного максимума скорости при 400 °С, связанного с

деформацией сдвига в областях, обогащённых LiF, и интенсивному максимуму при 770 °С связанному с образованием эвтектического расплава Y_2O_3 -LiF на границах зёрен, ускоряющего процесс уплотнения за счёт механизмов жидкофазной диффузии или образования кислородных вакансий.

Путём оптимизации процесса спекания, а именно режима спекания, морфологии порошка и постобработки, была получена керамика $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ с пропусканием 80% в ИК диапазоне и 76% в видимой области.

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 REE(NO₃)₃-карбамид протекает через образование промежуточных оксокарбонатов РЗЭ.

4. Адиабатические температуры реакций горения смесей Y/Gd(NO₃)₃-глицин и Y/Gd(NO₃)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 Y/Gd(NO₃)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 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97(1-x)}Gd_{0,97x})_2O_3$ при $x = 0-1$. Показано, что стабилизация кубической фазы при температуре спекания $1600\text{ }^\circ\text{C}$ происходит при $x \leq 0,7$. Измерен коэффициент теплопроводности полученных керамик в диапазоне $50 - 300\text{ K}$. Установлено, что наибольшей теплопроводностью обладает индивидуальный Y_2O_3 ($k = 12,8\text{ Вт/(м К)}$ при 300 K и $k = 153\text{ Вт/(м К)}$ при 50 K). 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 $11,7\text{ Вт/(м К)}$ при 300 K , что значительно выше известных литературных данных. Введение $3\text{ ат.}\% Tm^{3+}$ снижает теплопроводность чистых Y_2O_3 и Gd_2O_3 до $8,59$ и $8,6\text{ Вт/(м К)}$, для керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ теплопроводность составляет $5,75\text{ Вт/(м К)}$.

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 $(Tm_{0,03}Gd_{0,97})_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ соответственно. Для смешанной керамики также отмечается уширение спектров поглощения и вынужденного излучения, что благоприятно для получения ультракоротких лазерных импульсов.

8. Разработана методика консолидации порошков $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$, 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 $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ 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 литературы

1. Liu Z., Ikesue A., Li J. Research progress and prospects of rare-earth doped sesquioxide laser ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. T. 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. T. 43, № 11. P. 4968–4975.
5. Baker C. et al. Flame spray synthesis of Lu₂O₃ nanoparticles // Mater. Lett. 2012. T. 66, № 1. P. 132–134.
6. Eremeev K. et al. Spectroscopy of thulium ions in solid-solution sesquioxide laser ceramics: Inhomogeneous spectral line broadening, crystal-field engineering and C3i sites // Opt. Mater. 2024. T. 148. P. 114791.
7. Adachi G., Imanaka N. The Binary Rare Earth Oxides // Chem. Rev. 1998. T. 98, № 4. P. 1479–1514.
8. Lu J. et al. Yb³⁺:Y₂O₃ Ceramics – a Novel Solid-State Laser Material // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. T. 41, Part 2, №. 12A. P. L1373–L1375.
9. Vogt G. J. Synthesis of monoclinic yttria by thermal plasma processing // High temperature materials chemistry - IV. Volume 88-5. Honolulu, HI (USA): The Electrochemical Society, 1987. P. 572–583.
10. Haglund J. A., Hunter O. Elastic Properties of Polycrystalline Monoclinic Gd₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc. Wiley, 1973. T. 56, № 6. P. 327–330.
11. Tani T. et al. Grain size dependences of vickers microhardness and fracture toughness in Al₂O₃ and Y₂O₃ ceramics // Ceram. Int. 1986. T. 12, № 1. P. 33–37.

12. Выдрик Г. А., Соловьёва Т. В., Харитонов Ф. Я. Прозрачная керамика. Москва: Энергия, 1980. 96 с.
13. Liu L. et al. Fabrication of fine-grained undoped Y₂O₃ transparent ceramic using nitrate pyrogenation synthesized nanopowders // *Ceram. Int.* 2019. Т. 45, № 5. P. 5339–5345.
14. Mistarihi Q., Sweidan F. B., Ryu H. J. Thermo-physical properties of bulk Gd₂O₃ for fuel performance of a lumped burnable absorber fuel design. // *Transaction of the Korean Nuclear Society, Gyeongju, Korea, 2017.* P. 25-27.
15. Baldinozzi G., Bézar J. F., Calvarin-Amiri G. Rietveld Refinement of Two-Phase Zr-Doped Y₂O₃ // *Mater. Sci. Forum.* 1998. Т. 278–281. P. 680–685.
16. Zhang P. et al. Energetics of Cubic and Monoclinic Yttrium Oxide Polymorphs: Phase Transitions, Surface Enthalpies, and Stability at the Nanoscale // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Т. 112, № 4. P. 932–938.
17. Jianren Lu J. L. et al. Nd³⁺:Y₂O₃ Ceramic Laser // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. Т. 40, № 12A. P. L1277.
18. Balabanov S. et al. Hot pressing of Yb:Y₂O₃ laser ceramics with LiF sintering aid // *Opt. Mater.* 2021. Т. 119. P. 111349.
19. Kong J. et al. Diode-pumped Yb:Y₂O₃ ceramic laser // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Т. 82, № 16. P. 2556–2558.
20. Antipov O. L. et al. High-efficiency CW and passively Q-switched operation of a 2050 nm L-shaped Tm³⁺:Y₂O₃ ceramic laser in-band fiber-laser pumped at 1670 nm // *Appl. Phys. B.* 2021. Т. 127, № 5. P. 77.
21. Li Q. et al. High transparency Pr:Y₂O₃ ceramics: A promising gain medium for red emission solid-state lasers // *J. Adv. Ceram.* 2022. Т. 11, № 6. P. 874–881.
22. Cao M. et al. Fabrication and characterizations of (Lu,Gd)₂O₃:Eu scintillation ceramics // *Ceram. Int.* 2017. Т. 43, № 2. P. 2165–2169.
23. Duclos S. J. et al. Development of the HiLight™ scintillator for computed tomography medical imaging // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2003. Т. 505, № 1–2. P. 68–71.

24. Greskovich C., Duclos S. CERAMIC SCINTILLATORS // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1997. Т. 27, № 1. P. 69–88.
25. Kong L. B. et al. *Transparent Ceramics*. Springer International Publishing, 2015.
26. Рахаман М. Н. Технология получения керамик. Синтез. Консолидация. Спекание. Учебное пособие / под ред. Чувильдиева В. Н., Болдин М. С., Пермин Д. А. Нижний Новгород: Издательство ННГУ, 2022. 741 с.
27. Ikesue A., Aung Y. L. Synthesis and characteristics of transparent Gd₂O₃ ceramics with cubic structure // *J. Adv. Ceram.* 2024. Т. 13, № 4. P. 463–468.
28. Chaika M., Balabanov S., Permin D. Spectral characteristics of “mixed” sesquioxide Yb:(Gd,Lu)₂O₃ transparent ceramics // *Opt. Mater. X.* 2022. Т. 13. P. 100123.
29. Kim Y. K. et al. Synthesis of Eu-doped (Gd,Y)₂O₃ transparent optical ceramic scintillator // *J. Mater. Res.* 2004. Т. 19, № 2. P. 413–416.
30. Ji Y. M. et al. Fabrication of Transparent HfO₂(40%)-Gd₂O₃:Eu Ceramics from Nanosized Powders // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. Т. 8, № 7. P. H58.
31. Qin L. S. et al. Effects of Doping Lu₂O₃ Into Gd₂O₃ on Phase Transformation and Luminescence // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2009. Т. 56, № 5. P. 2979–2982.
32. Palashov O. V. et al. Thermo-Optical Studies of Laser Ceramics // *Materials.* 2021. Т. 14, № 14. P. 3944.
33. Khazanov E. A. Thermally induced birefringence in Nd:YAG ceramics // *Opt. Lett.* 2002. Т. 27, № 9. P. 716.
34. Peters R. et al. Thermal analysis and efficient high power continuous-wave and mode-locked thin disk laser operation of Yb-doped sesquioxides // *Appl. Phys. B.* 2011. Т. 102, № 3. P. 509–514.

35. Gaumé R. et al. A simple model for the prediction of thermal conductivity in pure and doped insulating crystals // *Appl. Phys. Lett.* 2003. T. 83, № 7. P. 1355–1357.
36. Fu Z. et al. Highly Transparent Yb:Y₂O₃ Laser Ceramics with High Thermal Conductivity Obtained via a Sintering-Additive-Free Strategy // *Inorganics*. 2025. T. 13, № 7. P. 217.
37. Kränkel C. et al. Czochralski growth of mixed cubic sesquioxide crystals in the ternary system Lu₂O₃–Sc₂O₃–Y₂O₃ // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2021. T. 77, № 4. P. 550–558.
38. Kaminskii A. A. et al. Microhardness and fracture toughness of Y₂O₃- and Y₃Al₅O₁₂-based nanocrystalline laser ceramics // *Crystallogr. Rep.* 2005. T. 50, № 5. P. 869–873.
39. Guyot Y. et al. Luminescence properties of Y₂O₃ single crystals doped with Pr³⁺ or Tm³⁺ and codoped with Yb³⁺, Tb³⁺ or Ho³⁺ ions // *Opt. Mater.* 1996. T. 5, № 1–2. P. 127–136.
40. Suzuki A., Kränkel C., Tokurakawa M. High quality-factor Kerr-lens mode-locked Tm:Sc₂O₃ single crystal laser with anomalous spectral broadening // *Appl. Phys. Express*. 2020. T. 13, № 5. P. 052007.
41. Zhao Y. et al. SWCNT-SA mode-locked Tm:LuYO₃ ceramic laser delivering 8-optical-cycle pulses at 2.05 μm // *Opt. Lett.* 2020. T. 45, № 2. P. 459.
42. Koopmann P. et al. Crystal growth, spectroscopy, and highly efficient laser operation of thulium-doped Lu₂O₃ around 2 μm // *Appl. Phys. B*. 2011. T. 102, № 1. P. 19–24.
43. Zheng L. et al. Determination of cross-relaxation efficiency based on spectroscopy in thulium-doped rare-earth sesquioxides // *Ceram. Int.* 2023. T. 49, № 7. P. 11060–11066.
44. Loiko P. et al. Highly Efficient, Compact Tm³⁺:RE₂O₃ (RE = Y, Lu, Sc) Sesquioxide Lasers Based on Thermal Guiding // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2018. T. 24, № 5. P. 1–13.

45. Budni P. A. et al. Efficient mid-infrared laser using 19- μm -pumped Ho:YAG and ZnGeP₂ optical parametric oscillators // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2000. Т. 17, № 5. P. 723.
46. Pirri A. et al. Achievements and Future Perspectives of the Trivalent Thulium-Ion-Doped Mixed-Sesquioxide Ceramics for Laser Applications // *Materials*. 2022. Т. 15, № 6. P. 2084.
47. Abrashev M. V., Todorov N. D., Geshev J. Raman spectra of R₂O₃ (R — rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: A comparative study // *J. Appl. Phys.* 2014. Т. 116, № 10. P. 103508.
48. Пермин Д. А. Получение особо чистых нанопорошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: дис. ... канд. хим. наук / Пермин Дмитрий Алексеевич. – Нижний Новгород, 2011. – 101 с.
49. Новикова А. В. Получение лазерной керамики на основе оксида лютеция вакуумным спеканием СВС-порошков: дис. ... канд. хим. наук / Новикова Анастасия Валерьевна. – Нижний Новгород, 2021. – 113 с.
50. Eilers H. Fabrication, optical transmittance, and hardness of IR-transparent ceramics made from nanophase yttria // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. Т. 27, № 16. P. 4711–4717.
51. Huie J., Gentilman R. Characterization of transparent polycrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) fabricated from nano-powder / in Tustison R. W. (ed.), Orlando, Florida, USA, 2005. P. 251.
52. Osipov V. V. et al. Highly transparent ceramics with disordered crystal structure // *Russ. Phys. J.* 2010. Т. 53, № 3. P. 263–269.
53. Osipov V. V. et al. Laser ablation synthesis and characteristics of Tm-doped Gd₂O₃ nanoparticles // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. Т. 1942, № 1. P. 012026.
54. Synthesis of highly transparent ceramics based on Nd³⁺-activated (Y_xGd_{1-x})₂O₃ solid solution / D. A. Vasin, V. V. Osipov, V. V. Platonov [et al.] // *Pulsed Lasers and Laser Applications (AMPL-2021): Abstracts of XV International Conference, Tomsk, 12–17 September 2021* P. 27-28.

55. Li Y. et al. Upconversion luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} nanoparticles prepared by a homogeneous precipitation method // *J. Rare Earths*. 2008. T. 26, № 3. P. 450–454.
56. Qin H. et al. Mechanism of ammonium sulfate regulation effect on microstructure of Y_2O_3 nanopowders via urea precipitation method // *CrystEngComm*. 2013. T. 15, № 25. P. 5076.
57. Wang N. et al. Carbonate-precipitation synthesis of $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanopowders and its characteristics // *Powder Technol.* 2010. T. 203, № 3. P. 458–461.
58. Liu Z. et al. Fabrication and laser operation of $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ transparent ceramics from co-precipitated nano-powders // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. T. 102, № 12. P. 7491–7499.
59. Zhang X. et al. Fabrication, microstructure and properties of transparent $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramics from co-precipitated nanopowders // *Opt. Mater.* 2021. T. 122. P. 111792.
60. Boopathi G. et al. Co-precipitation Synthesis, Structural and Luminescent Behavior of Erbium Doped Gadolinium Oxide ($\text{Er}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$) Nanorods // *Procedia Mater. Sci.* 2014. T. 6. P. 1436–1443.
61. Pandey A. et al. Sol–gel synthesis and characterization of $\text{Eu}^{+++}/\text{Y}_2\text{O}_3$ nanophosphors by an alkoxide precursor // *Mater. Chem. Phys.* 2006. T. 96, № 2–3. P. 466–470.
62. Dupont A. et al. Size and morphology control of Y_2O_3 nanopowders via a sol–gel route // *J. Solid State Chem.* 2003. T. 171, № 1–2. P. 152–160.
63. Lee D.-K. et al. Preparation and Luminescence Properties of $\text{Y}(2-x)\text{Gd}_x\text{O}_3:\text{Eu}$ Phosphors by Pechini Method // *J. Oil Appl. Sci.* 2006. T. 23, № 3. P. 207–214.
64. Moussaoui A. et al. Modified Pechini method by PVP addition for $\text{Nd}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ nanophosphors fabrication // *Ceram. Int.* 2021. T. 47, № 24. P. 34307–34313.

65. Сычев А. Е., Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи Химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 157–170.
66. Varma A. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // Chem. Rev. 2016. Т. 116, № 23. P. 14493–14586.
67. Ekambaram S., Patil K. C. Combustion synthesis of yttria // J. Mater. Chem. 1995. Т. 5, № 6. P. 905.
68. Chavan S. V., Pillai K. T., Tyagi A. K. Combustion synthesis of nanocrystalline yttria: Tailoring of powder properties // Mater. Sci. Eng. B. 2006. Т. 132, № 3. P. 266–271.
69. Balabanov S. S. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of Y₂O₃ powders from Y(NO₃)₃x(CH₃COO)₃(1 – x) · nH₂O // Inorg. Mater. 2011. Т. 47, № 5. P. 484–488.
70. Li Y., Hong G. Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline Gd₂O₃:Eu³⁺ by combustion process // J. Lumin. 2007. Т. 124, № 2. P. 297–301.
71. Dasgupta N., Krishnamoorthy R., Jacob K. T. Glycol–nitrate combustion synthesis of fine sinter-active yttria // Int. J. Inorg. Mater. 2001. Т. 3, № 2. P. 143–149.
72. Sun L., Liao C., Yan C. Structure transition and enhanced photoluminescence of Gd_{2–x}Y_xO₃:Eu nanocrystals // J. Solid State Chem. 2003. Т. 171, № 1–2. P. 304–307.
73. Permin D. et al. Influence of SHS Precursor Composition on the Properties of Yttria Powders and Optical Ceramics: 1 // Materials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Т. 16, № 1. P. 260.
74. Balabanov S. et al. Mid-infrared laser operation of (Er_{0.07}La_{0.10}Y_{0.83})₂O₃ sesquioxide ceramic // Laser Phys. Lett. 2023. Т. 20, № 4. P. 045801.

75. Permin D. A. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of Lu₂O₃ powders for optical ceramics // *Inorg. Mater.* 2017. T. 53, № 12. P. 1330–1335.
76. Balabanov S. et al. Hot pressing of Ho₂O₃ and Dy₂O₃ based magneto-optical ceramics // *Opt. Mater. X.* 2022. T. 13. P. 100125.
77. Permin D. A. et al. Hot pressing of Yb:Sc₂O₃ laser ceramics with LiF sintering aid // *Opt. Mater.* 2020. T. 100. P. 109701.
78. Snetkov I. et al. Thermally induced effects in a faraday isolator on terbium sesquioxide (Tb₂O₃) ceramics // *Opt. Mater.* 2021. T. 120. P. 111466.
79. Balabanov S. et al. Fabrication and characterizations of erbium oxide based optical ceramics // *Opt. Mater.* 2020. T. 101. P. 109732.
80. Chaika M., Balabanov S., Strek W. Surface related white light emission in Yb₂O₃ transparent nanoceramics // *Mater. Res. Bull.* 2023. T. 157. P. 112011.
81. Balabanov S. S. et al. Obtaining nanodisperse powders of neodymium-activated yttrium aluminum garnet by self-propagating high-temperature synthesis method // *Inorg. Mater.* 2009. T. 45, № 2. P. 157–161.
82. Permin D. A. et al. Effect of SHS powder processing on structure formation and optical transmittance of MgO–Y₂O₃ composite ceramic // *Ceram. Int.* 2024. P. 28947–28954.
83. Permin D. A. et al. IR-transparent MgO-Gd₂O₃ composite ceramics produced by self-propagating high-temperature synthesis and spark plasma sintering // *J. Adv. Ceram.* 2021. T. 10, № 2. P. 237–246.
84. Jang H. D. et al. Synthesis of SiO₂ nanoparticles from sprayed droplets of tetraethylorthosilicate by the flame spray pyrolysis // *Curr. Appl. Phys.* 2006. T. 6. P. e110–e113.
85. Mueller R. et al. Non-agglomerated dry silica nanoparticles // *Powder Technol.* 2004. T. 140, № 1–2. P. 40–48.
86. Trommer R. M., Santos L. A., Bergmann C. P. Nanostructured hydroxyapatite powders produced by a flame-based technique // *Mater. Sci. Eng. C.* 2009. T. 29, № 6. P. 1770–1775.

87. Mekasuwandumrong O. et al. Influence of flame conditions on the dispersion of Pd on the flame spray-derived Pd/TiO₂ nanoparticles // Powder Technol. 2011. T. 210, № 3. P. 328–331.
88. Karthikeyan J. et al. Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors // Nanostructured Mater. 1997. T. 8, № 1. P. 61–74.
89. Workie A. B., Ningsih H. S., Shih S.-J. An comprehensive review on the spray pyrolysis technique: Historical context, operational factors, classifications, and product applications // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2023. T. 170. P. 105915.
90. Messing G. L., Zhang S., Jayanthi G. V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis // J. Am. Ceram. Soc. 1993. T. 76, № 11. P. 2707–2726.
91. Shih S.-J. et al. Morphology and formation mechanism of ceria nanoparticles by spray pyrolysis // J. Nanoparticle Res. 2012. T. 14, № 5. P. 879.
92. Majumdar D. et al. Copper (I) oxide powder generation by spray pyrolysis // J. Mater. Res. 1996. T. 11, № 11. P. 2861–2868.
93. Reuge N. et al. Modeling of spray pyrolysis—why are the synthesized Y₂O₃ microparticles hollow? // AIChE J. 2008. T. 54, № 2. P. 394–405.
94. Jung D. S., Park S. B., Kang Y. C. Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application // Korean J. Chem. Eng. 2010. T. 27, № 6. P. 1621–1645.
95. Xu H. et al. Synthesis of Solid, Spherical CeO₂ Particles Prepared by the Spray Hydrolysis Reaction Method // J. Am. Ceram. Soc. 2002. T. 85, № 1. P. 139–144.
96. Kim D. Y. et al. Synthesis of nanosized Co₃O₄ particles by spray pyrolysis // J. Alloys Compd. 2006. T. 417, № 1–2. P. 254–258.
97. Пажи Д. Г., Галустов В. С. Основы техники распыливания жидкостей. Москва: Химия, 1984.
98. Ультразвуковой ингалятор Альбеда ИИ-7 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://albedo.ru/catalog/ultrazvukovye-ingalyatory/in7/> (дата обращения: 07.06.2024).

99. Falcony C., Aguilar-Frutis M., García-Hipólito M. Spray Pyrolysis Technique; High-K Dielectric Films and Luminescent Materials: A Review // *Micromachines*. 2018. T. 9, № 8. P. 414.
100. Peskin R. L., Raco R. J. Ultrasonic Atomization of Liquids // *J. Acoust. Soc. Am.* 1963. T. 35, № 9. P. 1378–1381.
101. Konrad A. et al. Nanocrystalline Cubic Ytria: Synthesis and Optical Properties // *Chem. Vap. Depos.* 1999. T. 5, № 5. P. 207–210.
102. Lenggoro I. W. et al. Nanoparticles of a doped oxide phosphor prepared by direct-spray pyrolysis // *J. Mater. Res.* 2004. T. 19, № 12. P. 3534–3539.
103. Dugandžić I. et al. Aerosol route as a feasible bottom-up chemical approach for up-converting phosphor particles processing // *Adv. Powder Technol.* 2013. T. 24, № 5. P. 852–857.
104. Djenadic R. et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides // *Mater. Res. Lett.* 2017. T. 5, № 2. P. 102–109.
105. Kang H. S. et al. Nano-sized ceria particles prepared by spray pyrolysis using polymeric precursor solution // *Mater. Sci. Eng. B.* 2006. T. 127, № 2–3. P. 99–104.
106. Kang H. S. et al. The characteristics of nano-sized Gd-doped CeO₂ particles prepared by spray pyrolysis // *J. Alloys Compd.* 2005. T. 398, № 1–2. P. 240–244.
107. Goulart C., Djurado E. Synthesis and sintering of Gd-doped CeO₂ nanopowders prepared by ultrasonic spray pyrolysis // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. T. 33, № 4. P. 769–778.
108. Trommer R. M., Bergmann C. P. Flame spray technology. Method for production of nanopowders. Springer, 2015.
109. Dimitriou C. et al. Advanced Flame Spray Pyrolysis (FSP) Technologies for Engineering Multifunctional Nanostructures and Nanodevices // *Nanomaterials*. 2023. T. 13, № 23. P. 3006.
110. Karle S. et al. Metal-organic CVD of Y₂O₃ Thin Films using Yttrium tris -amidinates // *Chem. Vap. Depos.* 2015. T. 21, № 10-11–12. P. 335–342.

111. Khan S. et al. Flame synthesized $Y_2O_3:Tb^{3+}-Yb^{3+}$ phosphors as spectral converters for solar cells // Res. Chem. Intermed. 2018. Т. 44, № 8. P. 4619–4632.

112. Camenzind A., Strobel R., Pratsinis S. E. Cubic or monoclinic $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles by one step flame spray pyrolysis // Chem. Phys. Lett. 2005. Т. 415, № 4–6. P. 193–197.

113. Патент US No. 0238604 Соединенные Штаты Америки, МПК C09K 11/77. Sintered polycrystalline terbium aluminum garnet and use thereof in magneto-optical devices / Tang Y. et. al.: заявитель и патентообладатель Nanocerox Inc. № US2007/066138, заявл. 06.04.2006; опубл. 23.09.2008, 9 с.

114. Патент US No. 0048378 Соединенные Штаты Америки, МПК C04B 35/16. Sintered polycrystalline yttrium aluminum garnet and use thereof in optical devices / Tang Y. et. al.: заявитель и патентообладатель Nanocerox Inc. № 12/528,382, заявл. 24.04.2008; опубл. 25.02.2010, 14 с.

115. Yavetskiy R. P. et al. Effect of starting materials and sintering temperature on microstructure and optical properties of $Y_2O_3:Yb^{3+}$ 5 at% transparent ceramics // J. Adv. Ceram. 2021. Т. 10, № 1. P. 49–61.

116. 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. Т. 112. P. 110785.

117. Parkhomenko S. et al. Effect of green body annealing on microstructure and optical properties of $Y_2O_3:Yb^{3+}$ ceramics // Ceram. Int. 2023. Т. 49, № 17. P. 29048–29054.

118. Majima K. et al. Effect of LiF addition on the preparation of transparent Y_2O_3 by the vacuum hot pressing method // J. Alloys Compd. 1993. Т. 193, № 1–2. P. 280–282.

119. Marder R. et al. Effect of 1wt% LiF additive on the densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramics by spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Т. 31, № 6. P. 1057–1066.

120. Chaim R., Shlayer A., Estournes C. Densification of nanocrystalline Y₂O₃ ceramic powder by spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Т. 29, № 1. P. 91–98.

121. Viers L. et al. Optical and Spectroscopic Properties of Ho:Lu₂O₃ Transparent Ceramics Elaborated by Spark Plasma Sintering // Ceramics. 2024. Т. 7, № 1. P. 208–221.

122. Самохин А. С. Шприцевой насос, изготовленный при использовании технологии 3D печати и платформы Arduino // Журнал Аналитической Химии. 2020. Т. 75, № 3. С. 281–287.

123. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. АНО НПО "Мир и Семья". Санкт-Петербург, 2002. 1280 с.

124. Halonen S. et al. Urea-Water-Solution Properties: Density, Viscosity, and Surface Tension in an Under-Saturated Solution // Emiss. Control Sci. Technol. 2017. Т. 3, № 2. P. 161–170.

125. Timofeeva N. A. et al. Hot Pressing Conditions of CVD ZnSe Powder Influence the Properties of Optical Ceramics // Glass Ceram. 2025. Т. 82, № 1–2. P. 67–73.

126. Medenbach O. et al. Refractive index and optical dispersion of rare earth oxides using a small-prism technique // J. Opt. Pure Appl. Opt. 2001. Т. 3, № 3. P. 174–177.

127. Nigara Y. Measurement of the Optical Constants of Yttrium Oxide // Jpn. J. Appl. Phys. 1968. Т. 7, № 4. P. 404.

128. Евстропов Т. О. и др. Синтез нанопорошков оксида иттрия сжиганием аэрозоля в пламени для получения оптической керамики // Перспективные материалы. 2025. № 7. С. 63–75.

129. Purwanto A. et al. High luminance YAG:Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous precursor by flame process // J. Alloys Compd. 2008. Т. 463, № 1–2. P. 350–357.

130. ГОСТ 6691-77. Реактивы. Карбамид. Технические условия. Дата введения 01.07.78.

131. Kang Y. C. et al. Morphological and Optical Characteristics of $Y_2O_3:Eu$ Phosphor Particles Prepared by Flame Spray Pyrolysis // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. Т. 40, № 6R. P. 4083.

132. Melnikov P. et al. Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and modeling of intermediate oxynitrates // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. Т. 111, № 1. P. 115–119.

133. Wilfred L.F. Armarego, Christina Li Lin Chai. Purification of Laboratory Chemicals. Sixth edition. Elsevier, 2009.

134. Schaber P. M. et al. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel // *Thermochim. Acta.* 2004. Т. 424, № 1–2. P. 131–142.

135. Permin D. A. et al. Simultaneous Thermal Analysis of Reactions Underlying Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Scandium Oxide Powders // *Inorg. Mater.* 2019. Т. 55, № 2. P. 149–154.

136. Schaberg A., Wroblowski R., Goertz R. Comparative study of the thermal decomposition behaviour of different amino acids and peptides // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. Т. 1107. P. 032013.

137. Bedford G., Thomas J. H. Reaction between ammonia and nitrogen dioxide // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1972. Т. 68, № 0. P. 2163.

138. База данных Термические Константы Веществ [Электронный ресурс] // Химический факультет МГУ. 2024. Режим доступа: URL: <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html> (дата обращения: 26.08.2024).

139. Purohit R. D. et al. Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion // *Mater. Res. Bull.* 2001. Т. 36, № 15. P. 2711–2721.

140. Varma A. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // *Chem. Rev.* 2016. Т. 116, № 23. P. 14493–14586.

141. Basu P. Gasification Theory // Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Elsevier, 2018. P. 211–262.
142. Zhuravlev V. D. et al. Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃ using urea // Ceram. Int. 2013. T. 39, № 2. P. 1379–1384.
143. Ratnayake S. P. et al. Low-temperature thermocatalytic particulate carbon decomposition via urea solution-combustion derived CeO₂ nanostructures // J. Rare Earths. 2021. T. 39, № 1. P. 67–74.
144. Volkmer T. M. et al. Obtainment of α -Tricalcium Phosphate by Solution Combustion Synthesis Method Using Urea as Combustible // Key Eng. Mater. 2008. T. 396–398. P. 591–594.
145. Chen Z. et al. HNCO hydrolysis performance in urea-water solution thermohydrolysis process with and without catalysts // J. Zhejiang Univ.-Sci. A. 2010. T. 11, № 11. P. 849–856.
146. Qin H. et al. Application of urea precipitation method in preparation of advanced ceramic powders // Ceram. Int. 2015. T. 41, № 9. P. 11598–11604.
147. 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. T. 106, № 1. P. 149–157.
148. Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Combustion of heterogeneous nanostructural systems (Review) // Combust. Explos. Shock Waves. 2010. T. 46, № 3. P. 243–266.
149. Евстропов Т. О. и др. Применение метода пиролиза аэрозоля для синтеза порошков и получения прозрачной керамики (Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})₂O₃ // Неорганические Материалы, 2026 (принята к публикации).
150. Leng J. et al. Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion // Chem. Soc. Rev. 2019. T. 48, № 11. P. 3015–3072.
151. Ianoş R., Băbuţă R., Lazău R. Characteristics of Y₂O₃ powders prepared by solution combustion synthesis in the light of a new thermodynamic approach // Ceram. Int. 2014. T. 40, № 8, Part A. P. 12207–12211.

152. Safronova N. A. et al. Effect of solid loading on properties of Y₂O₃–Al₂O₃–Nd₂O₃ powder mixtures obtained by planetary ball milling and ceramics based on them // *Ceram. Int.* 2022. T. 48, № 22. P. 33003–33010.
153. Balabanov S. S. et al. Transparent Yb:(YLa)₂O₃ ceramics produced by self-propagating high-temperature synthesis and microwave sintering // *Opt. Mater.* 2013. T. 35, № 4. P. 727–730.
154. Ereemeev K. et al. Efficient Tm:Lu₂O₃ Laser at ~2250 nm // 2023 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC). Munich, Germany: IEEE, 2023.
155. Dhananjaya N. et al. Effect of different fuels on structural, thermo and photoluminescent properties of Gd₂O₃ nanoparticles // *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2012. T. 96. P. 532–540.
156. Balabanov S. et al. Thermal Conductivity of Yttria-Gadolinia Solid Solution Optical Ceramics in the Temperature Range 50–300 K // *Inorganics.* 2022. T. 10, № 6. P. 78.
157. Roth R. S., Schneider S. J. Phase equilibria in systems involving the rare-earth oxides. Part I. Polymorphism of the oxides of the trivalent rare-earth ions // *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* 1960. T. 64A, № 4. P. 309.
158. Il'ves V. G. et al. Properties of the amorphous-nanocrystalline Gd₂O₃ powder prepared by pulsed electron beam evaporation // *Phys. Solid State.* 2013. T. 55, № 6. P. 1262–1271.
159. Chudinovych O. V., Bykov O. I., Samelyuk A. V. Interaction of Lanthanum, Yttrium, and Gadolinium Oxides at 1600°C // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2023. T. 62, № 1–2. P. 86–97.
160. Shevchenko A. V. et al. Interaction of samarium and gadolinium oxides with yttrium oxide // *Inorg Mater Engl Transl U. S. United States*, 1986. T. 22:5.
161. Repelin Y. et al. Vibrational Spectroscopy of the C-Form of Yttrium Sesquioxide // *J. Solid State Chem.* 1995. T. 118, № 1. P. 163–169.
162. Todorov N. D. et al. Raman spectroscopy and lattice dynamical calculations of Sc₂O₃ single crystals // *Phys. Rev. B.* 2013. T. 87, № 10. P. 104301.

163. Berman R., Klemens P. G. Thermal Conduction in Solids // *Phys. Today*. 1978. T. 31, № 4. P. 56–57.
164. Harris D. C. et al. Properties of an Infrared-Transparent MgO : Y₂O₃ Nanocomposite // *J. Am. Ceram. Soc.* / под ред. Krell A. 2013. T. 96, № 12. P. 3828–3835.
165. Maxwell J. C. A treatise on electricity and magnetism. Oxford: Clarendon Press, 1873. T. 1.
166. Budworth D. W., Pask J. A. Flow Stresses on the {100} and {110} Planes in LiF, and the Plasticity of Polycrystals // *J. Am. Ceram. Soc.* 1963. T. 46, № 11. P. 560–561.
167. Kang Z., He M., Lu G. Thermodynamic evaluation and optimization of (LiF + ReF₃) (Re = La, Nd, Gd, Yb, Y, Lu) binary systems // *Calphad*. 2023. T. 83. P. 102612.
168. Lefever R. A., Matsko J. Transparent yttrium oxide ceramics // *Mater. Res. Bull.* 1967. T. 2, № 9. P. 865–869.
169. Benecke M. W., Olson N. E., Pask J. A. Effect of LiF on Hot-Pressing of MgO // *J. Am. Ceram. Soc.* 1967. T. 50, № 7. P. 365–368.
170. Balabanov S. S. et al. Densification Peculiarities of Transparent MgAl₂O₄ Ceramics—Effect of LiF Sintering Additive // *Inorg. Mater.* 2018. T. 54, № 10. P. 1045–1050.
171. Fedorov P. P., Il'in N. V. Yttrium carbonate thermolysis // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. T. 57, № 2. P. 237–241.
172. Yamamoto O. et al. Thermal decomposition and electrical conductivity of M(OH)₃ and MOOH (M=Y, lanthanide) // *Solid State Ion.* 1985. T. 17, № 2. P. 107–114.
173. Ando K. et al. Oxygen Self-Diffusion in Single-Crystal Y₂O₃ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. T. 66, № 12.
174. Yu P. et al. Oxygen vacancies dependent phase transition of Y₂O₃ films // *Appl. Surf. Sci.* 2017. T. 410. P. 470–478.

175. Gild J. et al. Temperature dependence of carbon contamination in spark plasma sintered Y_2O_3 // J. Eur. Ceram. Soc. 2024. T. 44, № 6. P. 4255–4259.

176. Hammoud H. et al. Mechanism of Carbon Contamination in Transparent $MgAl_2O_4$ and $Y_3Al_5O_{12}$ Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering // Ceramics. 2019. T. 2, № 4. P. 612–619.

Приложение 1

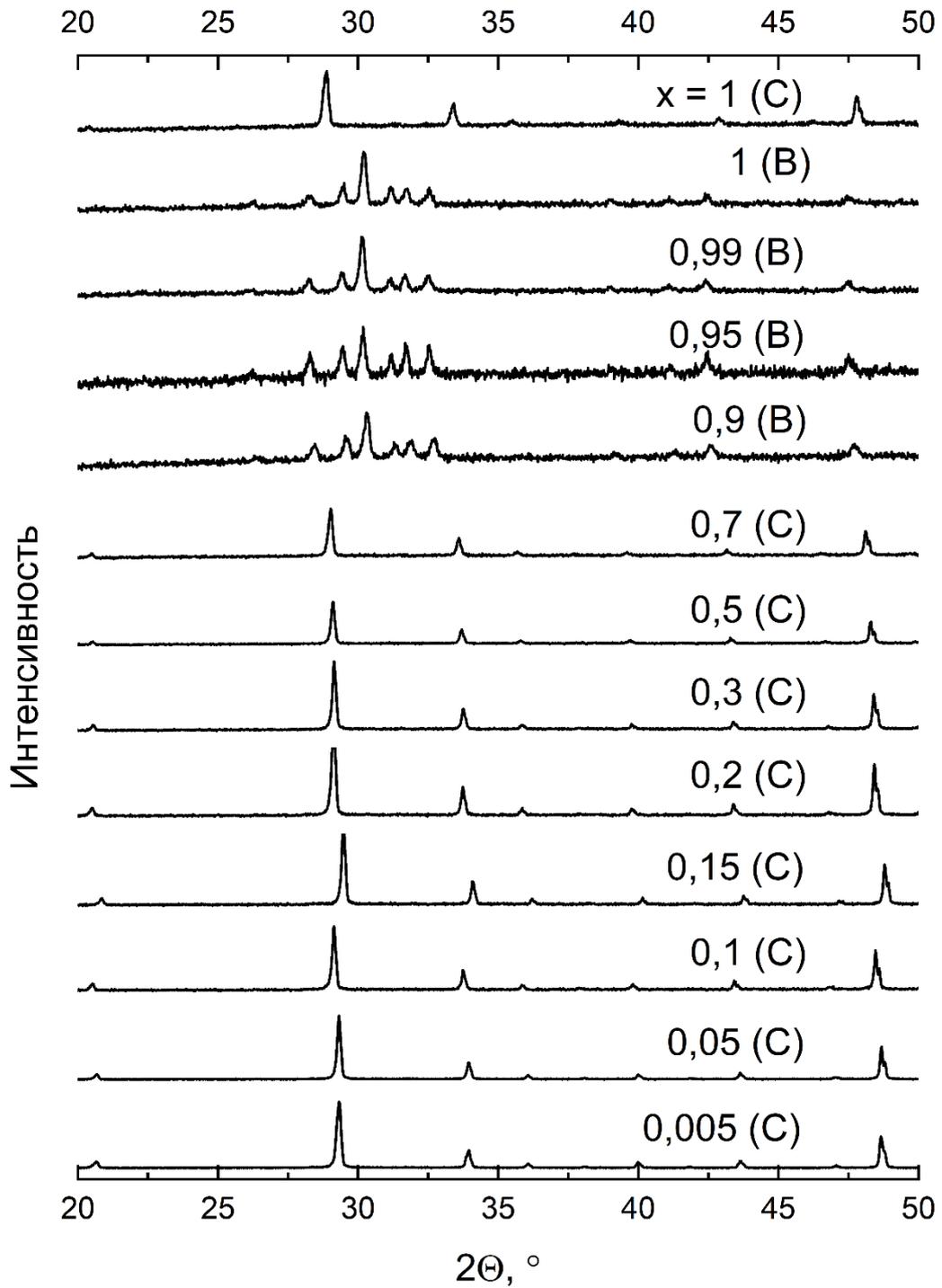


Рисунок 1 – Рентгенограммы керамик $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$, (C) – кубическая сингония, (B) – моноклинная сингония

Приложение 2

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Редакция журнала "Неорганические материалы"

119071 Москва, Ленинский проспект, 31

Тел.: +7(495) 775-65-85 доб. 381

e-mail: neorganmat@igic.ras.ru

16.09.2025 г.

СПРАВКА

Дана авторам статьи Т.О. Евстропову, С.С. Балабанову, Д.А. Пермину, С.В. Филофееву, Д.Ю. Косьянову, С.В. Курашкину, А.А. Сорокину, А.С. Прадеду, П.А. Попову в том, что их статья " Применение метода пиролиза аэрозоля для синтеза порошков и получения прозрачной керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ " получила положительный отзыв и принята в печать.

Публикация статьи планируется в номерах первого полугодия 2026 г.

Зав. редакцией

