

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
металлургии и материаловедения им. А.А Байкова Российской Академии Наук

На правах рукописи



КОЛОМИЕЦ Тимофей Юрьевич

**Прозрачная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната состава  
(Y,Nd)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и (Y,Nd)<sub>3</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, полученная карбонатным методом.**

Специальность 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

академик РАН,  
доктор химических наук, профессор  
Солнцев Константин Александрович

Научный консультант:

кандидат технических наук

Тельнова Галина Борисовна

Москва 2023

## Содержание

Введение.....	4
Глава 1 Литературный обзор.....	11
1.1 Принцип работы твердотельного лазера.....	11
1.2 Прозрачная керамика.....	13
1.2.1 Фундаментальные условия прозрачности материала.....	14
1.2.2 История создания прозрачных керамических материалов...20	
1.2.3 Получение прозрачной керамики.....	22
1.2.3.1 Синтез порошка.....	24
1.2.3.2 Зародышеобразование.....	25
1.2.3.3 Промывка и сушка.....	30
1.2.3.4 Формование порошков.....	32
1.2.3.5 Механизмы спекания.....	35
1.2.3.6 Стадии спекания.....	37
1.2.3.7 Влияние атмосферы спекания на усадку.....	39
1.2.3.8 Спекание под давлением.....	41
1.2.3.9 Микроволновое спекание.....	42
1.3 Иттрий-алюминиевый гранат.....	42
1.3.1 Кристаллическая структура ИАГ и фазовая диаграмма системы $Y_2O_3-Al_2O_3$ .....	43
1.3.2 Физические свойства ИАГ.....	47
1.4 Получение порошков ИАГ.....	49
1.4.1 Твердофазный синтез.....	49
1.4.2 Метод совместного осаждения.....	51
1.4.3 Золь-гель метод.....	55
1.4.4 Прочие методы.....	58
Выводы по литературному обзору.....	59
Глава 2 Исходные материалы, методика эксперимента и методы исследования...61	
2.1 Исходные материалы.....	61
2.2 Методика эксперимента.....	62

2.3 Методы исследований.....	69
2.3.1 Рентгенофазовый анализ.....	69
2.3.2 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии.....	70
2.3.3 Петрографический анализ и определение микроструктуры.....	71
2.3.4 Исследование удельной поверхности.....	73
2.3.5 Исследование плотности керамических образцов.....	74
2.3.6 Электронная микроскопия.....	75
2.3.7 Электроакустическая спектроскопия.....	76
2.3.8 Измерение светопропускания.....	77
2.3.9 Определение предела прочности при изгибе и трещиностойкости..	78
2.3.10 Определение термостойкости.....	79
Выводы по Главе 2.....	81
Глава 3 Экспериментальная часть.....	82
3.1 Оптически прозрачная керамика на основе ИАГ:Nd <sup>3+</sup> .....	82
3.1.1 Влияние параметров синтеза на формирование монодисперсных наноразмерных карбонатных прекурсоров ИАГ:Nd <sup>3+</sup> .....	82
3.1.2 Фазовые превращения в процессе термического разложения синтезированных карбонатных прекурсоров ИАГ:Nd <sup>3+</sup> .....	99
3.1.2 Влияние режимов формования и спекания синтезированных порошков ИАГ:Nd <sup>3+</sup> на микроструктуру, механические и оптические свойства прозрачной керамики.....	115
3.2 Оптически прозрачная керамика на основе ИСАГ:Nd <sup>3+</sup> .....	131
Выводы.....	142
Список литературы.....	145
Приложения.....	161

## ВВЕДЕНИЕ

После создания в 1960 году Теодором Майманом [1] лазера, работающего на рубине, твердотельные лазеры получили широкое распространение в науке и технике. На сегодняшний день в связи с дешевизной, легкостью манипулирования излучением, простотой накачки, чрезвычайно низкими потерями излучения на начальной стадии (в несколько раз меньше, чем у  $\text{CO}_2$  лазера), простотой обслуживания, компактными размерами и удобством транспортировки, такие лазеры широко востребованы в металлургии, химической промышленности, медицине, космических и военных технологиях, а также во многих других областях науки и техники [2,3]. В качестве рабочего элемента твердотельных лазеров используют оптически прозрачные кристаллические или аморфные матрицы, легированные редкоземельными элементами, либо элементами группы железа, на ионах которых и происходит люминесценция и генерация лазерного излучения [2,3].

Наиболее распространенными рабочими элементами твердотельных лазеров являются монокристаллы (например иттрий-алюминиевый гранат, легированный неодимом, ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ ) и оптические стекла. Основными недостатками использования для этих задач монокристалла являются дороговизна производства, ограничение максимального размера и формы, а также трудность введения в матрицу легирующих элементов и ограничение их максимальной концентрации. Люминесцентные стекла, в свою очередь, являются существенно более дешевыми в производстве, однако их механические и термомеханические свойства такие как теплопроводность, термостойкость, прочность и твердость существенно ограничивают характеристики лазера на основе этого материала. В свою очередь поликристаллические керамические материалы при условии подходящих оптических свойств могли бы существенно удешевить стоимость, а в перспективе, с учетом отсутствия ограничения по размеру, форме, а также отсутствия ограничения концентрации легирующих элементов и великолепным

механическими и термомеханическим свойствам, существенно увеличить конечную мощность твердотельных лазеров на их основе [4].

Керамика представляет собой поликристаллическую систему, состоящую из зерен, разделенных границами зерен. Эти границы зерен оказывают существенное влияние на механические свойства материала. В результате этого у керамики по сравнению с монокристаллом из соответствующего материала наблюдаются повышенная твердость и прочность при немного меньшей теплопроводности [5].

Несмотря на то, что работы по созданию прозрачных керамических материалов велись уже достаточно давно, и на рынке присутствовали коммерческие продукты, такие как Лукалокс и Иттралокс [6–8], их свойства долгое время не позволяли создать на их основе лазер. Это объяснялось в первую очередь тем, что в технологии производства этих материалов использовались разнообразные спекающие добавки (оксид магния, оксид гафния, оксид циркония, оксид тория и пр.), которые способствовали тушению люминесценции. В 1995 году профессором Ikesue впервые была показана возможность создания твердотельного лазера с поликристаллическим керамическим рабочим элементом на основе керамики, полученной без спекающих добавок [9]. Позже, в 1998 году, компания Konoshima Chemical разработала и запатентовала технологию производства керамического материала на основе ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ , идентичного по химическому составу и оптическим свойствам монокристаллу [10,11]. Несмотря на большое число научных работ, направленных на получение лазерной керамики, технология компании Konoshima Chemical до сих пор остается единственной, позволяющей выпускать на рынок коммерческий продукт. В последние годы на основе этого материала были разработаны лазеры мощностью 100 кВт и выше в непрерывном режиме [12–14].

Одной из проблем прозрачной керамики, используемой в лазерной технике, является внесение в материал примесей на различных этапах синтеза. Наибольшее количество примесей попадает в материал в процессе помола и внесения спекающих добавок, способствующих тушению люминесценции активатора. Примеси приводят к неравномерному распределению активатора в матрице и

формированию побочных фаз с отличным коэффициентом преломления, что дополнительно негативно влияет на светопропускание керамики.

Классические методы совместного осаждения проводят с использованием помола и внесения спекающих добавок. Выявление условий осаждения иттрия, алюминия и неодима в нужном катионном соотношении, а также исследование факторов, способствующих формированию монодисперсных слабоагломерированных нанопорошков, спекающихся до прозрачности без использования помола и спекающих добавок, является комплексной задачей, решение которой позволит получить прозрачную керамику стехиометрического состава без примесных фаз. Введение в материал скандия, способного встраиваться в структуру граната как в позиции иттрия, так и в позиции алюминия, может способствовать компенсации локальной нестехиометрии. Разработка подходов, позволяющих исключить стадии, на которых вносится наибольшее количество примесей, и, соответственно, упростить технологию создания прозрачных керамических материалов, является **актуальной** задачей.

Целью работы является разработка физико-химических основ и практических приемов синтеза прозрачной керамики с высокими эксплуатационными характеристиками на основе ИАГ состава  $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$  (ИАГ:Nd<sup>3+</sup>) из карбонатных соединений без использования помола и спекающих добавок, а также исследование влияния скандия в качестве модифицирующей добавки на свойства прозрачной керамики.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- разработка методики совместного осаждения карбонатных соединений иттрия, алюминия и неодима заданных катионных составов с контролируемыми размерами и морфологией частиц в растворах ПАВ для получения прозрачной керамики ИАГ:Nd<sup>3+</sup> без использования помола и спекающих добавок;
- изучение влияния pH, состава среды осаждения и времени старения на размерные и морфологические характеристики осадков и синтезированных из них нанопорошков ИАГ:Nd<sup>3+</sup>;

- исследование особенностей фазовых превращений в процессе термического разложения синтезированных карбонатных соединений;
- исследование влияния температурно-временных режимов спекания на формирование микроструктуры, а также конечные физико-механические и оптико-спектроскопические свойства прозрачной керамики;
- исследование влияния скандия в системе  $(Y,Nd)_3ScAl_4O_{12}$  (ИСАГ:Nd<sup>3+</sup>) на основные закономерности формирования карбонатных порошков и свойства керамического прозрачного материала.

### Научная новизна:

1. Установлены условия совместного осаждения карбонатных осадков в растворе поливинилпирролидона с различной молекулярной массой, ведущие к формированию монофазных порошков с контролируемыми устойчивыми размерами частиц, из которых без помола и внесения спекающих добавок синтезирована высоко прозрачная керамика (светопропускание до 79 %) ИАГ:Nd<sup>3+</sup> с повышенными механическими свойствами (предел прочности при изгибе до 350 МПа,  $K_{IC}$  – до 2,5 МПа•м<sup>1/2</sup>)

2. Методом высокотемпературного РФА установлена последовательность фазовых превращений при термическом разложении слабо закристаллизованного карбонатного осадка. Показано, что процесс разложения протекает в несколько этапов с образованием глинозема  $k-Al_2O_3$  орторомбической симметрии, а в температурной области 850-950 °С формируется метастабильный нестехиометрический алюминат  $(Y,Nd)_{1-x}Al_{1+x}O_3$  с гранатоподобной структурой, при взаимодействии которого с  $k-Al_2O_3$  при температуре 1000-1150 °С образуется ИАГ:Nd<sup>3+</sup>

3. Методом высокотемпературного РФА установлено, что в результате введения в систему скандия, в интервале температур 850-1000 °С образуется метастабильный нестехиометрический кубический алюминат  $(Y,Nd)_{1+x}Sc_yAl_{(1-x-y)}O_3$  с гранатоподобной структурой, который при температуре 1100–1150 °С взаимодействует с  $k-Al_2O_3$  с образованием ИСАГ:Nd<sup>3+</sup>. Получена высоко

прозрачная (светопропускание 78 %) высокопрочная (предел прочности при изгибе до 370 МПа,  $K_{1C}$  до 3,1 МПа•м<sup>1/2</sup>) керамика состава Nd<sub>0,03</sub>Y<sub>2,97</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Экспериментальное значение коэффициента теплового линейного расширения для прозрачного керамического материала ИСАГ:Nd<sup>3+</sup>, рассчитанного в интервале температур 200-1000 °С, составляет 8,5•10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>.

Практическая значимость представленной работы определяется разработанным методом создания оптически-прозрачных керамических материалов на основе ИАГ состава (Y,Nd)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и (Y,Nd)<sub>3</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> с высокими оптическими, механическими и термомеханическими свойствами для применения в качестве активной среды твердотельных лазеров либо высокотемпературных оптических окон.

На основе проведенных исследований подана заявка на патент, а также подготовлен эскиз технологического регламента синтеза прозрачных керамических материалов.

Практическая значимость подтверждена актом внедрения ООО «Аврора Бореалис».

Апробация работы. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, поддержана Программами фундаментальных исследований Президиума РАН № 35, I.20.П и I.14.П, программами фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН и грантами РФФИ 13-08-00459 и 16-08-00902.

Основные результаты диссертационного исследования представлены на следующих Российских и международных научных мероприятиях: XI Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии» (10-14 октября 2011 г. Санкт-Петербург, Россия), «VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов» (15-18 ноября 2011г., Москва), III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Москва, 29 мая–1 июня 2012), 15-th International meeting Order,



Disorder and Properties of Oxides (7-12 of September 2012 Rostov-on-Don – Loo, Russia), IV Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 01-05 октября 2012 г.), Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (г. Москва 3–5 июня 2013 года.), International Conference Functional Materials-2013 (September 29 – October 5, 2013 Ukraine, Crimea, Yalta, Haspra), 9-th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (Daejeon, Korea. Dec. 2-6, 2013), Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием "Инновации в материаловедении" (Москва, 1-4 июня 2015 г.), Восемнадцатый междисциплинарный, международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-18)" (5-10 сентября 2015г. г. Ростов-на-Дону – п. Южный), XIII Russian-Chinese Symposium «Advanced Materials and Processes» (Kazan, Russia, 21-25 September 2015), XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) (Москва, 13–16 октября 2015 года), Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 21–24 ноября 2017 г.), XIV Китайско-Российский Симпозиум «Новые материалы и технологии» (г. Санья, о. Хайнань, Китай, 28 ноября - 01 декабря 2017 г.), 20th International Conference «Methods & Technologies» (26-30 June 2018, Elenite Holiday Village, Bulgaria), VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (1-5 октября 2018 года, г. Суздаль), Четвертый междисциплинарный научный Форум с международным участием "Новые материалы и технологии" (27–30 ноября 2018, г. Москва), XIX Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и Прикладные Научные Исследования: Актуальные Вопросы, Достижения и Инновации» (15 января 2019 г, г. Пенза), XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 10-13 ноября 2020 г.),

Российско-Молдавская Конференция молодых ученых «Молодая наука» (Республика Молдова 30.09-01.10 2020, Кишинев).

Научные и технологические решения были опробованы автором на предприятии ООО «Аврора Бореалис».

По материалам диссертационного исследования опубликованы 4 научные статьи в журналах из перечня ВАК, 20 тезисов докладов и подана заявка на патент РФ.

Работы автора неоднократно отмечались дипломами за победу в конкурсах научно-исследовательских работ.

В диссертации представлены результаты работ, выполненных лично автором и в научном коллективе ИМЕТ РАН. Личный вклад автора в настоящую работу заключается в постановке цели и задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Вклад автора в постановку задач исследований и интерпретацию результатов, выполненных в соавторстве, является определяющим.

В основе методологии диссертационной работы лежит положение о возможности создания оптически прозрачных керамических материалов без использования помола и внесения спекающих добавок.

#### Положения, выносимые на защиту:

- синтез прозрачных керамических материалов происходит в отсутствие помола порошков и без использования спекающих добавок;
- удельная поверхность карбонатных прекурсоров определяется концентрацией и молекулярной массой поливинилпироллидона;
- формирование ИАГ:Nd<sup>3+</sup> происходит через образование глинозема  $k\text{-Al}_2\text{O}_3$  орторомбической симметрии и метастабильного нестехиометрического алюмината  $(\text{Y,Nd})_{1-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_3$  с гранатоподобной структурой;
- влияние модифицирующей добавки скандия в ИСАГ:Nd<sup>3+</sup> проявляется в виде улучшения оптико-спектроскопических и физико-механических свойств.

# ГЛАВА 1

## ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Принцип работы твердотельного лазера

"Лазер" (в английском языке «laser») является аббревиатурой Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation, что означает усиление света с помощью вынужденного излучения. Лазер представляет собой устройство, которое производит интенсивный луч с малой угловой расходимостью. Лазерное излучение является когерентным и происходит на четко определенной длине волны [15].

Лазер состоит из трех компонентов, как показано на рисунке 1.1:

1. Активная лазерная среда
2. Источник накачки для получения энергии для лазерной среды
3. Оптический резонатор, состоящий из отражателей, выступающий в качестве механизма обратной связи для усиления света (отсутствует для применения в качестве оптического усилителя)



*Рисунок 1.1 Компоненты лазера*

Принцип работы лазера основан на предсказанном Альбертом Эйнштейном явлении вынужденного излучения, основанном на том, что переход электрона в

атоме с верхнего уровня на нижний может быть обусловлен влиянием внешнего электромагнитного поля с частотой, равной собственной частоте перехода. С точки зрения квантовой теории, в результате взаимодействия возбужденного атома с проходящим фотоном с частотой равной частоте перехода, появляются два совершенно одинаковых фотона, таким образом атом излучает электромагнитную волну с частотой, фазой, поляризацией и направлением распространения точно такими же, как и у волны, прошедшей через среду. Таким образом, в результате вынужденного испускания фотонов амплитуда волны, распространяющейся в среде, возрастает. Как видно, для работы лазера необходимо обеспечивать постоянное нахождение электронов атомов активной среды на более высоких возбужденных уровнях, так называемую инверсию населенности электронов. Это достигается с помощью накачки – постоянного облучения активной среды внешним источником электромагнитных волн [16]. Различают лазеры с оптической накачкой, работающие по двум схемам: трехуровневой и четырехуровневой. ИАГ:Nd<sup>3+</sup> лазер работает по четырехуровневой схеме, имеющей ряд преимуществ. Упрощённая диаграмма энергетических электронных уровней Nd<sup>3+</sup> в ИАГ представлена на рисунке 1.2 [17].

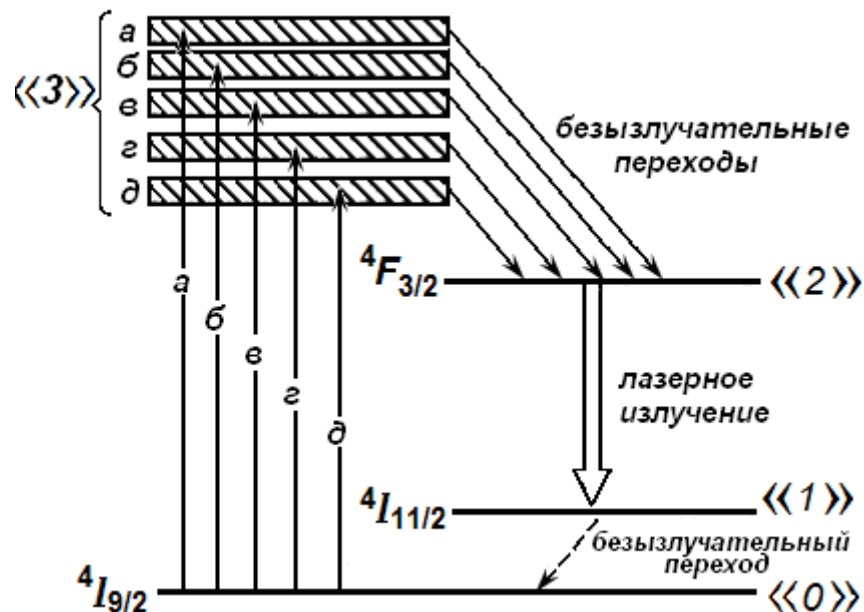


Рисунок 1.2 Схема электронных уровней Nd<sup>3+</sup>

Нижний лазерный уровень «1»  ${}^4I_{11/2}$  наиболее интенсивного квантового перехода  $\text{Nd}^{3+}$  с длиной волны  $\lambda=1,06$  мкм (лазерный переход «2»  $\rightarrow$  «1» на схеме) располагается примерно на 0,25 эВ выше основного энергетического состояния «0»  $- {}^4I_{9/2}$ , и в нормальных условиях практически не заселён (0,01% от населённости основного состояния), что и определяет низкий порог генерации этого лазера. Долгоживущий уровень  ${}^4F_{3/2}$ , время жизни которого составляет 0,2 мс, является верхним лазерным уровнем «2». Группы уровней (энергетические «зоны») «3a» - «3d» играют роль вспомогательного электронного уровня «3». Оптическая накачка осуществляется по каналу «0»  $\rightarrow$  «3», полосы поглощения имеют длины волн вблизи 0,52; 0,58; 0,75; 0,81 и 0,89 мкм. Из состояний «3a» - «3d» происходит быстрая релаксация в верхнее лазерное состояние «2». Стоит отметить, что эта релаксация происходит в результате безызлучательных переходов, то есть не в результате излучения атомами фотонов, а в результате их взаимодействия с кристаллической решеткой. После вынужденного лазерного перехода «2»  $\rightarrow$  «1» происходит еще одна безызлучательная релаксация электронов в основное энергетическое состояние «0» [17].

## 1.2 Прозрачная керамика

Точное определение термина «прозрачная» керамика отсутствует. Современными исследователями принято считать прозрачным материал, обладающий достаточной прозрачностью, чтобы через пластинку толщиной в 1 мм, лежащую на листе бумаги с текстом, можно было прочесть текст, что соответствует светопропусканию более 40%. Если же текст не читается, а объекты сквозь материал не видны четко и наблюдается только рассеянный свет, то такой материал принято называть просвечивающим или матовым.

Прозрачная поликристаллическая керамика сочетает в себе хорошие оптические свойства, лучшие по сравнению с монокристаллами механические

свойства наряду с более низкими затратами на производство керамического материала. Они появились в 1960-х годах [7], и с тех пор ведутся обширные исследования, направленные на улучшения их термомеханических и оптико-спектроскопических свойств. В настоящее время прозрачные керамические материалы активно используются в качестве рабочих матриц твердотельных лазеров, инфракрасных окон, колб для ламп и прозрачной брони. Однако условия производства необходимые для прозрачности поликристаллического материала весьма сложны и комплексны, необходимо учитывать множество различных параметров, чтобы максимизировать оптическую прозрачность. Для понимания проблемы создания высокопрозрачной керамики необходимо понимание основных физических явлений, влияющих на светопропускание материала.

### 1.2.1 Фундаментальные условия прозрачности материала

Видимый свет (длины волны в диапазоне приблизительно от 400 до 800 нм) это лишь небольшая часть спектра электромагнитных волн. Каждая электромагнитная волна, проходящая через твердое тело, претерпевает различные эффекты. Волна может отражаться от границы твердого тела, поглощаться, рассеиваться или же проходить сквозь твердое тело в различных пропорциях. Уравнение 1.1 описывает комплекс этих явлений, где  $T$ ,  $A$ ,  $R$  и  $S$  — это, соответственно, интенсивность прошедшего, поглощенного, отраженного и рассеянного света, нормированная на интенсивность падающего света ( $I_0$ ) [15,16].

$$1 = T + A + R + S \quad (1.1)$$

Таким образом чтобы улучшить светопропускание керамического материала, необходимо свести к минимуму другие явления, происходящие с электромагнитной волной в процессе прохождения ей сквозь керамический материал.

*Отражение.*

Каждый материал характеризуется показателем преломления  $n$ , который описывает соотношение между скоростью света в вакууме  $c$  и скоростью света в материале  $V$  [15,16]:

$$n = \frac{c}{V} \quad (1.2)$$

При прохождении границы раздела двух сред с различными показателями преломления, на границе раздела происходит частичное отражение света. Коэффициент отражения  $R$  представляет собой часть интенсивности падающего света, которая была отражена от границы раздела. Если рассмотреть случай, когда световая волна, распространяется в воздухе ( $n_0=1$ ) и падает перпендикулярно плоской поверхности среды с показателем преломления  $n$ , то в таком случае коэффициент отражения определяется следующим выражением:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (1.3)$$

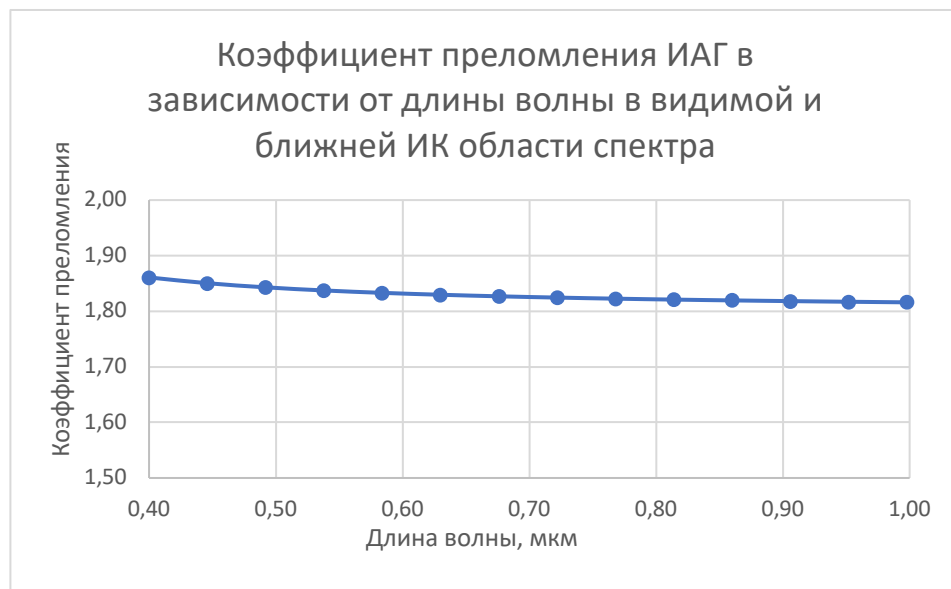
Учитывая потери на отражение на двух поверхностях исследуемого образца при нормальном падении [18,19], получаем полный коэффициент отражения  $R_s$ :

$$R_s = \frac{2R}{1+R} \quad (1.4)$$

Этот коэффициент уникален для каждого материала и позволяет рассчитать максимально возможное светопропускание ( $T_{max}$ ) материала без учета вклада поглощения или рассеяния:

$$T_{max} = 1 - R_s = \frac{2n}{(n^2+1)} \quad (1.5)$$

Показатель преломления материала зависит от длины волны, как и максимальное значение светопропускания. Следовательно, для оптических приложений предпочтительны материалы с почти постоянным показателем преломления в желаемой области длин волн. Так, например, у исследуемого в данной диссертации иттрий-алюминиевого граната коэффициент преломления слабо зависит от длины волны [20] (Рисунок 1.3).



*Рисунок 1.3 Коэффициент преломления ИАГ в зависимости от длины волны в видимой и ближней ИК области спектра*

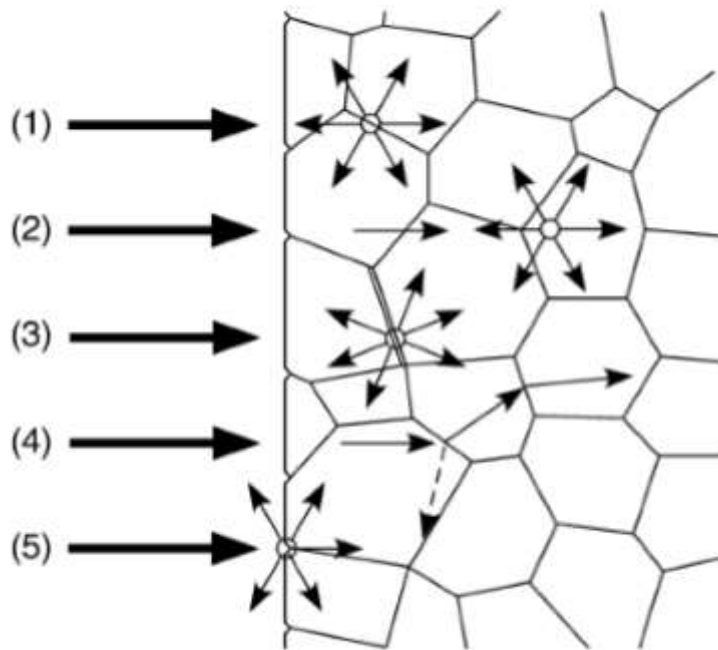
#### *Поглощение.*

Когда электромагнитная волна распространяется через реальный материал, материал может поглотить часть энергии волны [19,21,22]. Поглощение могут вызывать различные источники, но даже объемные доли дефектов  $10^{-6}$  [8] могут привести к непрозрачности материала. Межузельные дефекты и вакансии могут захватывать электроны или дырки, что ведет к поглощению электромагнитного излучения на коротких длинах волн ( $\lambda < 400$  нм) [23]. Примеси действуют как центры поглощения, поэтому при синтезе керамики необходимо использовать исходные компоненты высокой чистоты, избегать загрязнения порошков в результате технологических процессов, таких как помолы, а также минимизировать использование спекающих добавок. Используя для характеристики поглощения коэффициент поглощения  $\alpha$ , а также с учетом описанного выше явления отражения, светопропускание ( $T$ ) можно записать следующим образом:

$$T = (1 - R_s)e^{-\alpha h}, \quad (1.5)$$

где  $R_s$  – полный коэффициент отражения,  $\alpha$  – коэффициент поглощения, а  $h$  – толщина образца [15,16].





*Рисунок 1.4 Типичные источники рассеяния в поликристаллическом керамическом материале*

### *Рассеяние*

Рассеяние света — это отклонение световых лучей от прямого направления распространения. Обычно [24] для керамических материалов имеют место типичные центры рассеяния (Рисунок 1.4), такие как:

- (1) границы зерен
- (2) поры
- (3) границы между фазами с различным показателем преломления
- (4) фазы, характеризующиеся двойным лучепреломлением
- (5) неровности поверхности

Неровность поверхности можно уменьшить зеркальной полировкой, однако реальная керамика неизбежно имеет определенное значение шероховатости, как и любой реальный материал. Примеси или побочные фазы рассеивают свет и, как следствие, снижают светопропускание. Кроме того, поры с показателем преломления, отличным от показателя преломления керамического материала, также рассеивают свет, так что высокая прозрачность может быть достигнута

только для монофазной керамики с плотностью близкой к теоретической. Границы зерен имеют влияние в случае двулучепреломляющих материалов с анизотропным показателем преломления, однако в случае керамики с кубической структурой, такой как ИАГ, эта составляющая рассеяния незначительна, и ей можно пренебречь.

Объединив все источники рассеяния в единый коэффициент рассеяния  $\beta$ , итоговое уравнение для светопропускания ( $T$ ) становится [25]:

$$T = (1 - R_s)e^{-(\alpha+\beta)h} \quad (1.6)$$

Если рассматривать керамику, изготовленную из порошков высокой чистоты, с тщательно отполированной поверхностью и имеющую изотропную структуру без побочных фаз, то именно пористость будет вносить основной вклад в рассеяние света. Наибольший вклад в рассеяние вносят поры с размером близким к длине волны проходящего света. Показатель преломления пор, если они заполнены воздухом можно принять  $n=1$ , что сильно отличается от показателя преломления основного керамического материала. Рассматривая сферические поры с однородным радиусом, вклад пористости в коэффициент рассеяния  $\gamma_p$  можно оценить, как функцию объемной доли пор  $p$ , среднего радиуса поры  $r_p$  и сечения рассеяния одной сферической поры  $C$  [18,26,27]:

$$\gamma_p = C \frac{p}{\frac{4}{3}\pi r_p^3} \quad (1.7)$$

Нахождение параметра  $C$  это классическая задача электродинамики, решенная в 1908 году Густавом Ми для сферической частицы произвольного размера, так называемое рассеяние Ми [28]. Коэффициент  $C$  зависит от радиуса поры, и минимум пропускания наблюдается, когда размер поры близок к длине волны падающего света. На Рисунке 1.5 показано рассчитанное пропускание через поликристаллическую керамику ИАГ в зависимости от размера пор [26]. Также стоит отметить влияние объемной доли пористости. Например, светопропускание керамики уменьшается на 30% при увеличении объемной доли пористости с 0,01% до 0,05%. При достижении объемной доли пор 3%, светопропускание керамики

падает до 0,01% от светопропускания керамики с теоретической плотностью (Рисунок 1.6) [29].

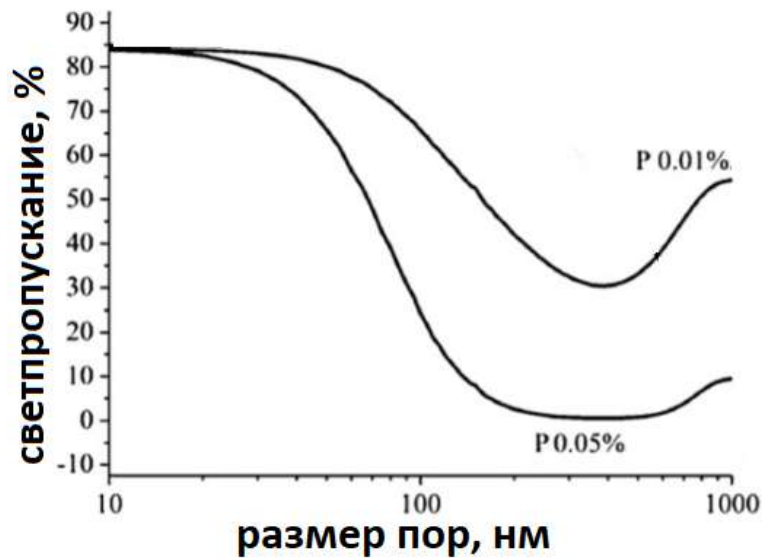


Рисунок 1.5 Рассчитанное светопропускание поликристаллической ИАГ керамики в зависимости от диаметра пор при объемной доле пор 0,01% и 0,05% для длины волны  $\lambda = 600$  нм [26].

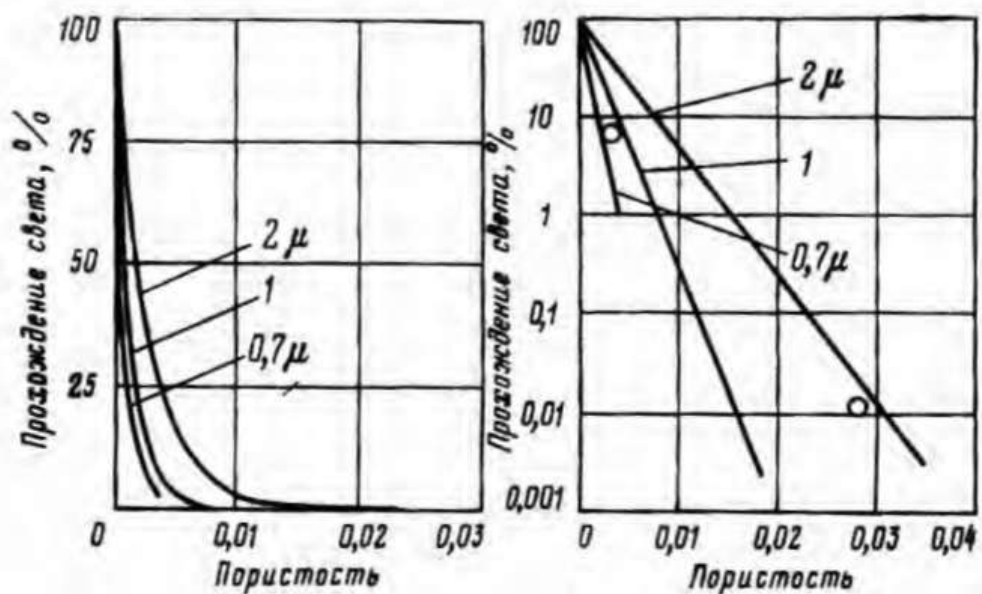


Рисунок 1.6 Светопропускание поликристаллической керамики на основе  $Al_2O_3$  в зависимости от пористости (эквивалентная толщина образца 0,5 мм) [29]

### 1.2.2 История создания прозрачных керамических материалов

В компании General Electric [7] в 1962 году впервые продемонстрировали, что поликристаллические материалы, даже имеющие двойное лучепреломление, могут иметь существенное пропускание света в видимой области спектра за счет устранения всей пористости в процессе спекания. Сообщалось о прозрачной керамике, в которой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированный  $\text{MgO}$ , был спечен до теоретической плотности и характеризовался светопропусканием 40-50% в диапазоне длин волн 400-600 нм. Однако известно, что оптическое пропускание некубических, двулучепреломляющих поликристаллических материалов ограничено преломлением на границах зерен и является основной причиной их полупрозрачности, даже в случае спекания до теоретической плотности. Таким образом, исследования прозрачных поликристаллических материалов сосредоточились на спекании керамики с кубической кристаллической решеткой.

В 1966 году [8] в General Electric запатентовали процесс спекания керамики состава 90%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 10%  $\text{ThO}_2$ , которая имела более 70% светопропускания в видимой области спектра. Этот материал, получивший название Иттралокс, был предложен для использования в колбах для ламп, высокотемпературных окнах и высокотемпературных линзах, но коммерческое использование было ограничено, поскольку для этой керамики требовались температуры спекания 2000-2200 °С. Этот материал представлял собой значительный технологический прорыв, поскольку спеченный поликристаллический материал впервые имел светопропускание более 70%. Одновременно [30] появились первые сообщения о горячем прессовании  $\text{MgO}$  при температурах от 775 °С до 975 °С и отжиге до прозрачности при 1300 °С. Это продемонстрировало принципиальную возможность производства прозрачной керамики при значительно более низких температурах, чем Иттралокс. После 1970 года было выдано множество патентов на спекание и горячее прессование  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  до 70-80% светопропускания, и интерес к этим и другим материалам, таким как ALON, PLZT,

BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnS, ZnSe привел в дальнейшем к их успешному коммерческому применению в таких изделиях, как высокотемпературные колбы для ламп, прозрачные окна, купола и линзы.

В 1973 г. впервые было продемонстрировано [31] лазерное усиление в поликристаллической керамике. Спектры оптического поглощения и время жизни флуоресценции керамики Иттралокс, легированного Nd (NDY), состава 1% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 89% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% ThO<sub>2</sub> с объемной долей пор менее 10<sup>-6</sup>, показывали результаты, подтверждающие принципиальную возможность использования керамики NDY в качестве лазерной активной среды, что стало важным доказательством правильности концепции использования поликристаллических материалов для твердотельных лазеров. Однако эти материалы в дальнейшем не получили широкого распространения из-за их низкой эффективности.

В 1984 [32] была представлена первая просвечивающая керамика на основе ИАГ, спеченная из порошков, полученных смешением исходных оксидов (твердофазная реакция), либо полученных совместным осаждением исходных компонентов с использованием SiO<sub>2</sub> и MgO в качестве спекающих добавок. В 1995 году Ikessue и др. [9] сообщили об использовании спекающей добавки SiO<sub>2</sub> для получения легированной 0,9 ат.% Nd<sup>3+</sup> керамики на основе ИАГ с прозрачностью достаточной для достижения лазерной дифференциальной эффективности, аналогичной монокристаллам, выращенным методом Чохральского. В то же время Yagi [10,11] из Konoshima Chemical Inc. и его коллеги из Института Лазерных Наук (Токио, Япония) [33] разработали высококачественные лазерные материалы на основе ИАГ. В последнее время появилось много сообщений о спекании систем на основе ИАГ до прозрачности, однако технология Konoshima Chemical до сих пор является единственной коммерчески успешной внедренной технологией производства лазерной керамики на основе ИАГ.

Уже в XXI веке [34] впервые был получен полностью спеченный поликристаллический Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со светопропусканием более 70% на длине волны 645 нм. Это достигалось уменьшением среднего размера зерна до 600 нм, что было сопоставимо с оптическими длинами волн (400-600 нм). Было показано [18], что

при таком размере зерен принципы геометрической оптики нарушаются, и на границах зерен происходит только рассеяние Рэлея-Ганца-Дебая, смягчая эффекты двойного лучепреломления. Впервые получена поликристаллическая керамика с прозрачностью близкой к прозрачности монокристалла и с некубической кристаллической структурой. В таблице 1.1 перечислены некоторые другие виды керамики, используемые для в различных областях оптической техники, и их соответствующие теоретические значения светопропускания, которые зависят от их показателей преломления (см. уравнение 1.5), при длине волны 1064 нм [35].

Таблица 1.1 – Физические и оптические свойства некоторых поликристаллических материалов по данным [35]

Свойство	$Y_3Al_5O_{12}$	$MgAl_2O_4$	$Al_2O_3$	ALON
Теоретическое светопропускание на длине волны 1064 нм, %	83,8	86,5	85,4	84,9
Коэффициент преломления на длине волны 1064 нм	1,82	1,72	1,76	1,78
Диапазон светопропускания, мкм	0,2-5	0,2-6,5	0,2-6	0,25-6
Теплопроводность, Вт/м•К	12,9	14,6	24	12,6
Коэффициент термического расширения ( $10^{-6}/K$ )	7,8	8,0	8,1	7,8
Применение	лазер	броня	лампы	броня

### 1.2.3 Получение прозрачной керамики

Условно получение современной функциональной керамики можно разделить на три этапа (Рисунок 1.7) [36,37]:

*Синтез порошка:* порошок-прекурсор может быть синтезирован путем измельчения природных минералов в шаровой мельнице до получения частиц микронного размера. Также прекурсор для прозрачной керамики можно приготовить разнообразными химическими методами, которые позволяют получить порошок высокой чистоты, с контролируемыми размерными характеристиками и высокой реакционной способностью.

*Формование порошка:* порошок уплотняется мокрым или сухим способом до желаемой формы и для получения достаточно высоких прочностных характеристик в сыром виде, необходимых для дальнейшей обработки изделия.

*Уплотнение (спекание):* спекание — это процесс, при котором компактный порошок превращается в плотное изделие при повышенных температурах и/или высоком давлении. В процессе спекания формируется структура поликристаллического материала, а также зачастую меняются его физико-химические свойства.

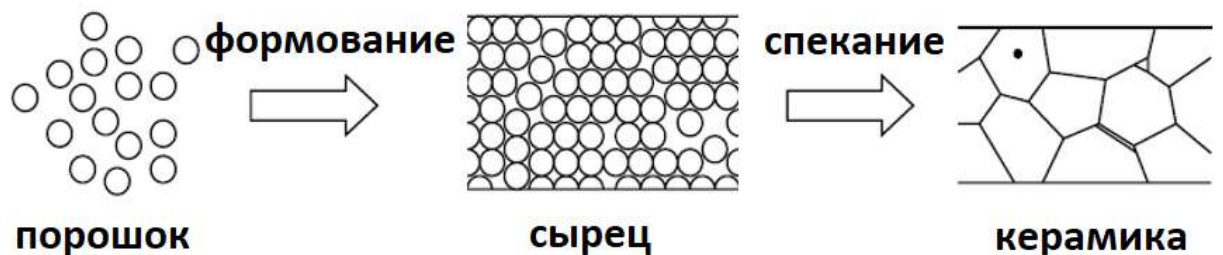


Рисунок 1.7 Схема получения керамического материала

Более подробно о современных методиках, используемых для получения порошков ИАГ будет рассказано в Параграфе 1.4. Здесь же мы рассмотрим основные физико-химические процессы, протекающие в процессе синтеза керамики, а также проблемы, которые необходимо решить на каждом технологическом этапе для получения прозрачного керамического материала.

### 1.2.3.1 Синтез порошка

Традиционные методы синтеза порошков для керамических материалов используют сырье природного происхождения. Эти материалы требуют дробления и измельчения для получения частиц желаемого размера и гранулометрического состава для большинства технологий керамики. Однако такие порошки имеют низкую чистоту, большой размер частиц, широкое распределение частиц по размеру, высокую склонность к агломерации, что приводит к плохому смешиванию, низкой и неравномерной плотности сырца и требует высокой температуры спекания для достижения теоретической плотности. В некоторых случаях температура спекания может быть близкой к температуре плавления материала и приводит к неконтролируемому росту зерна. Аномальный рост зерна является одним из основных препятствий для изготовления функциональной керамики. Как следствие, быстрое перемещение границы зерен часто приводит к захвату пор внутри зерна. Изолированные внутри зерна поры гораздо труднее удаляются из материала. Поры, которые расположены вдоль границ зерен, имеют различные пути для диффузии, которые недоступны для внутрикристаллических пор.

Для изготовления прозрачной керамики считаются оптимальными следующие характеристики исходного порошка [38]:

- Субмикронный размер частиц ( $< 500$  нм)
- Контролируемое распределение частиц по размерам
- Однородная равноосная структура (изометрические формы выделения)
- Минимальная степень агломерации ( $< 3$  мкм)
- Высокая степень химической чистоты
- Контролируемая однородность фазового и химического состава
- Максимальная объемная плотность частиц, т.е. частицы с теоретической плотностью спекаемого материала
- Минимальная потеря массы при нагревании



- Контролируемые химические реакции на поверхности

Очевидно, что измельчение сырья природного происхождения не позволяет получать порошки с нужными характеристиками, так что для получения порошков с нужными свойствами были разработаны различные химические методы. В представленной работе для синтеза порошков был использован метод совместного осаждения из растворов. В отличие от традиционного метода получения порошка, осаждение из раствора позволяет получить порошок с низким содержанием примесей, однородным химическим составом и нано- или субмикронным размером частиц. Рассмотрим подробнее физико-химические процессы, протекающие в процессе осаждения частиц из растворов.

#### 1.2.3.2 Зародышеобразование

Процессы, протекающие при осаждении частиц из растворов тесно связаны с процессами нуклеации. Первые исследования по приготовлению однородных монодисперсных коллоидных частиц относятся к 1940-м годам. ЛаМер и его коллеги первыми исследовали процессы нуклеации в различных масляных аэрозолях и гидрозольях серы и предложили концепцию «взрывного зародышеобразования» [39]. В процессе интенсивного зародышеобразования одновременно образуется множество зародышей, а затем эти зародыши продолжают расти без дополнительного зародышеобразования. Поскольку все частицы зарождаются почти одновременно, эволюция их роста практически не отличается. В этом суть процесса «взрывного зародышеобразования», который позволяет управлять распределением по размерам ансамбля частиц в системе в процессе их роста. В противном случае, если бы процесс зародышеобразования происходил на протяжении всего процесса синтеза частиц, эволюция их роста

сильно отличалась бы от частицы к частице, и, следовательно, контроль распределения по размерам и морфологии частиц был бы весьма затруднителен.

Принцип «взрывного зародышеобразования» был успешно применен как важная концепция при синтезе моодисперсных наночастиц. Хорошо известно, что для получения наночастиц с высокой однородностью необходимо вызвать единичное зародышеобразование и предотвратить дополнительное зародышеобразование во время последующего процесса роста частиц. В литературе этот метод часто называют «разделением зародышеобразования и роста частиц» [39,40]. ЛаМер и его коллеги первыми использовали процесс гомогенного зародышеобразования для разделения зародышеобразования и роста частиц.

В процессе гомогенного зародышеобразования зародыши появляются в гомогенном растворе без каких-либо источников гетерогенного зародышеобразования (например, частиц пыли или пузырьков воздуха). При такой нуклеации существует высокий энергетический барьер для зародышеобразования, потому что система самопроизвольно переходит из гомогенной в гетерогенную. Диаграмма ЛаМера, приведенная на Рисунке 1.8, наглядно показывает, как работает энергетический барьер в процессе «взрывного зародышеобразования» [41].

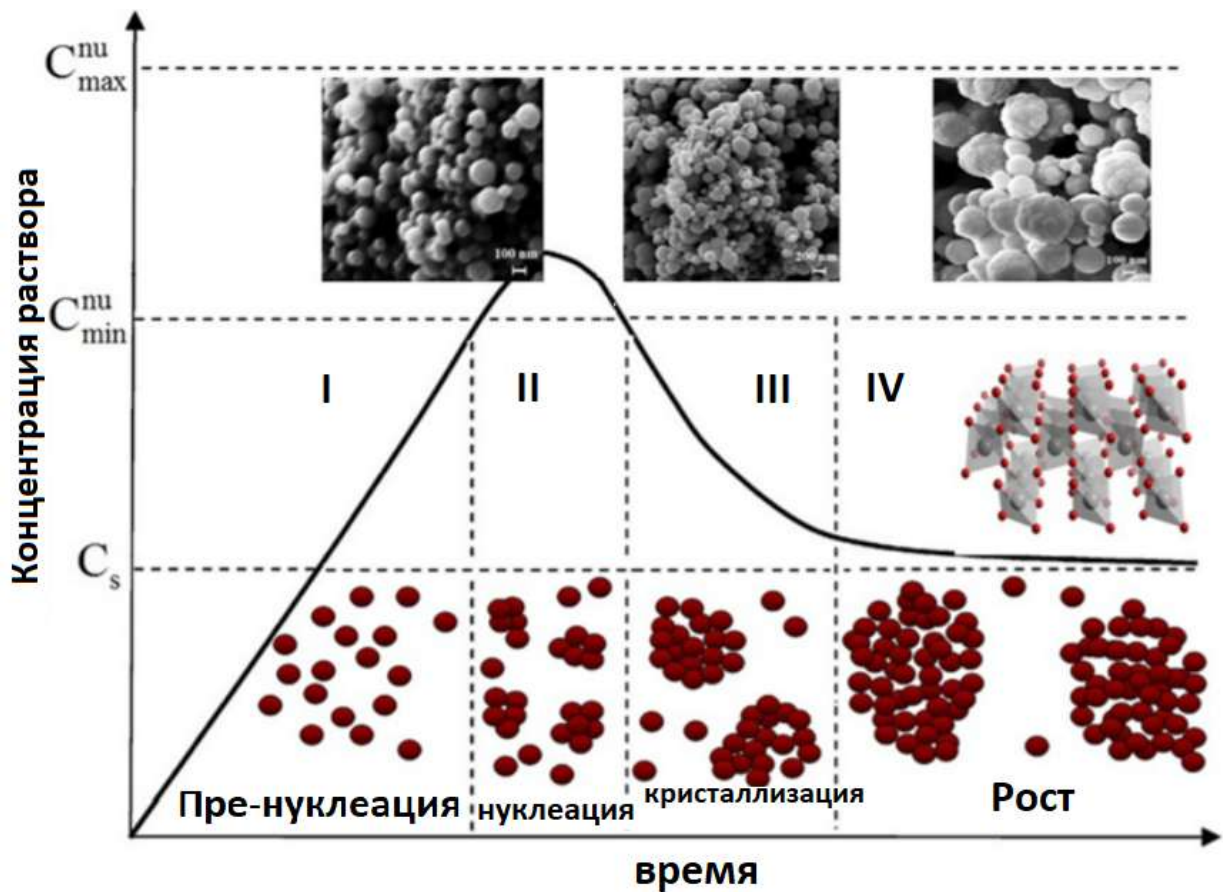


Рисунок 1.8 Диаграмма ЛаМера - разделение процессов зародышеобразования и роста частиц [41]

Концентрация мономера, который является минимальной субъединицей объемного кристалла, постоянно увеличивается со временем. Интересно, что осаждение не происходит на стадии I даже в условиях перенасыщения раствора ( $C > C_s$ ), потому что энергетический барьер для спонтанного гомогенного зародышеобразования чрезвычайно высок. На стадии II, во время которой происходит зародышеобразование, степень пересыщения достаточно высока, чтобы преодолеть энергетический барьер для зародышеобразования, что приводит к образованию и накоплению стабильных зародышей. Поскольку скорость расхода мономера в результате процессов зародышеобразования и роста превышает скорость подачи мономера, концентрация мономера уменьшается до тех пор, пока не достигнет уровня, при котором чистая скорость зародышеобразования (количество зародышей, образующихся в единицу времени) равна нулю (стадия III). Ниже этого уровня система переходит в стадию роста (стадия IV), на которой

зародышеобразование прекращается, и частицы продолжают расти, пока раствор является перенасыщенным ( $C > C_s$ ) [41,42].

Энергетический барьер для гомогенного зародышеобразования интерпретируется термодинамически следующим образом: свободная энергия Гиббса образования сферических кристаллов с радиусом  $r$  из раствора с пересыщением  $S$  описывается Уравнением 1.8, в котором  $\gamma$  — свободная энергия поверхности на единицу площади,  $\Delta G_g$  — это изменение свободной энергии между мономерами в растворе и в единице объема массивного кристалла ( $r \rightarrow \infty$ ) [43].

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_g, \quad (1.8)$$

$\gamma$  всегда положительна, и, поскольку  $\Delta G_g = -RT \ln S / V_m$  ( $V_m$  — молярный объем кристаллизующейся частицы),  $\Delta G_g$  отрицателен, пока раствор пересыщен. Следовательно, график зависимости  $\Delta G$  от  $r$  имеет максимум. Значение  $r$ , при котором  $\Delta G$  максимальна, называется критическим радиусом  $r_c$ ; это минимальный радиус зародыша, который может спонтанно образоваться в пересыщенном растворе [43]. Приравнявая производную  $d\Delta G/dt$  к нулю, можно вычислить критический радиус зародыша:

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_g} = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9) накладывает первое необходимое условие пересыщения для гомогенного зародышеобразования. Поскольку  $r_c$  — это минимальный радиус частиц, который будет сохраняться в виде твердой частицы и не растворяться в среде осаждения,  $S$  должно быть достаточно большим, чтобы  $r_c$  было меньше размера кристаллических зародышей, которые образуются в процессе гомогенного зародышеобразования, их размеры могут быть менее 1 нм, что сопоставимо с размером неорганических молекулярных кластеров [44].

Подстановка Уравнения 1.9 в Уравнение 1.8 дает критическую свободную энергию  $\Delta G_c$  (Уравнение 1.10), которая представляет собой свободную энергию, необходимую для образования стабильного зародыша:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_g)^2} = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^2} \quad (1.10)$$

Если скорость увеличения числа частиц  $N$  определяется как скорость зародышеобразования, то ее можно записать в виде уравнения Аррениуса для скорости протекания реакции  $k$  через  $\Delta G_c$  [43]:

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{kT}\right] = A \exp\left[\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 N_A^2 (\ln S)^2}\right] \quad (1.11)$$

Стоит отметить, что, в реальных системах в отличие от упрощения допущенного в диаграмме ЛаМера, трудно точно определить критический уровень пересыщения, при котором начинается зародышеобразование, поскольку зародышеобразование и повторное растворение могут происходить при любой концентрации в результате неизбежной флуктуации энергии Гиббса в растворе [45]. Фактически, ядро все еще может образовываться даже в ненасыщенном растворе, а образующиеся частицы все еще могут снова растворяться, если они не будут достаточно стабильными, чтобы противостоять колебаниям свободной энергии окружающей среды. Однако с практической точки зрения целесообразно установить критический уровень пересыщения  $S_c$ , соответствующий на Рисунке 1.8 области, когда зародыши образуются в заметном количестве в единицу времени и начинают накапливаться. Чтобы увидеть, как это условие влияет на  $S$ , перепишем Уравнение 1.11, выразив  $S$  через производную  $\dot{N}$  ( $\dot{N} = dN/dt$ ).

$$\ln S = \left(\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 \ln(A/\dot{N})}\right)^{1/2} \quad (1.12)$$

Это уравнение показывает еще одно необходимое условие, относящееся к степени пересыщения: чтобы начать накопление и рост частиц, скорость зародышеобразования должна быть достаточно высокой, чтобы уравновесить или превзойти скорость повторного растворения частиц. Таким образом,  $S_c$  — это точка, в которой скорость зародышеобразования настолько высока, что количество частиц увеличивается даже с учетом того, что более мелкие частицы переходят в раствор.

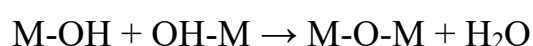
Стоит отметить, что приведенная термодинамическая модель имеет некоторые ограничения в отношении наночастиц. В то время как обычно предполагается, что  $\gamma$  и  $\Delta G_\theta$  постоянны, эти два значения сильно зависят от размера для частиц нанометрового диапазона [46]. По мере уменьшения размера частиц

отношение поверхностных атомов к объемным атомам резко увеличивается. В результате возникает движущая сила для минимизации свободной поверхностной энергии путем восстановления структуры поверхности или изменения кристаллической структуры (например, посредством фазовых переходов [47] или сжатия решетки [48]). Эта сила вносит значительный вклад для частиц с размерами 10 нм и менее. Этот эффект безусловно вносит свои коррективы в технологию осаждения частиц в наноразмерном диапазоне.

В процессе синтеза наночастиц-прекурсоров для прозрачной керамики, состоящей из нескольких типов катионов металлов, как например ИАГ:Nd<sup>3+</sup>, возникают дополнительные трудности. Как известно, растворимость катионов различных металлов сильно зависит от величины водородного показателя. Таким образом вследствие критической важности отсутствия побочных фаз в материале для прозрачности конечных керамических образцов, выбор параметров синтеза для полного стехиометрического осаждения всех исходных катионов является комплексной задачей.

### 1.2.3.3 Промывка и сушка

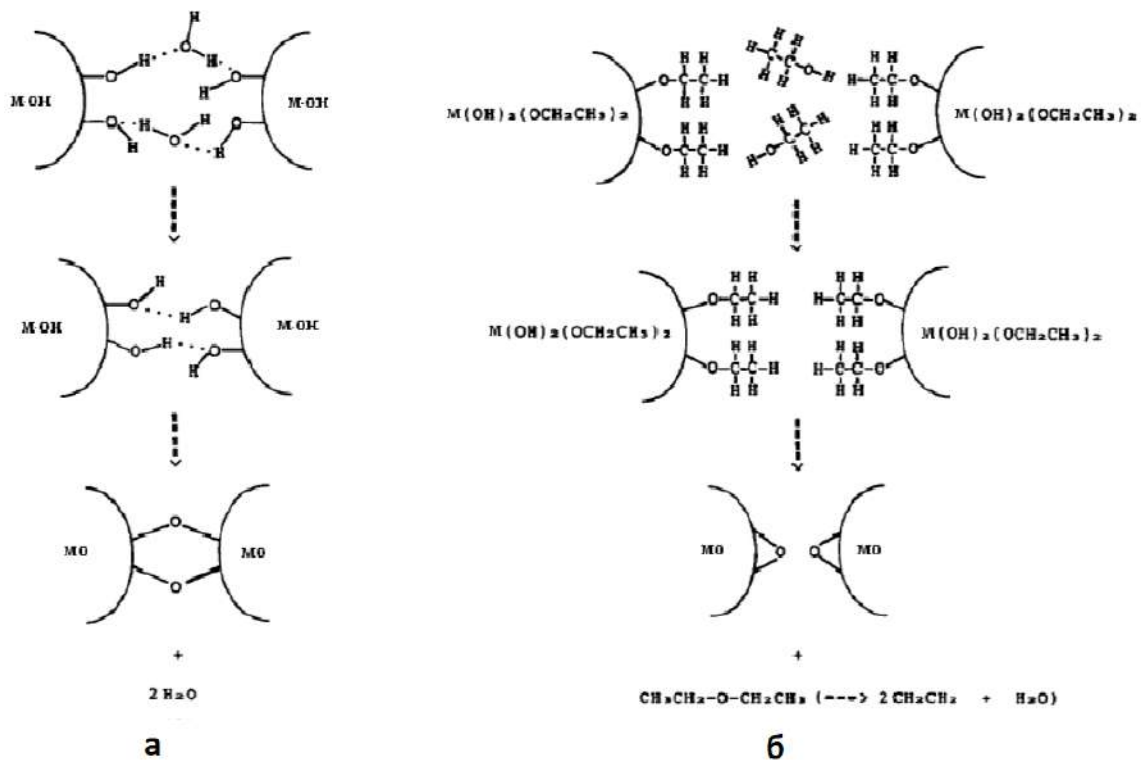
После осаждения прекурсор отделяют от раствора, промывая водой несколько раз, чтобы полностью удалить побочные продукты реакции осаждения. При осаждении гидроксидов промывка прекурсоров водой приводит к сильной агломерации при сушке [49,50]. Во время промывки за счет водородных связей между молекулами избыточной воды и свободными гидроксильными группами на поверхности прекурсора-гидроксида образуются «мостики» между частицами, как показано на рис. 2.7 (а). Дальнейшая сушка приводит к конденсации гидроксильных групп на поверхности двух частиц в соответствии со следующей реакцией: [50]



Такая реакция приводит к образованию твердых мостиков между двумя частицами (Рисунок 1.9 (а)), вызывая необратимую агломерацию.

Последующая промывка прекурсоров-гидроксидов этанолом приводит к удалению всех немостиковых гидроксильных групп и связанной воды (Рисунок 1.9 (б)). Таким образом, возможность образования каких-либо химических связей между частицами во время сушки значительно снижается, что препятствует образованию твердых агломератов [49]. Хорошо известно, что твердые агломераты вредны для достижения теоретической плотности во время спекания, поскольку они вызывают неоднородную плотность упаковки и последующее зонное спекание.

На примере прекурсоров-гидроксидов показано, что вопрос промывки и сушки прекурсора также является комплексной проблемой, а вопрос получения дезагломерированных нанопорошков-прекурсоров зависит как от химической природы прекурсора, так и от свойств промывающих растворов и режимов промывки и сушки.



*Рисунок 1.9 Механизм образования агломератов в порошке, промытом водой (а), и порошке, промытом этанолом (б). Пунктирными линиями обозначены водородные связи[49]*

#### 1.2.3.4 Формование порошков

Как отмечалось ранее, необходимым условием прозрачности керамического материала является его уплотнение в процессе спекания до теоретической плотности, и что одной из основных проблем при спекании прозрачной керамики является неконтролируемый рост зерна. Размер зерна также является важным фактором для лазерной керамики с точки зрения ее механических и термомеханических характеристик. Вопрос контроля размера зерна необходимо начинать решать еще на стадии формования порошка [51].

Подавление рекристаллизации – важнейший вопрос синтеза любой нанокерамики [52,53]. Утверждается [54], что ингибирование рекристаллизации возможно при высокой плотности прессовок (не менее 0,7 от рентгеновской), когда



процессы спекания протекают достаточно быстро, и при относительно низкой температуре  $T \leq 0,5T_n$  ( $T_n$  – температура плавления).

В работе [55] приводится аналитическое условие спекания нанокристаллической керамики:

$$\frac{1}{\rho_c(1-\rho_c)} \left( \frac{d\rho_c}{dt} \right) \sim \frac{1}{d_c^k r_n} \exp \left( - \frac{Q}{RT_{cn}} \right) \quad (1.13)$$

где  $\rho_c$  – относительная плотность керамики,  $d_c$  – размер частицы спекаемого порошка,  $k$  – константа, которая зависит от механизма спекания,  $r_n$  – радиус поры,  $Q$  – энергия активации спекания,  $R$  – газовая постоянная,  $T_{cn}$  – абсолютная температура спекания. Из Уравнения 1.13 следует, что самая высокая скорость уплотнения происходит при наименьших размерах пор.

Эта взаимосвязь имеет два важных практических значения:

- Размеры пор и размеры зёрен должны контролироваться в течение всего процесса спекания, поскольку наивысшая скорость спекания достигается при малых размерах пор.
- Скорость уплотнения определяется текущим (мгновенным) размером пор, а не их изначальным размером. Чтобы поддерживать высокую скорость спекания на протяжении всего процесса, поры должны оставаться малыми даже на поздних его стадиях.

Малый размер пор в течение всего процесса спекания является также критичным для формирования окончательного размера зерна [51,56]. В работах [55,56] показано, что необходимым условием формирования равномерной структуры является обеспечение высокой скорости уплотнения, которую возможно достичь только при малых размерах пор на всех стадиях спекания. Это означает, что в сырце необходимо достичь равномерного распределения пор малых размеров. Обычно такое распределение пор связано с высокой плотностью прессовки из не агломерированных либо слабо агломерированных нанопорошков. Малые размеры пор и их узкое распределение по размерам приводят к достижению теоретической плотности в процессе спекания, одновременно препятствуя процессам рекристаллизации.

Основные методы формования порошков можно условно разделить на влажные, сухие и методы использующие специфические свойства нанопорошков [51], например сверхпластичное формование в заданную форму [52], консолидацию с фазовым превращением [56], сухое ультразвуковое компактирование [51]. Рассмотрим некоторые особенности сухого и влажного прессования с точки зрения получения плотного компакта с узким распределением малых пор по размеру.

Одноосное прессование и холодное изостатическое прессование являются классическими способами формования в сухом состоянии для получения изделий простых форм, таких как круглые диски, кубы и прямоугольные стержни с точными размерами. Сухое формование включает формование порошков или гранул с пластифицирующими добавками или без них путем приложения механического давления. Приложенное давление формирует порошки или гранулы в компактную упаковку с увеличением координационного числа и до однородной плотности, которое возможно достигнуть при изостатическом прессовании, но невозможно при одноосном прессовании из-за градиентов давления, создаваемых силами трения между частицами и стенками пресс-формы. Это приводит к микроструктурным дефектам, таким как изменение плотности и ламинарные эффекты в образце [57].

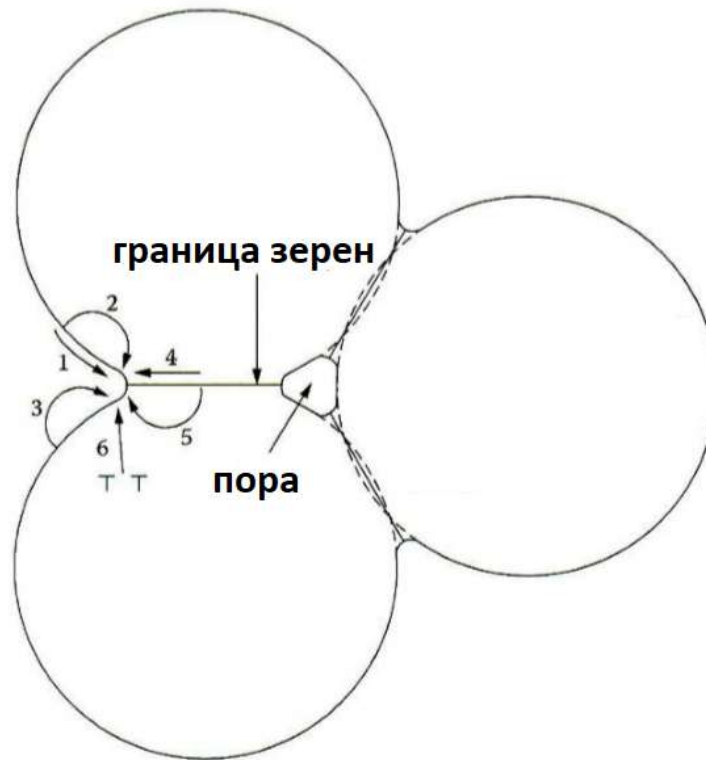
Микроструктурных дефектов, возникающих при сухом методе формования, можно избежать, используя методы влажного формования, при которых стабильность суспензии влияет на микроструктуру конечного сырца. Однако использование мокрых методов, в свою очередь, приводит к пустотам в формовках из-за пузырьков воздуха в суспензии, что приводит к дефектам микроструктуры конечных керамических материалов. Эти пустоты могут быть устранены путем надлежащего процесса дегазации суспензии и использования контролируемой скорости подачи суспензии во время литья. Классическими способами мокрого формования являются шликерное литье [33,58], литье под давлением [59] и пленочное литье [60]. Эти методики используют связующие, диспергаторы и пластификаторы для формирования устойчивых суспензий, что, однако, может

повлечь загрязнение материала примесями. Однородная упаковка частиц и высокая плотность сырого материала могут быть достигнуты путем регулирования реологических характеристик суспензии. Реологические параметры, такие как вязкость, предел текучести и вязкоупругие свойства, дзета-потенциал используются для характеристики коллоидных суспензий. Для шликерного и пленочного литья оптимальными являются суспензии с высоким содержанием твердой фазы и низкой вязкостью для сырой обработки.

Рассмотрим некоторые фундаментальные вопросы спекания, важные для получения прозрачной керамики.

#### 1.2.3.5 Механизмы спекания

Несмотря на то, что процессы уплотнения формовки при синтезе прозрачной керамики обычно относят к твердофазному спеканию, поскольку жидкофазное спекание требует достаточного количества жидкой фазы для уплотнения, что приводит к образованию побочных фаз на границах зерен при охлаждении, вызывая рассеяние и уменьшая светопропускание, в литературе встречаются отдельные доказательства присутствия жидкой фазы в процессе спекания прозрачной керамики на основе кубического оксида иттрия [38]. Твердофазное спекание поликристаллических материалов происходит за счет диффузионного переноса вещества из областей с более высокой свободной энергией в области с более низкой свободной энергией. Существует по крайней мере шесть различных механизмов спекания в поликристаллических материалах, как показано на Рисунке 1.10 [5,29,36].



*Рисунок 1.10 Шесть различных механизмов спекания:*

- (1) поверхностная диффузия,*
- (2) объемная диффузия от поверхности,*
- (3) испарение-конденсация,*
- (4) диффузия по границе зерен,*
- (5) объемная диффузия от границы зерен и*
- (6) пластическая деформация.*

*Только 4-6 приводят к уплотнению, но все они вызывают рост «мостиков» и, таким образом, влияют на скорость уплотнения [5,61].*

Все механизмы приводят к росту «мостика» между частицами, поэтому во время спекания прочность порошковой прессовки увеличивается. Однако только некоторые механизмы приводят к усадке и увеличению плотности, и обычно различают механизмы спекания без усадки и с усадкой [5,61]. Разница между неуплотняющим и уплотняющим механизмами показана на Рисунке 1.11. Поверхностная диффузия, объемная диффузия от поверхности к «мостику» и

испарение-конденсация (механизмы 1-3) приводят к росту «мостика» без уплотнения и называются механизмами без усадки.

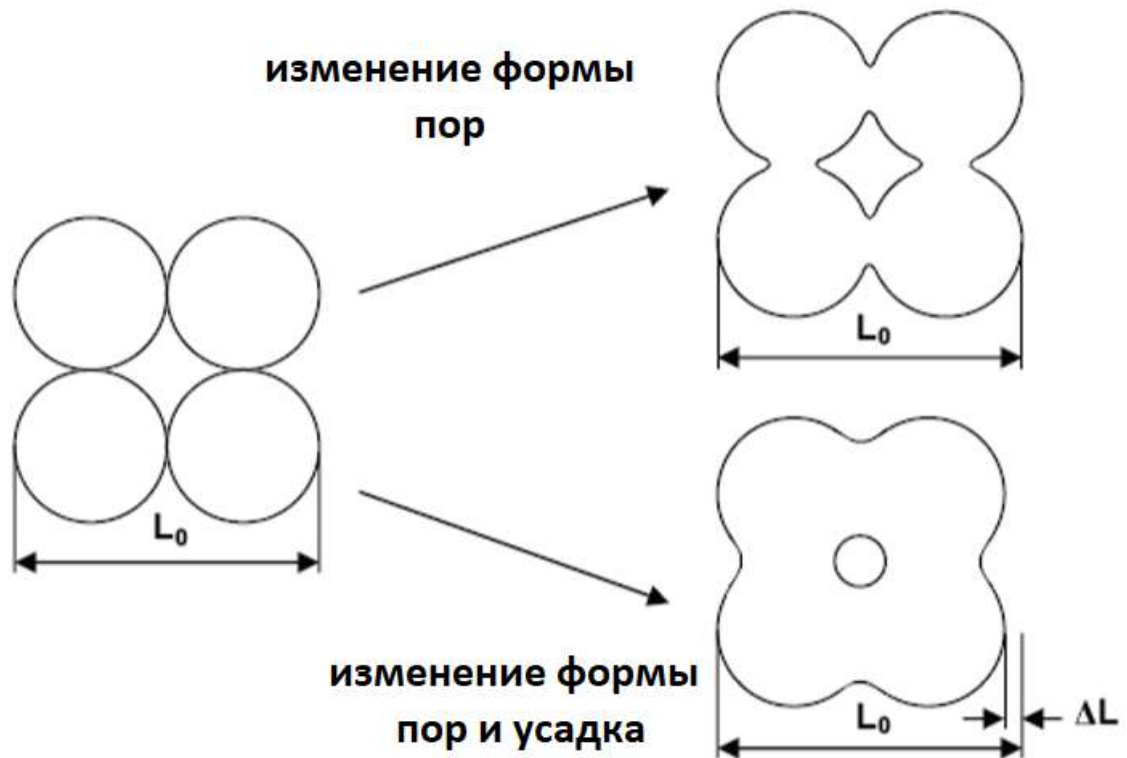


Рисунок 1.11 Разница механизмов спекания без усадки и с усадкой  
[5,61]

Диффузия по границе зерен и объемная диффузия от границы зерен (механизмы 4,5) являются наиболее важными механизмами уплотнения в поликристаллической керамике. Пластическая деформация за счет движения дислокации (механизм 6) также приводит к росту «мостика» и уплотнению, но чаще встречается при спекании металлических порошков.

#### 1.2.3.6 Стадии спекания

Во время спекания без давления керамика подвергается уплотнению в три стадии [55], как показано на Рисунке 1.12. На первой стадии спекания (стадия I)

образуются межчастичные «мостики», однако уплотнения материала практически не происходит. Предполагается, что I этап продолжается до тех пор, пока радиус «мостика» между частицами не достигнет значения порядка 0,4-0,5 радиуса частицы. Для порошковой системы рост перемычки соответствует увеличению плотности примерно до 65% от теоретической. На втором этапе спекания (этап II) керамика представляет собой плотное твердое тело, содержащее протяженную, взаимосвязанную сеть непрерывных поровых каналов, связанных с внешней поверхностью. Усадка этих так называемых «открытых пор» значительна и является причиной того, что большая часть уплотнения керамики происходит во время II стадии спекания. На этом этапе относительная плотность увеличивается с 65% до порядка 90 % от теоретической. Наконец, открытые поры становятся закрытыми сферическими пустотами. Заключительная стадия спекания, стадия III, состоит в удалении этих немногих оставшихся закрытых пор. Окончательное удаление пор происходит за счет массопереноса от границ зерен к порам, расположенным между зерен. Если поры отходят от границ и «закрываются» непосредственно внутри зерна за счет рекристаллизации, то поры будут изолированы от границ зерен на заключительной стадии, и дальнейшее удаление пор будет ограничено скоростью диффузии кристаллической решетки. Неспособность достичь теоретической плотности часто вызвана именно таким «закрыванием» пор.

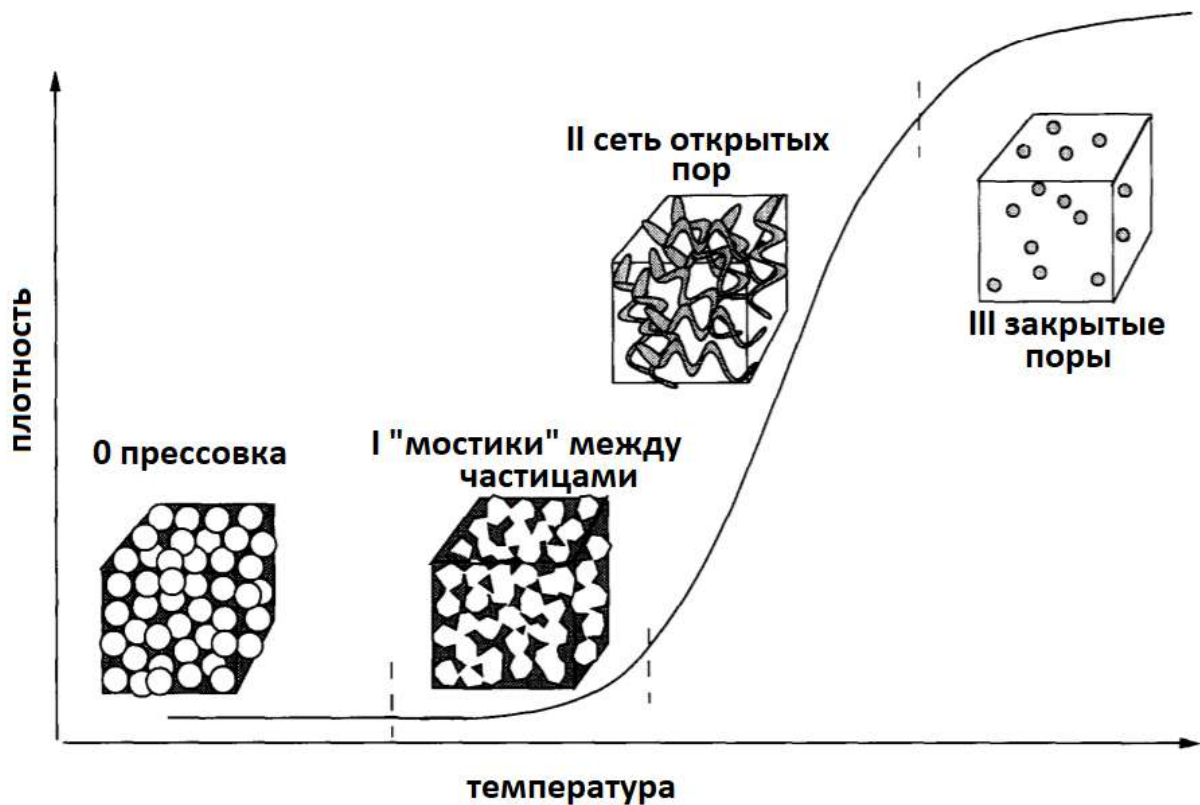


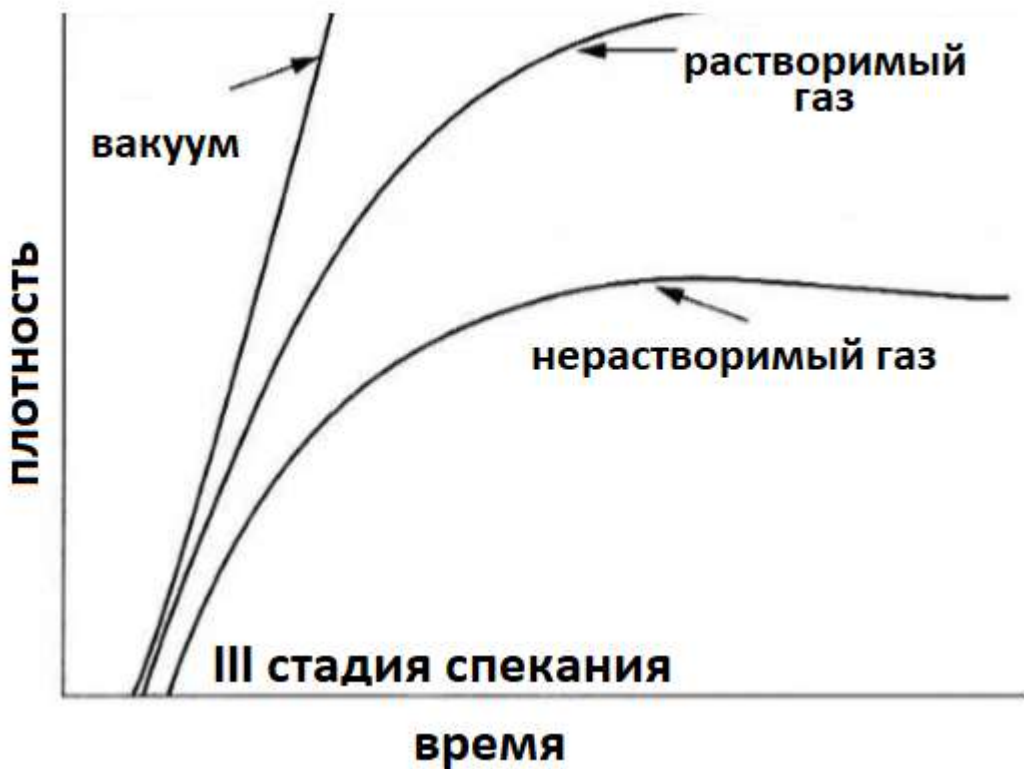
Рисунок 1.12 Схема, показывающая три стадии (I-III) уплотнения исходного порошкового компакта (0).

### 1.2.3.7 Влияние атмосферы спекания на усадку

При изготовлении прозрачной керамики атмосфера спекания играет важную роль в уплотнении керамики и эволюции ее микроструктуры. На заключительной стадии спекания, когда поры закрываются и становятся изолированными, газ из атмосферы спекания захватывается в порах. В момент, когда поры становятся изолированными, давление газа внутри пор равно давлению атмосферы в камере спекания. На дальнейшее спекание влияет растворимость захваченного газа в твердом теле, как показано на Рисунке 1.13 [61].

Для нерастворимого газа, в процессе уплотнения происходит сжатие изолированных пор, давление газа внутри пор увеличивается. Усадка

прекращается, когда избыточное давление газа компенсирует движущую силу спекания, что приводит к образованию остаточных пор в конечной микроструктуре.



*Рисунок 1.13 Влияние атмосферного газа на уплотнение керамики на конечной стадии спекания [61]*

Вакуумное спекание широко используется для изготовления прозрачной керамики [62–64], поскольку вакуумный насос удаляет газ из атмосферы спекания до начала закрытия пор, устраняя проблему захваченных порами газов.

Спекание в атмосфере водорода ( $H_2$ ) также используется для получения прозрачной керамики [65]. Небольшая молекула  $H_2$  легко поддается межкуристаллической диффузии через решетку или вдоль границ зерен, что позволяет нивелировать наличие газа в закрытых порах и получить керамику с теоретической плотностью.



### 1.2.3.8 Спекание под давлением

Спекание под давлением также часто используют для получения прозрачной керамики [66,67]. В зависимости от способа приложения давления различают горячее прессование, при котором к порошку в матрице прикладывают одноосное давление, и горячее изостатическое прессование, при котором давление прикладывается изостатически с помощью газа.

Ключевым преимуществом спекания под давлением является возможность значительного увеличения скорости уплотнения по сравнению со скоростью рекристаллизации. Таким образом, образец можно спекать до достижения высокой плотности при сохранении мелкого размера зерна с пониженной температурой и более коротким временем выдержки, чем при обычном спекании.

При горячем изостатическом прессовании большинство керамических порошков сначала уплотняют, чтобы сформировать сырец нужной формы и размера и для создания некоторой механической прочности для дальнейших манипуляций. Порошковую заготовку с открытой пористостью невозможно спекать без предварительной инкапсуляции, поскольку высокое давление сжатого газа в открытых порах уравнивает давление газа снаружи заготовки. Когда поры спекаемого образца становятся закрытыми, давление газа в них еще больше возрастет, что препятствует дальнейшей усадке. Оболочки, обычно используемые для инкапсуляции, состоят из металлической манжеты с тонкими стенками (например, Nb, Mo или Ta). После уплотнения манжета удаляется механическим или химическим способом (например растворением).

Также к методам спекания под давлением относится метод, который недавно получил широкое распространения в контексте получения прозрачной керамики различных составов [27,68–70], так называемый метод искрового плазменного спекания или SPS. Эта технология сочетает в себе приложение к порошку давления и одновременный его нагрев за счет пропускания через него электрического тока. Значительное преимущество метода SPS по сравнению с другими методами

спекания заключается в резистивном нагреве по всей толщине образца, что позволяет получить плотную керамику с плотностью близкой к теоретической за короткое время воздействия на образец, тем самым минимизируя процесс рекристаллизации [71].

Недостатком методов спекания под давлением является высокая стоимость оборудования. Спекание под давлением также имеет ограничение по размеру. Также в образцах присутствуют остаточные напряжения, которые неблагоприятно влияют на механические свойства прозрачной керамики.

### 1.2.3.9 Микроволновое спекание

Также для интенсификации спекания в процессе получения прозрачной керамики используют метод микроволнового спекания, который отличается от обычных методов спекания тем, что он преобразует поглощенные микроволны в тепло внутри образца, что приводит к большей энергоэффективности, меньшему размеру зерна и лучшим механическим свойствам [72]. С помощью метода микроволнового спекания был получен высокопрозрачный материал на основе оксинитрида алюминия (ALON) [73] и прозрачная муллитовая керамика [74].

### 1.3 Иттрий-алюминиевый гранат

Исследуемый в представленной диссертации иттрий-алюминиевый гранат —  $Y_3Al_5O_{12}$  (ИАГ), легированный лантаноидами или переходными металлами, в настоящий момент является наиболее широко используемым материалом для изготовления активных сред для твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК–диапазонов, работающих как в импульсном, так и в непрерывном режимах.

Монокристаллы ИАГ имеют высокую механическую прочность, хорошую химическую стабильность, превосходные термические и оптические характеристики. Однако при создании твердотельного лазера разработчики столкнулись с тем, что повышение эффективности и мощности такого лазера ограничивается свойствами монокристаллической матрицы. И в первую очередь это относится к иттрий-алюминиевому гранату, легированному неодимом, — ИАГ:Nd<sup>3+</sup>. Монокристаллы ИАГ:Nd<sup>3+</sup>, несмотря на значительное совершенствование технологий их выращивания (метод Чохральского и др.), все еще имеют ряд недостатков, обусловленных невозможностью повышения концентрации легирующего элемента, а также неравномерным легированием [75]. Это приводит к неоднородности оптических характеристик, усилению эффекта концентрационного тушения люминесценции, которые увеличиваются при увеличении размеров получаемых оптических элементов. В свою очередь производство поликристаллического материала позволяет равномерно распределять значительные концентрации ионов Nd<sup>3+</sup> в структуре ИАГ.

### 1.3.1 Кристаллическая структура ИАГ и фазовая диаграмма системы

#### Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Материалы с химической формулой A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>(BO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> или A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, обычно называют гранатами. Кристаллическая структура граната была впервые идентифицирована Менцером в 1928 году [76].

Как видно из диаграммы состояния, приведенной на Рисунке 1.14 [77], в системе Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются три соединения: гранат Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (ИАГ), YAlO<sub>3</sub> и Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Гранат плавится конгруэнтно при 1930 °С, Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> — при 2020 °С. Гранат с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образует эвтектику при 1760 °С. Для системы характерно наличие метастабильных состояний. При исследовании охлаждения расплава Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [78] вместо образования граната наблюдалась кристаллизация метастабильной

эвтектики  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YAlO}_3$  с температурой  $1710^\circ\text{C}$  и составом  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (28 мол. %). К такой кристаллизации приводил даже незначительный перегрев расплава [79].

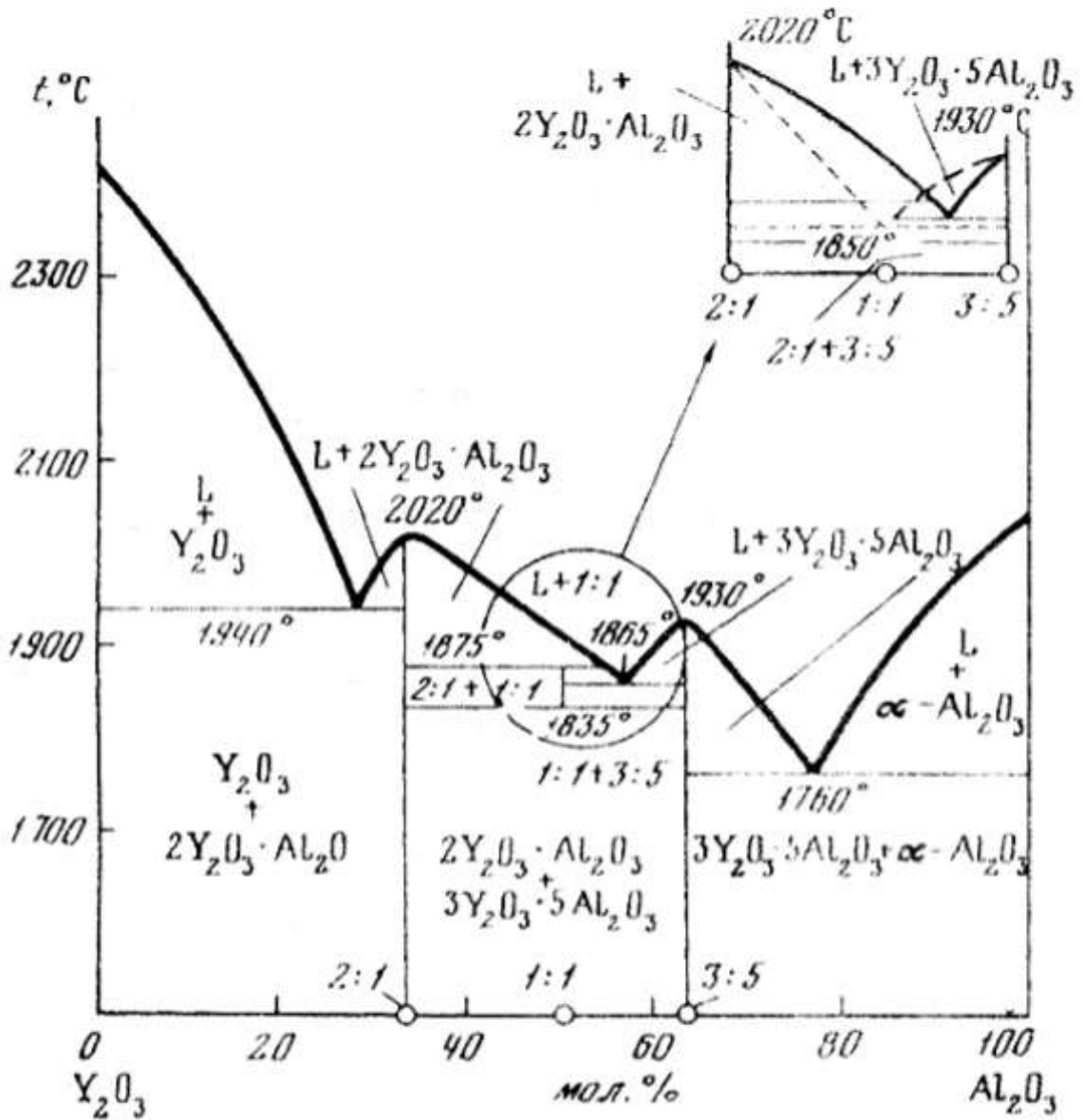


Рисунок 1.14 Диаграмма состояния системы  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  [77]

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  имеет кубическую кристаллическую структуру (пространственная группа  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$  или  $O_h^{10}$ ) со 160 атомами (8 формульных единиц) на элементарную ячейку и постоянной решетки  $a=1,201$  нм.  $\text{Y}^{3+}$  (0,1019 нм) [80] занимает 24 додекаэдрически координированные позиции.  $\text{Al}^{3+}$  занимает две различные кристаллографические позиции: 16 с октаэдрической координацией (0,0535 нм) [80] и 24 тетраэдрически координированных позиций (0,039 нм) [80].  $\text{O}^{2-}$  занимает 96 узлов, образующих вершины между катионными многогранниками. Каждый  $\text{O}^{2-}$

используется двумя додекаэдрами  $Y^{3+}$ , одним тетраэдром  $Al^{3+}$  и одним октаэдром  $Al^{3+}$ . Кристаллическая структура иттрий-алюминиевого граната показана на Рисунке 1.15.

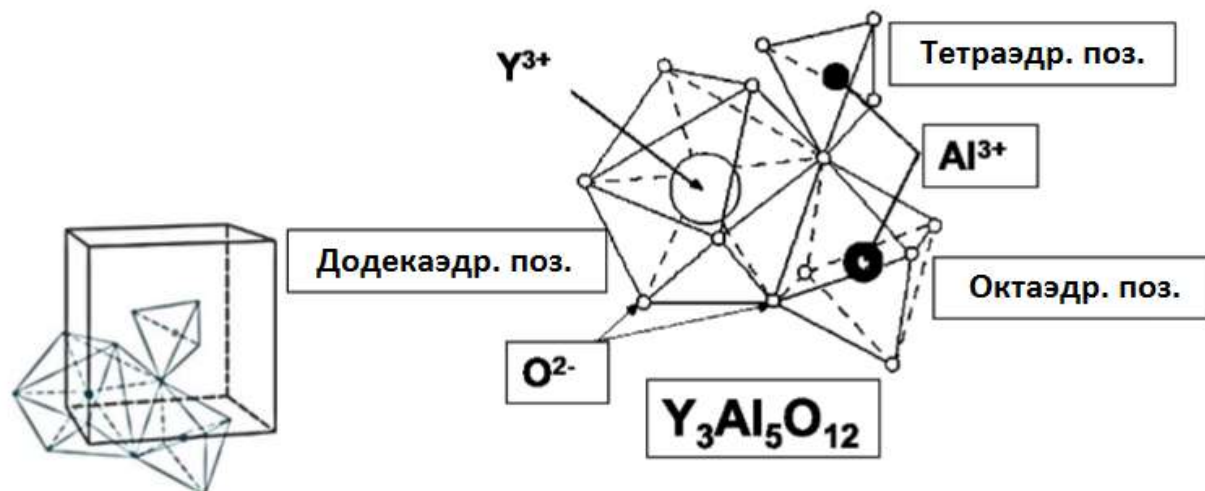


Рисунок 1.15 Кристаллическая структура иттрий-алюминиевого граната

ИАГ уникален из-за набора элементов, которые могут встраиваться в его кристаллическую структуру. Так, 24 додекаэдрически координированные позиции может замещать весь ряд лантанидов, многие из которых являются важными оптически активными ионами для лазерных приложений [81,82]. Например,  $Nd^{3+}$  (0,1109 нм) [80] замещает  $Y^{3+}$  в додекаэдрических позициях. Прецизионные данные структурных исследований монокристаллов [83,84] не выявили вхождения редкоземельных элементов (РЗЭ) в позиции алюминия. Октаэдрические позиции  $Al^{3+}$  в структуре граната могут замещаться более легкими элементами с меньшим ионным радиусом, например  $Sc^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  вплоть до образования соединений  $Y_3R_2Al_3O_{12}$  ( $R=Sc, Fe, Ga, In...$ ). В лазерных технологиях замещения позиций  $Al^{3+}$  могут использоваться, например, для увеличения теплопроводности в сверхмощных лазерах или для создания неоднородного уширения линии для лазеров с короткими импульсами [85].

Ионы  $Sc^{3+}$  обладают возможностью встраиваться в решетку ИАГ как в додекаэдрические позиции  $Y^{3+}$ , так и в октаэдрические позиции  $Al^{3+}$ , что делает его

уникальным модификатором гранатовой структуры, способным компенсировать нестехиометрию состава граната как в сторону иттрия, так и в сторону алюминия без образования побочных фаз с отличным от ИАГ коэффициентом преломления. Помимо этого, введение в лазерную керамику ИАГ:Nd<sup>3+</sup> скандия приводит к улучшению ее термомеханических, оптических и генерационных характеристик [86–91]. Коэффициент распределения ионов Nd<sup>3+</sup> в кристаллах ИСАГ:Nd<sup>3+</sup> примерно в два раза больше, чем в ИАГ:Nd<sup>3+</sup>, таким образом, благодаря более низкому сечению индуцированного излучения (менее 40% от сечения ИАГ:Nd<sup>3+</sup>), ИСАГ:Nd<sup>3+</sup> считается подходящим для получения микроципового лазера с высокой эффективностью [92].

Алюминат иттрия YAlO<sub>3</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на Рисунке 1.14) кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа R<sub>3</sub>ma, с параметрами кристаллической решетки a = 0,5179 нм, b = 0,5329 нм, c = 0,7370 нм. Структура является производной структуры перовскита. Известна [93,94] неустойчивая гексагональная модификация YAlO<sub>3</sub>, пространственная группа R<sub>3</sub>/mnc, которая часто появляется в качестве промежуточной фазы при низкотемпературном синтезе граната. Для этой фазы характерна широкая область гомогенности. Значения параметров решетки меняются от a = 0,3678 нм, c = 1,046 нм (c/a = 2,844) для состава Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> до a = 0,3678 нм, c = 1,054 нм (c/a = 2,866) для состава YAlO<sub>3</sub> [95].

Как отмечалось выше, для применения керамики в лазерах необходимо получать не чистую фазу граната, а легированную различными активаторами, в частности редкоземельными ионами. При этом важно, что с увеличением ионного радиуса РЗЭ устойчивость структуры граната понижается, и для РЗЭ цериевой группы (в частности, для неодима) эта структура становится неустойчивой. Образуется ограниченный твердый раствор Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (x ≤ 0,14). При выращивании монокристаллов из расплава коэффициент распределения Nd<sup>3+</sup> составляет около 0,33, причем значительно зависит от ориентации кристалла. Существенные проблемы получения однородного монокристалла возникают уже при x = 0,01, хотя успешное легирование монокристаллов осуществлено до

$x = 0,014$  [84,95]. В свою очередь лазерная керамика, выпускаемая фирмой Konoshima Chemical Co. Ltd., содержит до 9,5 ат. % неодима [33,95]. Это подтверждает преимущество использования поликристаллического материала по сравнению с монокристаллом для применения в сверхмощных лазерах, когда мощность лазерного резонатора ограничена максимальной концентрацией легирующего элемента, в частности  $\text{Nd}^{3+}$  для ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  лазеров.

### 1.3.2 Физические свойства ИАГ

Некоторые физические свойства ИАГ (данные для монокристалла и керамики) представлены в Таблице 1.2 [96–100]. Сочетание высокой прочности и высокой теплопроводности делает ИАГ великолепным материалом для применения в качестве рабочей среды твердотельного лазера [84]. Кубическая кристаллическая структура ИАГ делает материал оптически изотропным, и, поскольку показатель преломления не зависит от кристаллографической ориентации, свет не рассеивается, проходя через границы зерен, если в структуре материала не присутствуют побочные фазы. Коэффициент преломления ИАГ, практически не зависящий от длины волны в видимой области спектра (приведён на Рисунке 1.3), высокая температура плавления и химическая инертность, делает этот материал прекрасным кандидатом для создания прозрачной керамики для применения в качестве высокотемпературных окон и колб для высокотемпературных ламп, а также для применения в агрессивных средах. Высокие прочностные характеристики открывают возможность использования ИАГ в качестве прозрачной брони.

Таблица 1.2 – некоторые физические свойства ИАГ [96–100]

Свойство	
Коэффициент преломления	1,8169 на длине волны 1064 нм
Прозрачная область спектра	0,2-5 мкм
Основные полосы диодной накачки	808,6 нм
Время жизни флюоресценции	230 мкс для 1% Nd
Удельная теплота плавления	420 кДж/моль
Коэффициент теплопроводности	0,129 Вт/(см·К) при 20 °С
Температуропроводность	0,46 см <sup>2</sup> /с при 20 °С
Удельная теплоёмкость	0,59 Дж/(г·К)
Температура плавления	1970 °С
Плотность	4,55 г/см <sup>3</sup>
Твердость по Кнупу	1350±35 кг/мм <sup>2</sup>
Твердость по Виккерсу	14,7 ГПа
Вязкость разрушения по Виккерсу	1,48 МПа·м <sup>1/2</sup> (монокристалл)
Объемный модуль упругости	173,4 ГПа
Модуль Юнга	280-282 ГПа
Модуль сдвига (упругости II рода)	113,8 ГПа
Предел прочности при изгибе	180 МПа (монокристалл)
Коэффициент Пуассона	0,23-0,28
Коэффициент теплового расширения	8,2·10 <sup>-6</sup> /К <100> 7,7·10 <sup>-6</sup> /К <110> 7,8·10 <sup>-6</sup> /К <111>
Нелинейный показатель преломления	7·10 <sup>-20</sup> м <sup>2</sup> /Вт



## Продолжение таблицы 1.2

Молекулярная масса	595,3 г/моль
Кристаллическая структура	Кубическая, гранатовая
Постоянная элементарной ячейки	a=1,201 нм

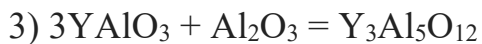
1.4 Получение порошков ИАГ

Несмотря на то, что, как было рассмотрено выше в Параграфах 1.2.3.6-1.2.3.9, для получения прозрачной керамики на основе ИАГ используется множество современных методов спекания, проводимых в различных атмосферах [65] как с приложением давления [66,67], в том числе методом SPS [101], так и без него [9,33], процесс синтеза порошка все еще оказывает решающее влияние на конечные свойства прозрачной керамики [57,95,102]. Способ получения порошков ИАГ влияет на их конечные характеристики, такие как размер частиц, их форма, распределение частиц по размерам, степень агломерации, активность к спеканию. Каждый из этих факторов может оказать отрицательное влияние на процесс уплотнения и формирования микроструктуры прозрачной керамики. Рассмотрим современные методы, используемые для синтеза порошков ИАГ, их преимущества и недостатки.

1.4.1 Твердофазный синтез

Как отмечалось в пункте 1.3.1, фазообразование в системе  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  зависит от температуры, давления и катионного соотношения исходных оксидов. В этой системе оксид иттрия и оксид алюминия реагируют с образованием трех

конгруэнтных промежуточных соединений, при соотношении  $Y_2O_3 : Al_2O_3 = 3 : 5$  ( $Y_3Al_5O_{12}$ ),  $1 : 1$  ( $YAlO_3$ ) и  $2 : 1$  ( $Y_4Al_2O_9$ ). Промежуточные соединения стабильны только в ограниченном диапазоне температур, 900–1400 °С, однако ИАГ может быть образован путем твердофазной реакции между оксидом иттрия и оксидом алюминия в соответствующем молярном соотношении при высоких температурах, 1400-1700 °С. Смешивание ингредиентов может осуществляться как сухим, так и влажным способом. Разницу в плотности компонентов следует учитывать при влажном способе смешивания, поскольку плотность оксида иттрия (5,1 г/см<sup>3</sup>) выше, чем у оксида алюминия (3,9 г/см<sup>3</sup>), частицы  $Y_2O_3$  могут оседать быстрее, чем частицы  $Al_2O_3$ , что приводит к неравномерному распределению компонентов в объеме и может привести к образованию побочных фаз [103]. Первые исследования в этой области показали, что последовательность реакций происходит в три этапа [104,105]:



Реакция между оксидом алюминия и оксидом иттрия происходит посредством ионной диффузии. Продукт реакции локализован на поверхности  $Y_2O_3$  или алюмината, наиболее насыщенного  $Y_2O_3$ . Первой фазой, которая образуется во время термообработки, является фаза  $Y_4Al_2O_9$ , обогащенная иттрием; эта реакция начинается при 900 °С [104,105]. При температуре около 1100 °С ионы  $Al^{3+}$  не только продолжают реагировать со свободным оксидом иттрия, но также диффундируют в  $Y_4Al_2O_9$  с образованием фазы  $YAlO_3$ . Наконец, оксид алюминия реагирует с  $YAlO_3$  при ~ 1400 °С с образованием ИАГ. Было отмечено [103,104], что однофазный ИАГ образуется только при температуре около 1700 °С. Аналогичные реакции приведены в работе [105], при этом однофазный гранат был получен лишь при температуре 1800 °С.

Основным недостатком этого метода синтеза, помимо высоких температур и длительных выдержках при синтезе порошков, является проблема равномерного распределения оксидов в реакционной смеси, негативно влияющая на

однородность конечных порошков [106]. Эта проблема обычно решается с помощью интенсивных помолов, которые в свою очередь неминуемо влекут загрязнение реакционной смеси «намолом» с мелющих тел и футеровок барабанов, вносящим дополнительные катионы в систему и негативно влияющим на однородность порошков. Прозрачная керамика на основе ИАГ была успешно получена методом твердофазного синтеза с использованием порошков  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  высокой чистоты в качестве исходных материалов [107]. Однако свойства полученной керамики были не достаточными для применения материала в лазерной технике. Современные тенденции твердофазного синтеза ИАГ направлены на внесение незначительной доли нестехиометрии в исходную систему порошков микронного размера с последующей компенсацией этой нестехиометрии в процессе многочасовой гомогенизации смеси в шаровой мельнице с использованием мелющих тел из материала, который внесен в реакционную смесь в недостатке, например,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . При этом способ измельчения подбирается таким образом, чтобы «наمول» с мелющих тел компенсировал изначальную нестехиометрию в реакционной смеси исходных оксидов. Несмотря на то, что таким образом была получена прозрачная керамика с высоким светопропусканием, этот метод тяжело назвать технологичным, а режим помола необходимо подбирать отдельно для каждого эксперимента для получения удовлетворительных результатов.

#### 1.4.2 Метод совместного осаждения

В настоящий момент метод совместного осаждения из водных растворов является одним из наиболее распространенных в литературе для массового получения мелкодисперсного порошка ИАГ [26,33,94,108,109]. В основе этого метода лежит смешивание раствора солей иттрия, алюминия и необходимых легирующих элементов (например неодима) в нужном катионном соотношении с

анионами в растворе осадителя, которые после химической реакции в среде осаждения образуют слабо растворимые соли, которые в дальнейшем в процессе нагревания разлагаются до оксидов с удалением летучих компонентов.

На химию процесса осаждения и конечный продукт в виде порошка ИАГ влияет множество факторов, таких как: тип солей в исходном маточном растворе, выбор осадителя, уровень pH в процессе осаждения и порядок осаждения (прямое, когда осадитель добавляют в маточный раствор, обратное, когда в маточный раствор добавляют осадитель, или гомогенное, когда реакция происходит одновременно во всем объеме), концентрация сливаемых растворов, время «старения» осадка в среде осаждения, способы промывки и сушки осадка, температурно-временной режим и атмосфера прокаливания – все это влияет на однородность осадков и, тем самым, на свойства конечного порошка ИАГ.

Исходные соли, используемые для приготовления маточного раствора, должны быть чистыми и полностью растворенными в воде. Чаще всего сообщалось о синтезе порошка ИАГ методом совместного осаждения с использованием нитратов в качестве исходных солей [94,105,108,110–112]. В таком случае гранатовая фаза образовывалась при прокаливании на воздухе начиная от 800 °С, при 900 °С ИАГ являлась единственной идентифицированной фазой, если были устранены другие критические факторы, влияющие на образование промежуточных фаз. Некоторые работы свидетельствуют о более высоких температурах получения монофазных порошков ИАГ, осажденных из нитратов, вплоть до 1200 °С [113]. Также в качестве исходных солей были использованы хлориды и алкоксиды [110,113]. В таком случае температура образования монофазного граната увеличивалась до 1100 °С в случае хлоридов и 1200 °С в случае алкоксидов, однако некоторые авторы делают вывод о приоритетности использования хлоридов для получения прозрачной керамики, так как порошки, полученные с использованием нитратов, начинают спекаться еще до того, как полностью кристаллизуются в виде граната [113], что негативно влияет на температуру вакуумного спекания керамики из таких порошков и ее

микроструктуру, а также полностью исключает возможность получения нанокерамики.

В то время как аммиак широко используется как в качестве осадителя, так и для регулировки pH среды осаждения в процессе синтеза порошка-прекурсора ИАГ, было показано [114], что гидрокарбонат аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в качестве осадителя обеспечивает более равномерное распределение катионов иттрия и алюминия в осадке и тем самым отсутствие побочных фаз после кальцинации и лучшую спекаемость порошка ИАГ. Однофазный ИАГ получали из аморфного прекурсора уже при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  при использовании гидрокарбоната аммония, в то время как при использовании раствора аммиака в качестве осадителя при тех же параметрах синтеза в виде промежуточной фазы идентифицировался  $\text{YAlO}_3$  [108,115].

При осаждении с использованием мочевины было обнаружено, что молярное соотношение  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} : (\text{Y}^{3+} + \text{Al}^{2+})$  оказывает существенное влияние на образование побочных фаз. Было показано [116], что критическим фактором для полного стехиометрического осаждения катионов является молярное соотношение  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} : (\text{Y}^{3+} + \text{Al}^{2+}) > 10,8$ . Также сообщилось о получении ИАГ методом осаждения с использованием мочевины, когда осадок был получен путем нагревания раствора хлоридной соли совместно с мочевиной и сульфатом аммония [117]. Было обнаружено, что при молярном соотношении  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} : (\text{Y}^{3+} + \text{Al}^{2+}) = 6,25$ , побочные фазы, такие как  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$  и  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , идентифицируются даже после прокаливания при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , тогда как чистый ИАГ может быть получен при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в случае когда использовалось молярное соотношение  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} : (\text{Y}^{3+} + \text{Al}^{2+}) = 150$ .

Как отмечалось выше, осаждение можно проводить методом прямого или методом обратного осаждения. Поддержание постоянного значения pH во время процесса совместного осаждения имеет решающее значение для контроля стехиометрического состава осадка [118]. Было показано, что в случае прямого осаждения с использованием нитратных солей гидроксиды алюминия и иттрия осаждались поочередно при pH 3,5 и 8,5 соответственно. Кроме того, ионы в

осадках могли частично переходить в раствор из-за различного значения растворимости гидроксидов алюминия и иттрия при различных значениях pH. Поэтому в данной системе невозможно получить однородное распределения катионов в осадке, что приводит к образованию многофазного продукта после кальцинации порошка.

С другой стороны, при использовании метода обратного осаждения осадок отличается более высокой однородностью распределения катионов, поскольку несколько катионов могут быть осаждены одновременно, что приводит к получению однородного прекурсора со стехиометрическим составом. Например, в работе [118] были получены прекурсоры ИАГ путем прямого и обратного совместного осаждения нитратных солей гидроксидом аммония. При использовании метода прямого осаждения порошок содержал побочные фазы  $Y_2O_3$  и  $Y_4Al_2O_9$  после прокаливания при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере водорода, в то время как при использовании метода обратного осаждения однофазный ИАГ был синтезирован из аморфного прекурсора уже при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . В работе [114] прекурсоры ИАГ были получены путем осаждения нитрата иттрия и сульфата алюминия с использованием гидрокарбоната аммония в качестве осадителя. При нормальном осаждении фаза  $Y_4Al_2O_9$  все еще идентифицировалась совместно с ИАГ даже при температуре прокаливания  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом при использовании метода обратного осаждения после прокаливания прекурсора при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  был получен монофазный ИАГ.

Старение прекурсора является еще одним фактором, влияющим на потенциальное образование побочных фаз [119]. В некоторых системах старение прекурсора необходимо для завершения реакции, особенно в случае, когда после осаждения образуется многокомпонентное соединение. Кроме того, старение прекурсора требуется для получения требуемой морфологии частиц осадка, которые могут предотвратить сильную агломерацию во время последующей кальцинации. Однако длительное старение может также вызвать сегрегацию состава в прекурсор, что может привести к образованию побочных фаз при термообработке. Например, в работе [114] варьировали время старения прекурсора

(30 мин, 6 ч и 12 ч) при осаждении нитрата иттрия и сульфата алюминия методом обратного осаждения, используя гидрокарбонат аммония в качестве осадителя. Было замечено, что осадки, находившиеся в среде осаждения в течение 30 мин и 6 ч, были аморфными, а после 12 ч содержали кристаллы аммониевого даусонита  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  и неидентифицированное соединение иттрия.

#### 1.4.3 Золь-гель метод

Традиционно методом золь-гель называют совокупность технологических стадий синтеза порошков, включающих подготовку раствора прекурсора, перевод полученного раствора сначала в золь, а затем в гель, старение синтезированного геля и его последующая термообработка, приводящая к получению порошков с требуемыми характеристиками и свойствами [120–123].

Наиболее распространенными подходы использования золь-гель метода для получения порошков ИАГ являются алкоксидный метод, гликолятный метод, цитратный метод и метод Печини. Алкоксидный метод основан на смешивании предварительно синтезированных алкоксидов иттрия и алюминия, либо получение одного из них непосредственно в реакционной смеси, приводящего в результате реакций гидролиза – конденсации к получению золь/гелей гранатового состава, используемых в последующем для синтеза порошков [93,113,124–126] и керамики [127]. Формирование фазы алюмоиттриевого граната в порошках, полученных с применением двойных алкоксидов наблюдается при температуре ~ 900 °С. Однако получение однофазных порошков ИАГ с использованием алкоксидов металлов представляет собой достаточно комплексный процесс, требующий тщательного контроля условий проведения синтеза на каждом его этапе. Вследствие различной реакционной способности алкоксидов иттрия и алюминия по отношению к воде, в ходе синтеза возможна сегрегация компонентов, что приводит к локальному нарушению стехиометрии, снижению степени однородности в синтезируемых

системах, что приводит к образованию посторонних фаз [93,113,124] или сильной агломерации синтезированных порошков ИАГ [93,124,128], что ведет к трудности получения из таких порошков прозрачного керамического материала.

При синтезе алюмоиттриевого граната гликолятным методом в качестве исходных веществ используют ацетат или нитрат иттрия, нитрат алюминия и 1,2-этанediол, выполняющий роль комплексообразующего агента. Смесь указанных реагентов нагревают в течение нескольких часов до получения прозрачного раствора, концентрирование которого медленным испарением приводит к образованию Y-Al – ацетат-нитрат- гликолятного геля, который прокаливается при температурах до 1000 °С для получения оксидного порошка через образование промежуточных фаз  $Y_4Al_2O_9$  и  $YAlO_3$  [129–133]. Использование нитрата иттрия в качестве прекурсора способствовало образованию ИАГ при температуре 800-900 °С без примеси вторичных фаз [134–136]. После прокалывания геля образуется сильно агломерированные нанопоршки размером до 150 нм с размером агломератов до 10 мкм [132,135]. Агломерацию связывают с разложением при температуре выше 900 °С карбоната или оксикарбоната ( $Y_2O_2CO_3$ ) иттрия, который выступает в качестве коагулянта [129]. Кроме того при прокалывании полученных порошков при температурах выше 1500 °С была обнаружена побочная фаза  $Nd_2O_3$  [127], что авторы связывают с различной химической активностью компонентов системы, способствующей формированию устойчивых монометаллических соединений. Данные о получении прозрачной керамики из порошков, полученных с помощью гликолятного золь-гель метода, в литературе не приводятся.

При синтезе нанопорошков ИАГ методом цитратного геля применяют нитраты иттрия, алюминия и лантаноидов, а в качестве комплексообразующего агента – водный раствор лимонной кислоты. Смешение компонентов проводят в соотношении  $NO_3^- : C_6H_8O_7 = 1:1$  [137,138], 1:2 [139–141] или 1:3 [142]. Гель формируется нагревом раствора до температуры 80 °С, а последующий отжиг геля инициирует процесс горения с образованием в результате высоко дисперсного порошка (от желтой до черной окраски). Авторами [139] установлено, что оптимальной для реакции горения является температура 500 °С. Основными



недостатками метода являются трудность масштабируемости, которая ведет к проблеме получения больших партий порошков, а также высокая агломерация порошков после прокаливания, что также ограничивает применимость данного подхода для получения прозрачных керамических материалов: спекание синтезированных таким методом порошков как в вакууме [139,143] так и методом горячего прессования [139] не привело к получению прозрачной ИАГ:Nd<sup>3+</sup> керамики, что авторы связывают наличием остаточной пористости, обусловленной присутствием жестких агломератов, либо наличием побочных фаз, которые не были устранены после термообработки при 650-1100 °С.

В отличие от традиционного золь-гель процесса, где атомы металла становятся неотъемлемой частью гелевой сетки, в методе Печини ионы металлов захватываются в органическую матрицу, образованную этерификацией между хелатообразователем и многоатомным спиртом, в которой они слабо связаны [134]. При синтезе нанопорошков ИАГ методом Печини чаще всего используется лимонная кислота из-за её способности образовывать стабильные комплексы с катионами металлов иттрия, алюминия и лантаноидов, а в качестве многоатомного спирта – этиленгликоль, выполняющий роль растворителя на начальных этапах синтеза и реагента для полиэтерификации на последующих стадиях [144]. При добавлении этиленгликоля к комплексам металлов и нагревании полученного раствора до 100-140 °С молекулы этиленгликоля и лимонной кислоты вступают в реакцию полиэтерификации, в результате которой формируется золь в виде сложного эфира. Последующее повышение температуры до 180-200 °С приводит к дальнейшему испарению воды, сопровождающемуся повышением вязкости системы, и образованию геля. Дальнейший термолиз полученного геля способствует удалению органических соединений и получению мелкодисперсного порошка ИАГ заданной стехиометрии [144,145]. Показано, что наилучшим агентом для получения высокодисперсного монофазного порошка ИАГ является этанол [146–149]. При этом модифицированные этанолом порошки после прокаливания имели близкую к сферической форму и были слабо агломерированы. Средний размер частиц составлял ~ 30 нм [147,148]. Таким образом, введение в систему

этанола способствует дезагломерации порошков, улучшая их дисперсность и активность к спеканию. Спеканием порошков, синтезированных методом Печини, при низкой температуре и высоком давлении (450 °С, 8 ГПа), авторами [150,151] были получены образцы ИАГ:Nd<sup>3+</sup> керамики со светопропусканием ~ 50 % на длине волны 1064 нм. Низкое светопропускание образцов авторы объясняют наличием в керамике остаточных пор. К преимуществам метода Печини следует отнести возможность получения однородных высокодисперсных слабоагломерированных порошков на протяжении всего процесса формирования полимерного геля и его пиролиза, что обусловлено смешением катионов металлов на молекулярном уровне вследствие образования гетерометаллического комплекса. Однако, ввиду использования в процессе синтеза большого количества органических веществ и требуемой для их удаления длительной термообработке полимера при высоких температурах, в процессе отжига образуются плотные агрегаты, а остаточный углерод входит в кристаллическую решетку ИАГ. Таким образом, получение прозрачной керамики из такого порошка весьма ограничено.

#### 1.4.4 Прочие методы

Помимо трех наиболее распространенных способа получения порошков ИАГ: твердофазного синтеза, метода золь-гель и метода совместного осаждения, подробно описанных выше, для синтеза порошков ИАГ некоторыми авторами предложены следующие способы получения: самораспространяющийся высокотемпературный синтез СВС [152–154], гидротермальный метод [155–157], метод лазерной абляции [158], которые также не лишены недостатков таких как загрязнение в процессе синтеза углеродом, образующимся при горении органических соединений, малая производительность и дороговизна метода, трудность контроля стехиометрии и агрегация синтезированных порошков.

## Выводы по литературному обзору

Иттрий-алюминиевый гранат, легированный неодимом, является перспективным материалом для использования в качестве активной среды твердотельных лазеров. Для получения керамического материала с высокой прозрачностью необходимо тщательно контролировать процессы, происходящие в синтезируемом материале на каждом технологическом этапе производства керамики ИАГ:Nd<sup>3+</sup>. Основополагающее влияние на формирование прозрачной керамики оказывает морфология и фазовый состав используемых для спекания порошков: для получения прозрачной керамики необходимо использовать монофазные порошки ИАГ:Nd<sup>3+</sup> с распределением частиц по размеру близким к монодисперсному. Даже незначительное отклонение от гранатовой стехиометрии в системе, ведущее к образованию побочных фаз, не позволяет получить прозрачность в спеченных керамических образцах. Сильная агломерация либо сегрегация частиц порошка по размеру затрудняет получение керамики с теоретической плотностью, и рассеяние света на остаточных порах ведет к значительному снижению светопропускания.

В литературе представлено три основных метода получения порошков ИАГ: твердофазный синтез, метод совместного химического осаждения и золь-гель метод. Порошки, синтезированные методом твердофазного синтеза, вследствие необходимости проведения длительных помолов приводящих к их загрязнению материалом футеровки шаровой мельницы и мелющих тел, а также формированию твердых агломератов микронного размера, для спекания до теоретической плотности требуют введения в систему спекающих добавок, что негативно сказывается на оптических свойствах керамики, спеченной из таких порошков.

Порошки, синтезируемые методом золь-гель чаще всего однородны по составу, однако сильно агломерированы. Использование при синтезе большого количества органических веществ приводит к загрязнению порошков углеродом, ввиду чего получение керамики оптического качества весьма ограничено. Также

метод золь-гель трудно масштабируется, и получение больших партий порошков таким методом затруднительно.

Метод совместного осаждения гидроксидов приводит к формированию сильно агломерированных осадков, требующих длительного помола. Карбонатный метод совместного осаждения позволяет получать слабо агломерированные нанопорошки, однако недостатком такого способа является сложность получения монофазных порошков ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  вследствие различной растворимости карбонатов алюминия, иттрия и легирующего элемента при осаждении, незначительное отклонение от стехиометрии приводит к непрозрачности керамики ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ . Несмотря на большое количество исследований, параметры осаждения ведущие к формированию карбонатных прекурсоров необходимые для формирования монодисперсных, стехиометрических слабо агломерированных нанопорошков ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  до конца не исследованы и исследование в этой области являются актуальными.

Ионы  $\text{Sc}^{3+}$  обладают возможностью встраиваться в решетку ИАГ как в додекаэдрические позиции  $\text{Y}^{3+}$ , так и в октаэдрические позиции  $\text{Al}^{3+}$ , что делает его уникальным модификатором гранатовой структуры, способным компенсировать нестехиометрию состава граната как в сторону иттрия, так и в сторону алюминия без образования побочных фаз с отличным от ИАГ коэффициентом преломления. Помимо этого, введение в прозрачную керамику ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  скандия приводит к улучшению ее термомеханических и оптических свойств.

В данной работе предложен метод получения монодисперсных монофазных карбонатных нанопорошков в растворах высокомолекулярных соединений для их использования в качестве прекурсоров наночастиц ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ , в том числе модифицированного скандием, позволяющий синтезировать прозрачную керамику с повышенными механическими свойствами без использования помола и спекающих добавок.

## ГЛАВА 2

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ2.1 Исходные материалы

В качестве исходных компонентов использовались химические реактивы отечественного производства, приведенные в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Исходные материалы

Вещество	Квалификация	Стандарт
Аммоний углекислый кислый, $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	хч	ГОСТ 3762-78
Аммиак, водный раствор 2М, $\text{NH}_3$	ОСЧ 7-3	ТУ 6-09-3282-83
Азотная кислота, $\text{HNO}_3$	ОСЧ 18-4	ГОСТ 11125-84
Соляная кислота, $\text{HCl}$	ОСЧ	ГОСТ 14261-77
Алюминий азотнокислый 9-водный, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ОСЧ 17-3	ТУ 6-09-3657-74
Алюминий хлористый 6-водный, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	хч	ТУ 2-191-10
Спирт этиловый, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	экстра	ГОСТ 5962-2013
Ацетон, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	ОСЧ 9-5	ТУ 6-09-3513-86
Оксид иттрия, $\text{Y}_2\text{O}_3$	ИтО-И	ТУ 48-4-524-90
Дистиллированная вода, $\text{H}_2\text{O}$	степень чистоты 2	ГОСТ 52501-2005
Оксид неодима, $\text{Nd}_2\text{O}_3$	НО-Л	ТУ 48-4-523-9
Поливинилпироллидон (ПВП), $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	низкомолекулярный	ТУ 42-0345-4367-03

Продолжение таблицы 2.1

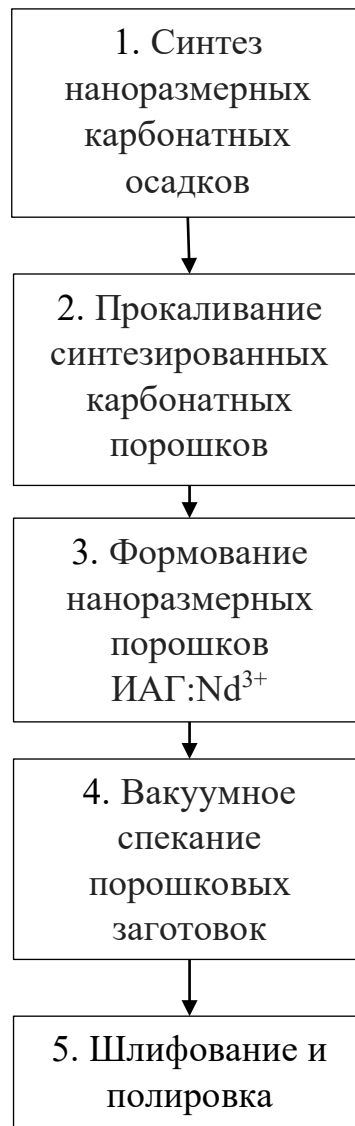
Оксид скандия	СкО-3	ТУ 48-4-417-87
---------------	-------	----------------

## 2.2 Методика эксперимента

Блок-схема методики синтеза прозрачной керамики приведена на Рисунке 2.1. Она состоит из нескольких следующих друг за другом технологических процессов, таких как:

1. синтез наноразмерных карбонатных осадков;
2. прокаливание синтезированных карбонатных порошков для получения наноразмерных порошков ИАГ:Nd<sup>3+</sup>;
3. формование заготовок из полученных наноразмерных порошков;
4. вакуумное спекание порошковых заготовок;
5. шлифовка и полировка спеченных керамических образцов ИАГ:Nd<sup>3+</sup>.

Как было показано в Главе 1, введение даже незначительных примесей в шихту критически сказывается на оптико-спектроскопических свойствах прозрачной керамики. Отличительной особенностью приведенной методики является отсутствие помола порошков на всех этапах синтеза керамики, а также отсутствие спекающих добавок, таким образом минимизируется возможность попадания примесей в шихту в процессе синтеза керамических образцов.



*Рисунок. 2.1 Блок-схема методики синтеза прозрачной керамики ИАГ:Nd<sup>3+</sup>*

На первом этапе синтезировали карбонатный прекурсор методом количественного совместного осаждения. Для предотвращения агломерации частиц в процессе синтеза в осадитель вводили поливинилпирролидон в качестве поверхностно-активного вещества. Подробная схема технологического процесса синтеза наноразмерных прекурсоров приведена на Рисунке 2.2. В литературном обзоре приведены данные успешного использования для синтеза прозрачной керамики как хлоридов, так и нитратов в качестве исходных компонентов, таким образом в качестве источников ионов алюминия были использованы водные растворы хлорида либо нитрата алюминия (Таблица 2.1), а в качестве источника ионов иттрия и неодима – соответствующие растворы оксида иттрия и неодима в

соляной (в случае использования хлорида алюминия), либо азотной (в случае использования нитрата алюминия) кислотах. Взвешивание проводили на аналитических весах с учетом потерь при прокаливании исходных реактивов по рассчитанным для каждого стехиометрического состава ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  и ИСАГ: $\text{Nd}^{3+}$  формулам ( $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , при  $x=0,03-0,06$  и  $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$ , при  $x=0,03-0,06$ ).

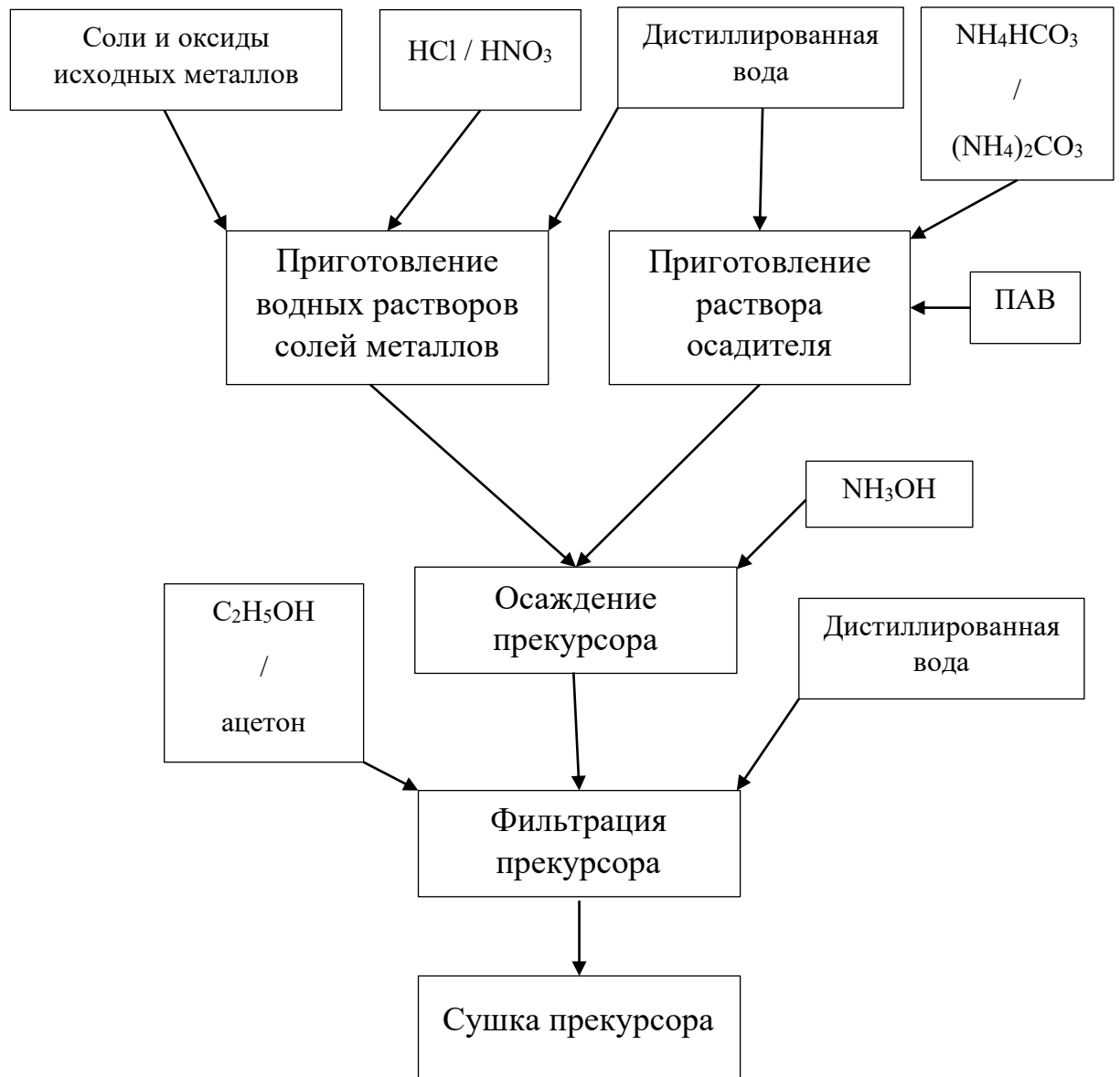


Рисунок 2.2 Схема технологического процесса синтеза наноразмерных прекурсоров



В качестве осадителя использовали смесь карбоната и гидрокарбоната аммония в соотношении необходимом для достижения требуемого значения водородного показателя. Концентрация раствора солей металлов составляла 0,15 – 0,5 М по катионам  $Al^{3+}$ , концентрация осадителя варьировалась в диапазоне 1,5 – 1,8 М. Осадитель использовали в двойном – тройном избытке, рассчитанном по реакции осаждения карбонатов. В качестве ПАВ в осадитель вводили поливинилпирролидон с молекулярной массой 12000 (ПВП12к) или 58000 (ПВП58к) 5 – 25 мас.% в расчете на массу осадка. Для поддержания уровня pH в заданном диапазоне в процессе синтеза в среду осаждения вводили водный раствор аммиака. Сливание растворов производили обратным методом: раствор солей металлов добавляли в осадитель по капельно со скоростью 5 – 15 мл/мин с помощью перистальтического насоса при постоянном перемешивании и контроле температуры и уровня pH в среде осаждения (Рисунок 2.3).



*Рисунок 2.3 Оборудование для совместного осаждения карбонатного прекурсора*

Полученный осадок подвергали старению в среде осаждения 1 час – 10 суток, после чего промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального уровня pH на воронке Бюхнера (Рисунок 2.4). Влажный прекурсор осушали с использованием ацетона либо этилового спирта и досушивали до постоянной массы на воздухе при комнатной температуре.



*Рисунок 2.4 Промывание и сушка карбонатного прекурсора на воронке Бюхнера*

В результате синтеза получали рыхлый слабо-агломерированный нанопорошок белого цвета, легко проходящий через полимерную сетку с размером ячейки 20 – 40 мкм.

Полученный прекурсор прокаливали в корундовых тиглях на воздухе в высокотемпературной печи СНОЛ 12/16 (Рисунок 2.5) со скоростью нагрева 1 – 20 °С/мин, с максимальной температурой 600 – 1400 °С и выдержкой при максимальной температуре 1 – 10 часов.



*Рисунок 2.4 Высокотемпературная печь СНОЛ 12/16*

В результате прокаливания получали рыхлый слабо-агломерированный нанопорошок белого цвета, легко проходящий через полимерную сетку с размером ячейки 20 – 40 мкм.

Полученный оксидный порошок ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  формовали методом одноосного прессования в стальной пресс-форме на гидравлическом прессе П-50 (Рисунок 2.5) при давлении прессования 50-200 МПа.



*Рисунок 2.5 Пресс гидравлический П-50*

Прессовки представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной 1 мм – для оптико-спектроскопических испытаний, либо образцы призматической формы с размерами 4x3x50 мм – для механических испытаний. Прессовки спекали в вакуумной печи СШВЭ-1.2,5/25 (Рисунок 2.6). Во время вакуумного спекания в камере вакуумной печи постоянно поддерживали давление не выше  $10^{-5}$  мм.рт.ст. Скорость нагрева составляла 50-300 °С/ч, максимальная температура 1600 – 1760 °С, а время выдержки 2 – 20 часов.



*Рисунок 2.6 Вакуумная печь СШВЭ-1.2,5/25*

Спеченные керамические образцы для оптико-спектроскопических испытаний и исследования микроструктуры шлифовали вручную с

использованием шлиф-порошков из карбида кремния и полировали алмазными пастами до зеркального блеска с двух сторон.

## 2.3 Методы исследований

### 2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Анализ фазового состава синтезированного карбонатного осадка и продуктов его термического разложения выполняли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Рисунок 2.7) при  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  излучении (длина волны  $\lambda=1.54183 \text{ \AA}$ , никелевый  $\beta$ -фильтр) в том числе с использованием приставки HA-1001 для исследования фазовых превращений *in situ* в диапазоне температур до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева высокотемпературной камеры с исследуемым образцом составляла  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  с выдержкой при достижении требуемой температуры в течение 20 мин.



Рисунок 2.7 Дифрактометр Shimadzu XRD-6000

Сравнительную оценку размера наночастиц проводили в том числе на основе расчета области когерентного рассеяния (ОКР), значение которой определяли по формуле Селякова-Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.1)$$

где  $D_{hkl}$  – размер ОКР, рассчитанный по дифракционному максимуму (hkl);  $\lambda$  – длина волны  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  излучения;  $\beta$  – полуширина пика (рад.);  $\theta$  – местоположение пика (град.). При этом для различных фаз анализировали следующие дифракционные максимумы: (111) для  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (211) для  $(\text{Y},\text{Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , (104) для  $\text{YAlO}_3$ , (320) для  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  и (622) для  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

### 2.3.2 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) совместно с термогравиметрическим анализом разложения карбонатных осадков проводили в воздушной атмосфере на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403Aëolos (Рисунок 2.8). Скорость нагрева образца в камере составляла 10 °С/мин, а максимальная температура – 1400 °С.



*Рисунок 2.8 Синхронный термоанализатор Netzsch STA 409*

*Luxx*

### 2.3.3 Петрографический анализ и определение микроструктуры

Петрографический анализ проводили в проходящем свете на поляризационном оптическом микроскопе ПОЛАМ Л-213 (Рисунок 2.9) на всех этапах синтеза прозрачной керамики с использованием иммерсионных масел и жидкостей с различными показателями преломления. Исследования позволяли качественно оценить фазовый состав, морфологию и степень агрегированности, коэффициенты преломления, равномерность распределения компонентов в карбонатных осадках, а также синтезированных оксидных порошках; микроструктуру и внутрикристаллическую пористость спеченной прозрачной керамики.



*Рисунок 2.9 Поляризационный оптический микроскоп*

*ПОЛАМ Л-213*

Микрофотографии поверхности аншлифов прозрачных керамических материалов проводили на оптических микроскопах Olympus GX51 и Carl Zeiss Axium Observer в отраженном свете (Рисунок 2.10).



*Рисунок 2.10 Оптический микроскоп Carl Zeiss Axium Observer*



### 2.3.4 Исследование удельной поверхности

Исследование удельной поверхности производили методом БЭТ на приборе Micromeritics TriStar 3000 (Рисунок 2.11).



*Рисунок 2.11 Прибор для измерения удельной поверхности порошковых материалов методом БЭТ Micromeritics TriStar 3000*

Метод БЭТ основан на физической абсорбции азота, образующего моно-слой на поверхности порошкового образца в соответствии с теорией Ленгмюра. Адсорбция азота проводится при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ , а дегазация при  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов. Количество адсорбированного газа, извлеченного из порошкового образца, является мерой удельной поверхности образца. Полученные данные обрабатываются в соответствии с уравнением изотермы адсорбции:

$$\frac{1}{[V_a(\frac{P_0}{P}-1)]} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (2.2),$$

где  $P$  – парциальное давление пара газа-адсорбата в равновесии с поверхностью образца при температура кипения в паскалях;  $P_0$  – давление насыщения адсорбированного газа в паскалях;  $V_a$  – объем газа, адсорбированного

при стандартных температуре и давлении (273,15 К и атмосферном давлении  $1,013 \times 10^5$  Па) в миллилитрах;  $V_m$  – объем газа, адсорбированного при стандартных температуре и давлении для создания моно-слоя на поверхности порошкового образца в миллилитрах;  $C$  – безразмерная константа, связанная с энтальпией адсорбции газа на порошковом образце.

Удельную поверхность исследуемого порошкового образца  $S_{\text{БЭТ}}$  в таком случае можно рассчитать из уравнения:

$$S_{\text{БЭТ}} = \frac{V_m N a}{m \times V} \quad (2.3),$$

где  $N$  – число Авогадро,  $a$  – эффективная площадь поперечного сечения одной молекулы адсорбата в квадратных метрах ( $0,162 \text{ нм}^2$  для азота),  $m$  – масса исследуемого порошкового образца в граммах,  $V$  – молярный объем при стандартных температуре и давлении в миллилитрах.

Сравнительную оценку размера наночастиц проводили в том числе на основе полученной методом БЭТ удельной поверхности согласно уравнению:

$$D_{\text{БЭТ}} = \frac{6000}{q \times S_{\text{БЭТ}}} \quad (2.4),$$

где  $D_{\text{БЭТ}}$  – средний размер частиц, рассчитанный по данным удельной поверхности порошковых образцов с использованием модели сферических наночастиц,  $q$  – теоретическая плотность исследуемого образца.

### 2.3.5 Исследование плотности керамических образцов

Кажущуюся плотность образцов прозрачной керамики  $\rho$  определяли методом гидростатического взвешивания. Суть метода состоит в том, что сухой образец керамики взвешивают, вакуумируют в течение 30 минут при давлении 25 мбар, затем насыщают жидкостью, которая пропитывает образец, но не взаимодействует с ним. Для керамики ИАГ такой жидкостью может выступать вода. Затем

насыщенный образец взвешивают на воздухе и в насыщающей жидкости. Кажущуюся плотность  $\rho$  вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{\rho_{ж} m_1}{m_3 - m_2} \quad (2.5),$$

Где  $m_1$  – масса сухого образца,  $m_2$  – масса насыщенного образца в жидкости,  $m_3$  – масса насыщенного образца на воздухе, а  $\rho_{ж}$  – плотность насыщающей жидкости при температуре испытания, определенной с помощью ареометра.

### 2.3.6 Электронная микроскопия

Морфологические особенности строения частиц карбонатных осадков и синтезированных оксидных порошков исследовали на растровых электронных микроскопах (РЭМ) Cross Beam 1540 Es и LEO-1420 фирмы Carl Zeiss (Рисунок 2.12).



*Рисунок 2.12 Растровый электронный микроскоп LEO-1420*

### 2.3.7 Электроакустическая спектроскопия

Свойства выделенных осадков и суспензий при их старении исследовали методом электроакустической спектроскопии на приборе DT-1201 (Dispersion Technology corp., США) [159] (Рисунок 2.13). С помощью программного обеспечения установка DT-1201 по коэффициенту затухания УЗ-колебаний разной частоты на частицах твердой фазы в суспензии рассчитывает и осуществляет графическую обработку полученных данных для среднего размера частиц дисперсной фазы и распределения их по размерам. Электрокинетический потенциал суспензии осадка рассчитывается по вибрационному току коллоида, измеренному датчиком установки. Измерение pH суспензий проводили

ионометрическим методом с помощью стеклянного электрода HORIBA TourN, подключенного к установке DT-1201.



*Рисунок 2.13 Установка электроакустической спектроскопии DT-1201 (Dispersion Technology corp., США)*

### 2.3.8 Измерение светопропускания

Спектры светопропускания полированных образцов прозрачной керамики получали на спектрофотометрах Hitachi Instruments 300 в диапазоне длин волн от 300 до 850 нм, а также Agilent Technologies Cary 5000 (Рисунок 2.14) в диапазоне длин волн от 600 до 800 нм. Толщина образцов для исследований составляла 1 мм.



*Рисунок 2.14 Оптический спектрофотометр Cary 5000 (Agilent Technologies)*

### 2.3.9 Определение предела прочности при изгибе и трещиностойкости

Механические характеристики прозрачной керамики определяли методом трехточечного изгиба на образцах призматической формы с размерами 4x3x50 мм с использованием испытательной машины Instron 3382 (Рисунок 2.15). Трещиностойкость определяли по критерию  $K_{IC}$  по методике, соответствующей международным стандартам ИСО 23146:2008, а предел прочности при изгибе в соответствии с ИСО 14704:2008. Надрез на керамических образцах делали бритвенным лезвием с нанесенной на его режущую кромку алмазной пастой в соответствии с методикой VAMAS [160]. Использование алмазной пасты с малым размером частиц (средний размер частиц менее 1 мкм) позволило получить «бездефектный» надрез с радиусом кривизны в вершине – 5-7 мкм.



Рисунок 2.15 Испытательная машина Instron 3382

### 2.3.10 Определение термостойкости

Известно [161], что не менее 55% (в зависимости от количества введенного активатора и прочих факторов) энергии накачки рассеивается в виде тепла в рабочем теле лазера. По оценкам [162] для рабочего тела лазеров ИАГ:Nd<sup>3+</sup> перепад температур ( $\Delta T$ ) от центра рабочего тела к периферии может достигать 355 °С и более. Распространенная методика оценки термостойкости прозрачных керамических материалов по критерию  $R$  [161] не позволяет напрямую перенести характеристики термостойкости на изделия, так как условия термических нагрузений (вид и скорость подачи хладагента), а также фактор размеров и формы изделия ( $S$ ) существенным образом влияют на его термостойкость.

Особенности использованной в рамках данной работы методики «локального термоудара» и устройства для ее реализации были подробно рассмотрены в работе [163] на примере плотных керамических материалов. Ее основными

преимуществами является высокая воспроизводимость условий термоцикла, что позволяет значительно снизить разброс измеренных значений остаточной прочности и трещиностойкости (по критерию  $K_{1C}$ ), а также количественно оценить сопротивление структуры материала инициированию и развитию разрушения вследствие термоудара. При этом поток хладагента охлаждает нагретый образец преимущественно в вершине надреза. Для этого образец закрепляли в держателе и помещали в разогретую до 420 °С трубчатую печь (Рисунок 2.16). Нагрев образцов в воздушной атмосфере производили в течение 15 минут, для того чтобы образец успевал полностью прогреться. Хладагент (воду) с температурой  $T=20$  °С подавали на поверхность образца (в вершину надреза) через щелевидное сопло в течение 15 секунд. Термоудар повторяли 5 раз для каждого испытуемого образца. На серии образцов после термоудара определяли остаточную прочность и трещиностойкость согласно приведенным в п. 2.3.8 методикам.



*Рисунок 2.16 Устройство для нанесения «локального термоудара»*



## **Выводы по Главе 2**

Предложены методы синтеза прозрачной керамики ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) и ИСАГ: $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Sc}_y\text{Al}_{5-y}\text{O}_{12}$ ) при  $x=0,03-0,06$ , основанные на методе совместного осаждения карбонатных соединений, прокаливании полученных осадков для формирования порошков ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  и ИСАГ: $\text{Nd}^{3+}$  заданного стехиометрического состава, прессования полученных порошков и вакуумного спекания полученных прессовок. Особенностью предложенного метода является использование ПВП12к и ПВП58к в качестве поверхностно-активного вещества в процессе обратного осаждения для предотвращения агломерации частиц прекурсора, что приводит к образованию слабоагломерированных нанопорошков, не требующих помола на дальнейших этапах синтеза керамики, спекающейся до прозрачности без применения спекающих добавок.

Использованы современные методы исследования материалов и процессов, происходящих на различных этапах синтеза прозрачной керамики, для глубокого изучения этих процессов.

### 3.1 Оптически прозрачная керамика на основе ИАГ:Nd<sup>3+</sup>

Рассмотрим подробнее каждый этап предложенного в Главе 2 метода получения монодисперсных монофазных карбонатных нанопорошков в растворах высокомолекулярных соединений для их использования в качестве прекурсоров наночастиц активированного ИАГ:Nd<sup>3+</sup>, позволяющий синтезировать прозрачную керамику с повышенными механическими свойствами без использования спекающих добавок.

#### 3.1.1 Влияние параметров синтеза на формирование монодисперсных наноразмерных карбонатных прекурсоров ИАГ:Nd<sup>3+</sup>

Как было показано в Главе 1, для получения керамики с высокой прозрачностью необходимо формирование наночастиц с размерами близкими к мономодальным и узким распределением частиц по размерам, при сохранении количественного характера совместного осаждения ИАГ:Nd<sup>3+</sup> для исключения возможности формирования побочных фаз с отличным от основной коэффициентом преломления. Также в ранних работах ученых ИМЕТ РАН показано, что при совместном осаждении карбонатных осадков оксидные порошки, полученные термическим разложением, наследуют морфологические особенности таких карбонатных осадков [38]. Таким образом одной из задач исследования является выявление оптимальных условий получения слабо агломерированных карбонатных порошков с мономодальным узким распределением частиц по

размерам при сохранении количественного характера осаждения всех компонентов системы ИАГ:Nd<sup>3+</sup>.

Для исследований формирования карбонатного осадка в процессе обратного совместного осаждения, а также для исследования процессов «старения» таких осадков был проведен эксперимент, схема которого была подробно описана в Главе 2. В качестве источника катионов металлов использовали смесь водных растворов солей хлороводородной кислоты в нужном стехиометрическом соотношении с концентрацией 0,5М по катиону Al<sup>3+</sup> и водородным показателем pH 1,85. В качестве осадителя использовали 1,8М водный раствор гидрокарбоната аммония NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> в двойном избытке в смеси с раствором NH<sub>4</sub>OH с добавлением в качестве ПАВ ПВП12к 5 мас.% с pH 8,92. После сливания растворов и завершения процесса осаждения значение pH нейтральной системы составляло 7,36. Полученные осадки выдерживали в вязкой среде осаждения при комнатной температуре в течение 116 ч при непрерывном перемешивании с отбором проб для исследования. Для контроля полноты осаждения прекурсоров использовали оксалатные и гидроксидные методики в соответствии с [164].

В процессе старения аморфного осадка выделяются два последовательно кристаллизующихся гидрокарбоната (Y,Nd)(OH)CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O и NH<sub>4</sub>Al(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и полученный прекурсор является смесью этих соединений. Интенсивные рефлекссы на рентгенограммах проб двухфазного прекурсора, отобранных в процессе «старения» осадка, относятся к гидрокарбонату иттрия Y(OH)CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (Рисунок 3.1). Условия его образования и морфологические особенности форм выделения в реакциях осаждения гидрокарбонатом аммония подробно рассмотрены в работах [165,166]. Параметры эксперимента выбирались в соответствии с этими данными для реализации количественного характера совместного осаждения катионов Nd<sup>3+</sup> и Y<sup>3+</sup>.

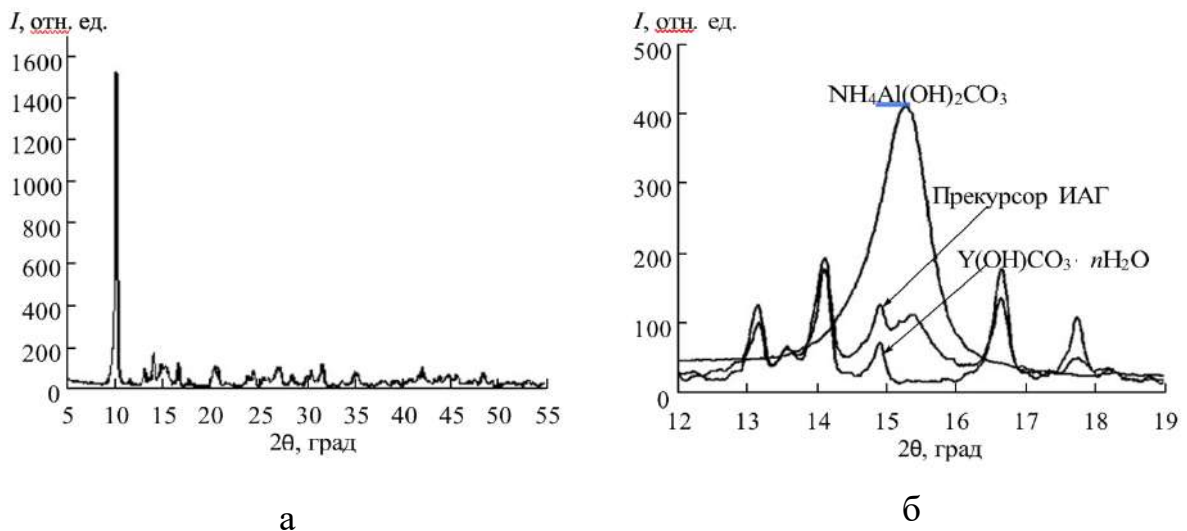


Рисунок 3.1 Рентгенограмма бинарного прекурсора  $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O + NH_4Al(OH)_2CO_3$  после 116 ч “старения” в среде осаждения (а) и фрагменты рентгенограмм бинарного прекурсора ИАГ: $Nd^{3+}$  после 92 ч “старения” в среде осаждения и его составляющих  $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O$  и  $NH_4Al(OH)_2CO_3$ , полученных в отдельных процессах осаждения (б)

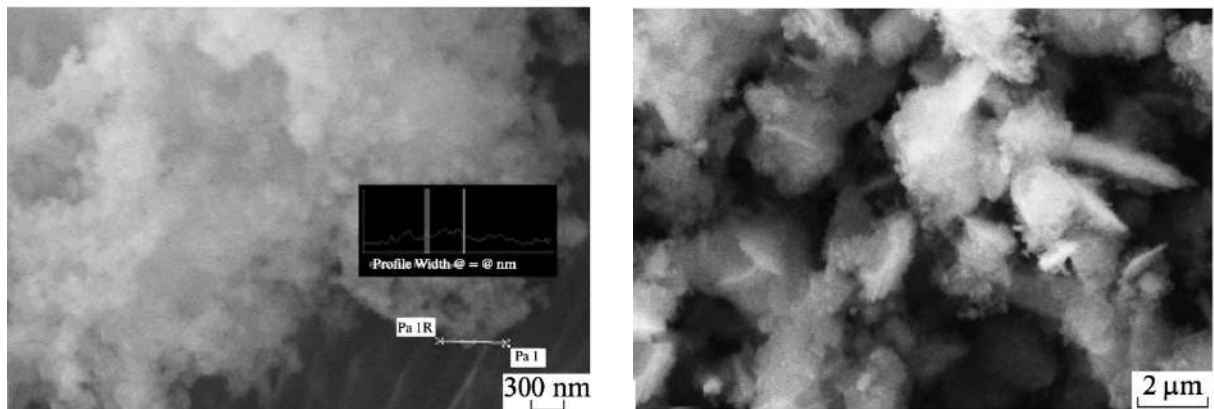
В условиях рассматриваемого эксперимента начало кристаллизации гидрокарбоната иттрия в полученном осадке и его выделение в форме отдельной кристаллической фазы отмечается уже в течение первого часа после завершения процесса осаждения. При длительном выдерживании осадков (до 116 часов) в растворе ПАВ размеры ОКР наночастиц гидрокарбоната  $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O$  изменяются незначительно, в пределах 30-35 нм. Начало кристаллизации второго компонента прекурсора – алюминийсодержащего основного карбоната  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  гексагональной сингонии с пространственной группой  $R6_3/mcm(193)$  (JCPDS, карточка № 29-0106), так называемого аммониевого даусонита, на рентгенограмме осадка отмечается лишь после его выдерживания в среде осаждения в течение не менее 2 часов. Размер ОКР для наночастиц  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  в растворе ПВП12к остается устойчивым даже после 116 часов «старения» и составляет порядка 10-12 нм. До начала кристаллизации аммониевого даусонита он находится в аморфном состоянии.

Возможность замещения иттрия неодимом в решётке  $Y(OH)CO_3$  [167] подтверждается изоморфизмом  $Y(OH)CO_3$  (P212121,  $a = 6.9591$ ,  $b = 4.8141$ ,  $c = 8.4722$ , ICSD CC 245345) и орторомбической модификации  $Nd(OH)CO_3$  (Pnma,  $a = 7.2333$ ,  $b = 4.964$ ,  $c = 8.4908$ , ICSD CC 240896) по сингонии и всем позициям с точностью до зеркальной симметрии, нарушенной в  $Y(OH)CO_3$ . Различия периодов  $a$ ,  $b$  и  $c$  между  $Y(OH)CO_3$  и  $Nd(OH)CO_3$  очень невелики: 3.9%, 3.1% и 0.2% соответственно, вследствие того, что расширение ячейки при замене Y на Nd частично компенсируется повышением координационного числа Nd с 9+1 до 10, а также уменьшением степени вынужденного растяжения водородных связей. Эти структурные особенности делают возможным существование непрерывного ряда твердых растворов  $(Y,Nd)(OH)CO_3$ .

В отличие от этого, у  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  (ICSD CC 10027) неизвестны изоморфные аналоги для иттрия и лантаноидов, которые в присутствии воды или гидроксогрупп предпочитают высокие координационные числа. К тому же, если для Y координационное число 6 еще присутствует в стабильной форме безводного оксида, то для метастабильного  $Nd_2O_3$  со структурой с координационным числом 6 в базе ICSD полнокоординатные данные отсутствуют. Измерялся только период решетки (ICSD CC 645657, 645662, 645664), соответствующий средней длине связи  $Nd-O = 0,23845$  нм. Это на 24,7% больше средней длины связи  $Al-O = 0,19125$  нм в корунде (например, ICSD CC 25778) – такое значительное различие практически исключает возможность сокристаллизации при низкотемпературном синтезе, когда различие геометрий и энергий очень значимо.

РЭМ изображения бинарного прекурсора в процессе старения приведены на Рисунке 3.2. Синтезированный прекурсор ИАГ: $Nd^{3+}$  после выдерживания осадка в среде осаждения в течение не менее 2 часов представляет собой бинарную нанокристаллическую систему  $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O - NH_4Al(OH)_2CO_3$  с размерами частиц 30-35 нм для первого и 10-12 нм для второго соединения с удельной поверхностью  $74 \text{ м}^2/\text{г}$ . Петрографический анализ и РЭМ фиксировали в осадке отдельные частицы правильной ромбической формы (Рисунок 3.2), наличие которых свидетельствует о начале процесса кристаллизации двойного

гидрокарбоната  $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ , структура которого относится к орторомбической симметрии [167]. Наблюдаемые на снимках частицы правильной гексагональной и ромбической формы по сути являются агломератами соответственно алюминийсодержащего аммониевого даусонита  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  и гидрокарбоната  $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ , ориентация которых вдоль кристаллографических осей придает частицам идиоморфный облик.

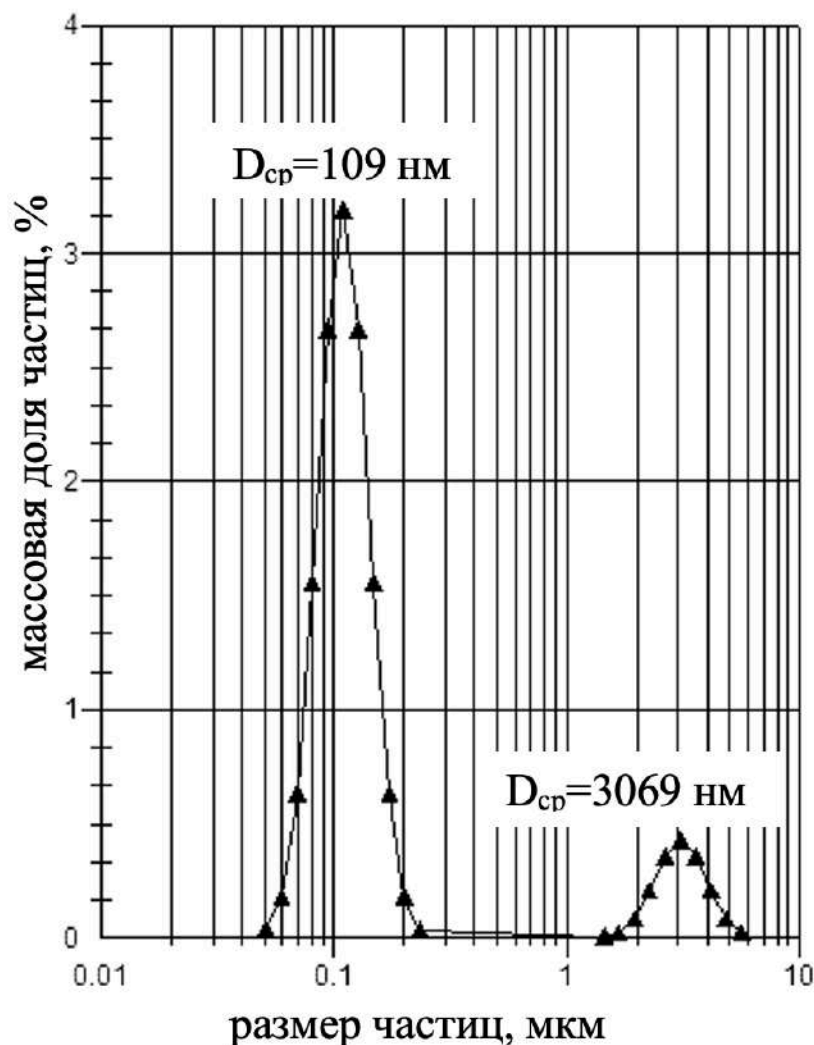


*Рисунок 3.2 РЭМ-изображения карбонатного прекурсора после 1 часа «старения» в среде осаждения (слева) и спустя 2 часа «старения» в среде осаждения (справа)*

Также исследовали изменение реологических свойств суспензий полученных осадков во взаимосвязи с изменением их фазового состава и агрегированности, размерных характеристик и морфологических особенностей форм выделения и кристаллизации прекурсора в процессе его «старения», а также влияние указанных факторов на образование монодисперсных нанопорошков ИАГ:Nd<sup>3+</sup>.

Данные электроакустической спектроскопии, петрографических и электронномикроскопических исследований свидетельствуют об имеющей место многоуровневой агломерации наночастиц осадков. Увеличение водородного показателя и продолжительности выдерживания осадков в среде осаждения приводит к снижению агрегативной устойчивости суспензии и, как следствие, к образованию «жестких» конгломератов частиц твердой фазы с бимодальным распределением их по размерам и ростом со временем доли крупной фракции. Так,

после выдерживания осадка в среде осаждения с  $\text{pH} = 8,07$  в течение 72 часов в отсутствие ПВП12к прекурсор ИАГ характеризуется бимодальным распределением конгломератов частиц по размерам со средним размером  $109 \pm 11$  нм для первой фракции и  $3069 \pm 11$  нм для второй при отношении первой фракции ко второй  $m_1/m_2 = 8,33$  (Рисунок 3.3), при этом удельная поверхность таких порошков составляет  $24 \text{ м}^2/\text{г}$ .



*Рисунок 3.3 Распределение конгломератов частиц прекурсора ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  по размерам после «старения» в среде осаждения с  $\text{pH}=8,07$  в отсутствие ПАВ в течение 72 часов*

Напротив, использование ПВП12к в процессе синтеза приводит к формированию «мягких» агломератов частиц и препятствует их росту в среде осаждения в процессе «старения». На Рисунке 3.4 приведен график бимодального

распределения агломератов частиц осадка по размерам после его выдерживания в растворе ПВП12к в течение 72 часов со средним размером частиц  $61 \pm 50$  нм для первой фракции и  $734 \pm 50$  нм для второй при отношении первой фракции ко второй  $m_1/m_2 = 4,5$ . Удельная поверхность таких порошков составляет  $68 \text{ м}^2/\text{г}$ .

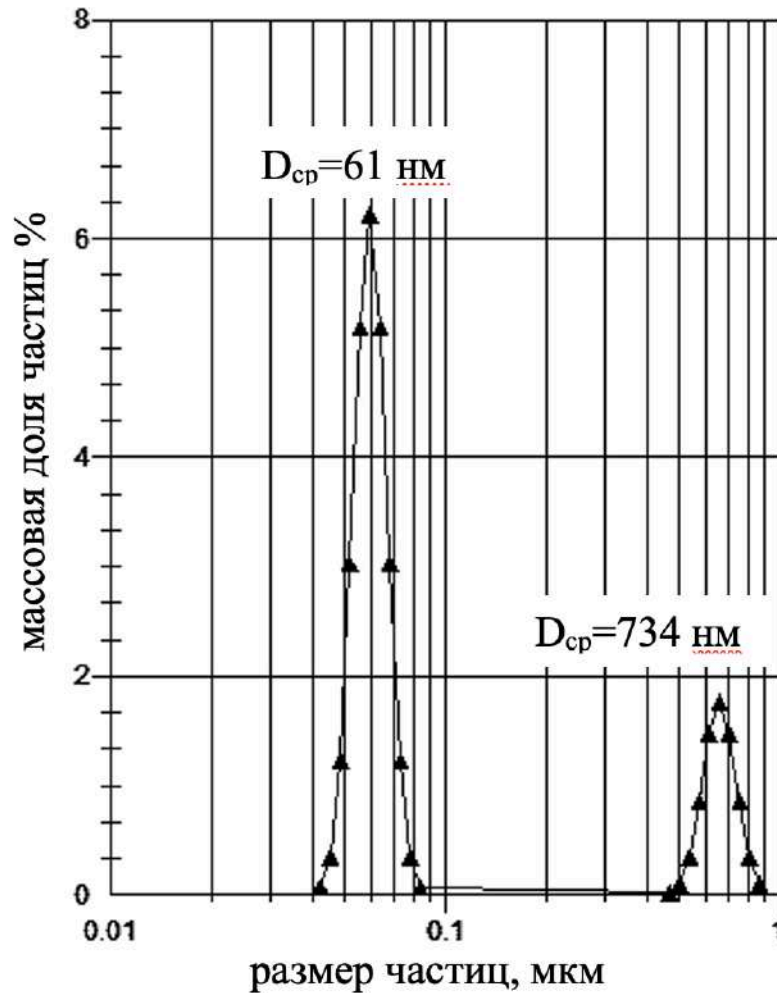
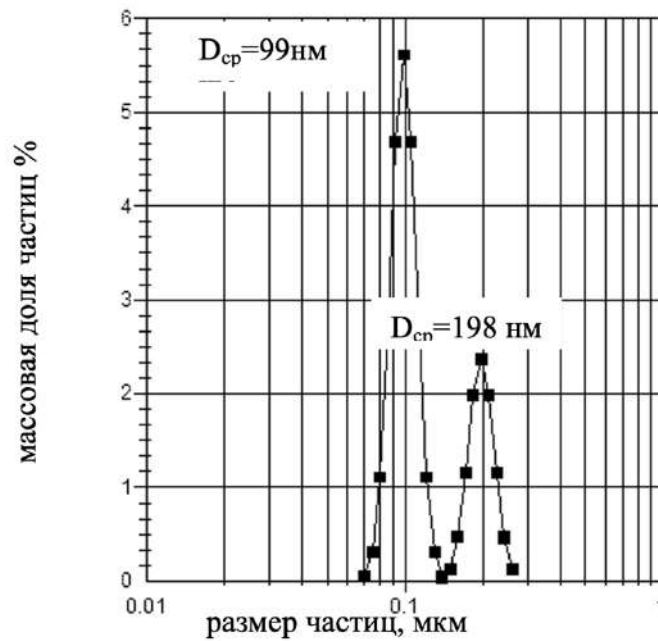


Рисунок 3.4 Распределение конгломератов частиц прекурсора ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  по размерам после «старения» в среде осаждения с  $\text{pH}=8,07$  в растворе 5 мас.% ПВП12к в течение 72 часов

Для получения мономодального распределения агломератов прекурсора по размерам использовали 5 мас.% ПВП12к. Свежеполученный после осаждения продукт (при  $\text{pH} = 7,62$ ) характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам, близким к мономодальному, со средними размерами  $99 \pm 11$  нм для первой и  $198 \pm 11$  нм для второй фракции (Рисунок 3.5) при  $m_1/m_2 = 3,33$  в суспензии с дзета-потенциалом  $-1,26$  мВ и удельной поверхностью  $124 \text{ м}^2/\text{г}$ .





*Рисунок 3.5 Распределение агломератов частиц по размерам свежееосажденного при  $pH=7,62$  прекурсора ИАГ: $Nd^{3+}$  с использованием 5мас.% ПВП12к*

Невысокое по абсолютной величине значение дзета-потенциала свидетельствует о достаточно низкой агрегативной устойчивости суспензии свежеполученного осадка. В течение первого часа «старения» при непрерывном перемешивании суспензии значение  $pH$  раствора, вследствие частичного разложения избытка осадителя, возрастает до 7,86, при этом агрегированность прекурсора изменяется и распределение частиц по размерам становится мономодальным со средним размером  $112 \pm 11 \text{ нм}$  (Рисунок 3.6а).

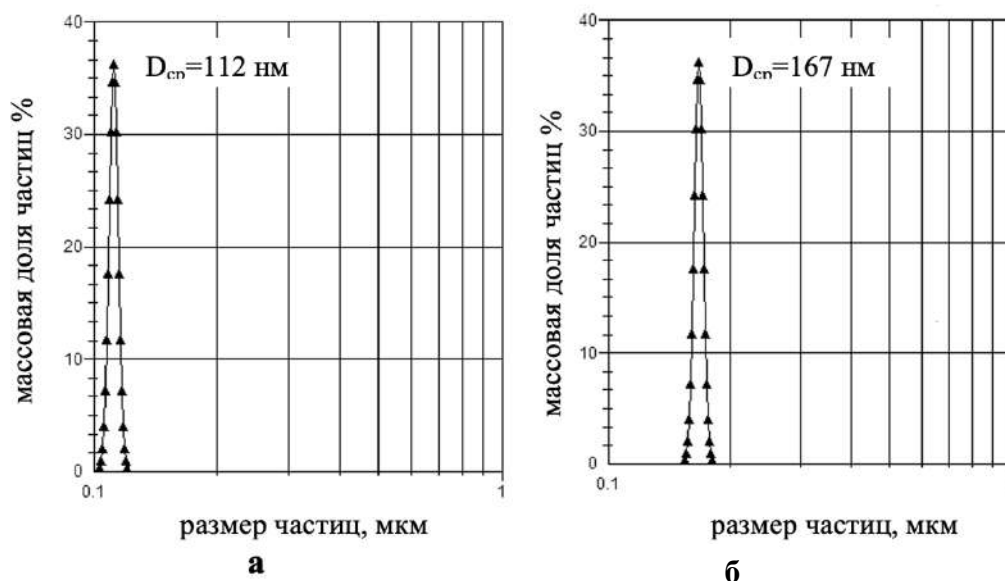
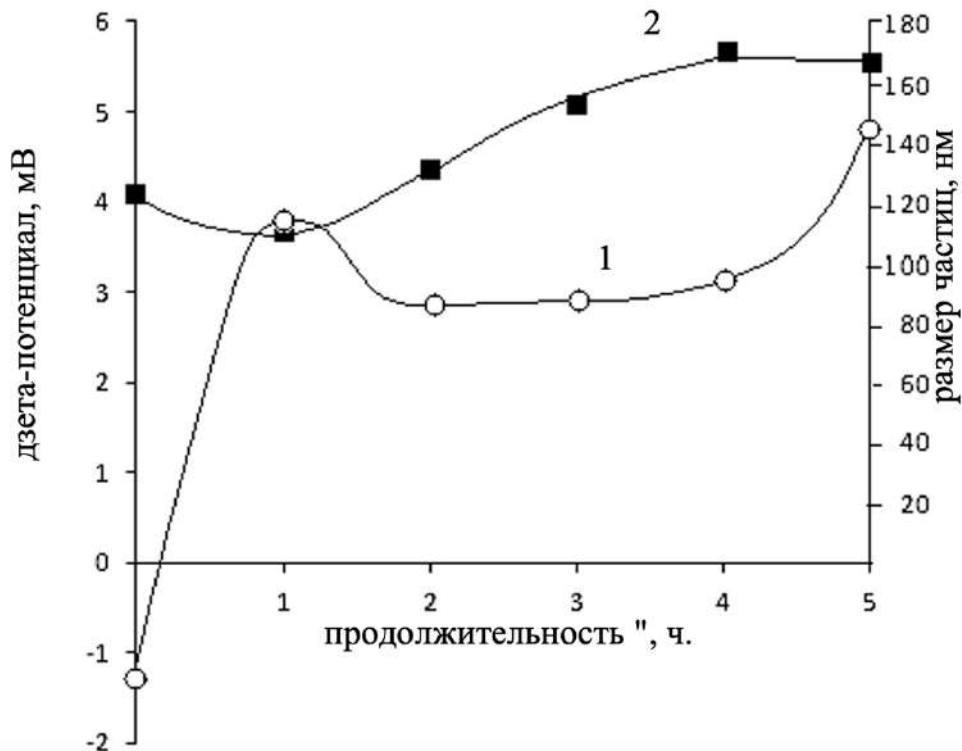


Рисунок 3.6 Мономодальное распределение агломератов частиц по размерам прекурсора ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  после 1-ого часа старения осадка при  $\text{pH}=7,86$  и  $\zeta$ -потенциале =  $+3,8$  мВ (а) и после 5 часов старения при  $\text{pH}=7,89$  и  $\zeta$ -потенциале =  $+4,84$  мВ (б) с использованием 5мас.% ПВП12к в качестве ПАВ

После выдерживания осадка в среде осаждения с  $\text{pH}$  7,87 - 7,89 до 5 часов средний размер конгломератов наночастиц осадка увеличивается до 167-170 нм при сохранении мономодального распределения конгломератов частиц по размерам (Рисунок 3.6б), при этом дзета-потенциал системы возрастает до ( $+4,84$  мВ) (Рисунок 3.7). Перемена знака дзета-потенциала коллоида с (-) на (+) свидетельствует об изменении ионного состава поверхности частиц твердой фазы при осаждении и кристаллизации частиц даусонита на поверхности частиц гидрокарбоната иттрия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при «старении» карбонатных осадков в среде осаждения происходят процессы кристаллизации и роста частиц прекурсора, образующих под действием сил притяжения Ван-дер-Ваальса ансамбли слипшихся частиц, из которых в процессе термообработки и синтеза порошков ИАГ формируются жесткие агломераты.



*Рисунок 3.7 Изменение  $\zeta$ - потенциала дисперсной системы (1) и размеров агломератов частиц твердой фазы (2) в зависимости от продолжительности «старения» осадка в среде осаждения с использованием 5мас.% ПВП12к в качестве ПАВ*

При увеличении концентрации ПВП12к до 10 мас.% и после выдерживания осадка, в вязкой среде осаждения в течение 10 суток при комнатной температуре и значении рН 8,4 осадок представлял из себя слабо закристаллизованный порошок с удельной поверхностью 176 м<sup>2</sup>/г. Единственной кристаллической фазой, идентифицированной методом РФА, является аммониевый даусонит NH<sub>4</sub>Al(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Рисунок 3.8). Большая часть выделенного осадка находится в аморфном состоянии. Петрографический анализ фиксирует отсутствие в осадке частиц ромбической формы. РЭМ-изображение полученных прекурсоров приведено на Рисунке 3.9, а распределение агломератов по размеру после сушки в этаноле – на рисунке 3.10.

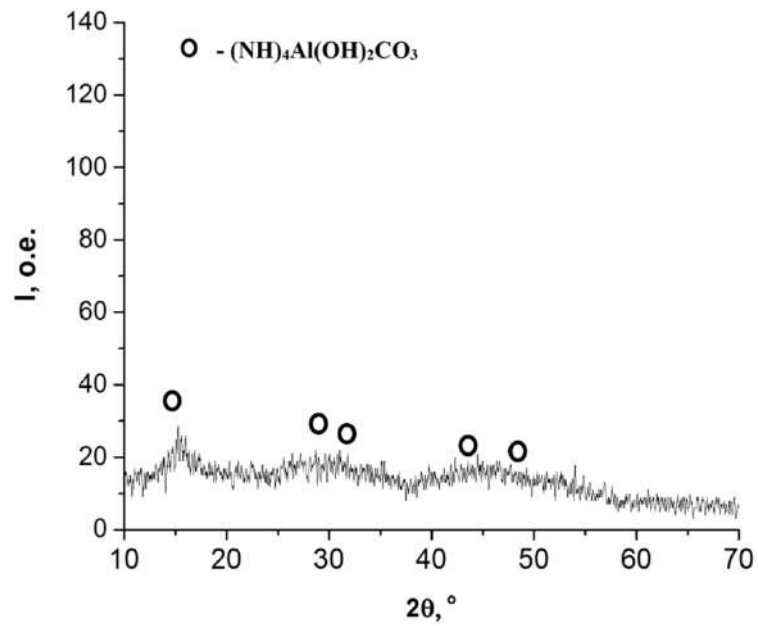


Рисунок 3.8 Рентгенограмма слабо кристаллического карбонатного прекурсора, полученного осаждением при  $pH=8,4$ , после 10 суток «старения» в среде осаждения в присутствии 10 мас.% ПВП12к

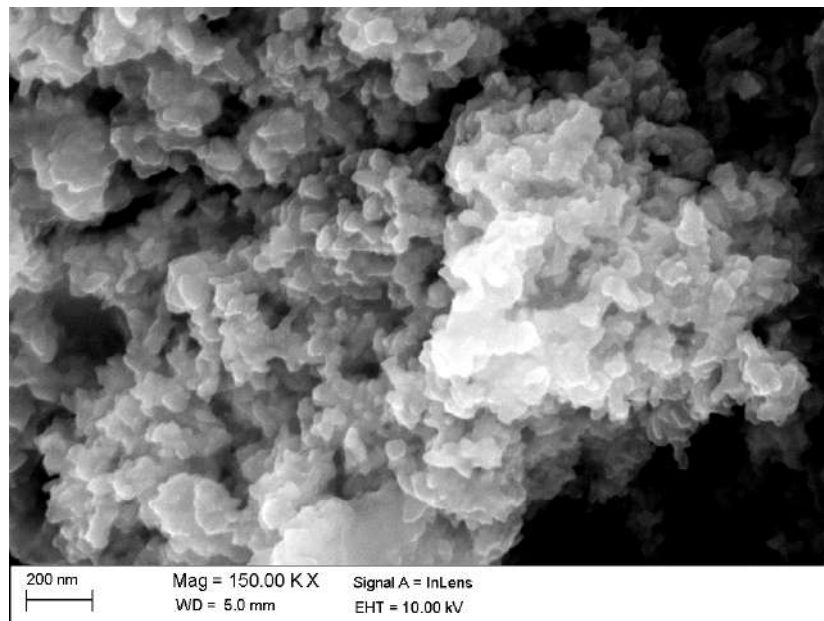


Рисунок 3.9 РЭМ-изображение агломератов частиц прекурсора ИАГ: $Nd^{3+}$ , полученного осаждением при  $pH=8,4$ , после 10 суток «старения» в среде осаждения в присутствии 10 мас.% ПВП12к, промывки, выдерживании в этаноле 30 минут и последующей сушке при комнатной температуре

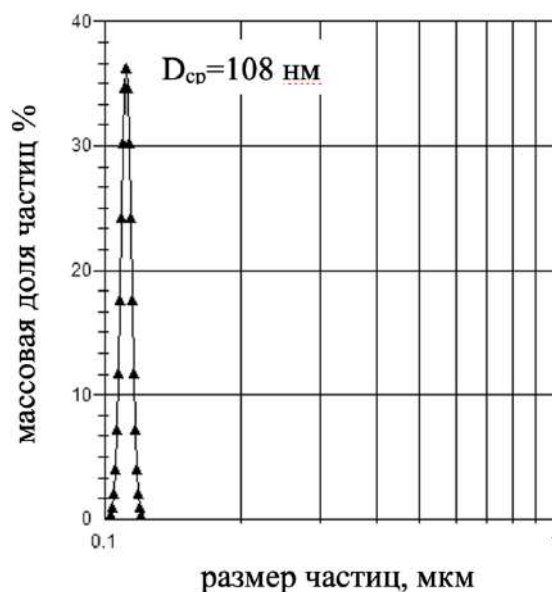


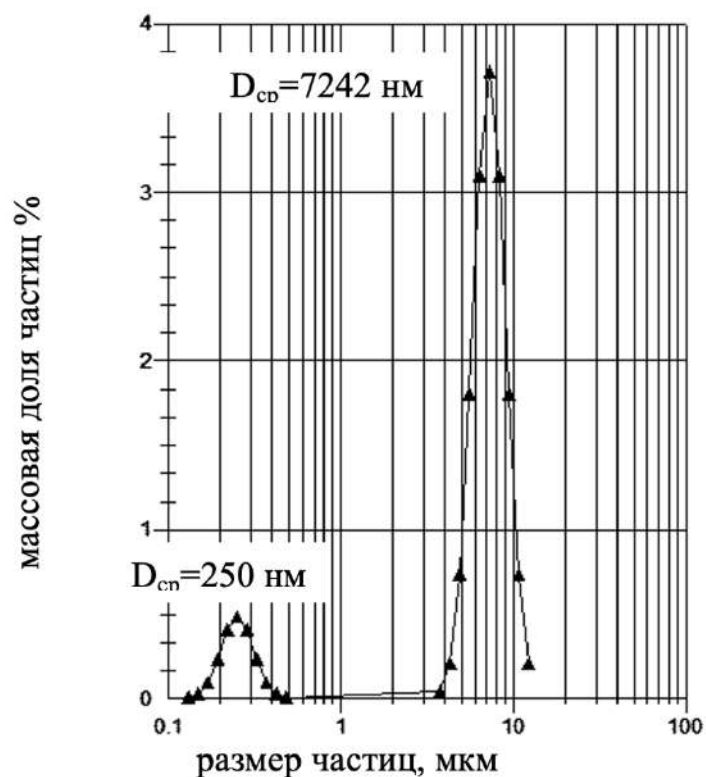
Рисунок 3.10 Распределение агломератов частиц прекурсора ИАГ:Nd<sup>3+</sup> по размерам («старение» 10 суток при pH=8,4 в растворе 10 мас.% ПВП12к, промывка в дистиллированной воде, выдерживание в этаноле 30 минут)

Таким образом, при длительном «старении» осадка в присутствии высокомолекулярного ПАВ и значении pH 8,4, двойной гидрокарбонат (Y,Nd)(OH)CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O частично аморфизируется, что приводит к увеличению удельной поверхности и формированию монодисперсных слабоагломерированных нанопорошков карбонатного прекурсора ИАГ:Nd<sup>3+</sup>.

Стоит отметить, что в случае использования в качестве источников катионов металлов в маточном растворе не хлоридов, а нитратов, удельная поверхность полученных осадков незначительно снижается. Так, после выдерживания осадка, полученного из раствора солей азотной кислоты в течение 10 суток при комнатной температуре и значении pH 8,4 осадок представляет собой слабо закристаллизованный порошок с удельной поверхностью 146 м<sup>2</sup>/г. В остальном осадки ведут себя схожим с осадками, полученными из солей хлороводородной кислоты, образом.

Показано, что сушка отфильтрованных осадков ацетоном ухудшает свойства порошков, способствуя образованию крупных агломератов частиц прекурсора (на Рисунке 3.11 средний размер фракции до 7,24 мкм) и соответственно появлению в

оксидных порошках гранатовой фазы жестких агрегатов частиц, что приводит к неравномерности спекания материалов и ухудшению функциональных свойств керамики.



*Рисунок 3.11 Распределение агрегатов частиц прекурсора ИАГ:Nd<sup>3+</sup> по размерам после выдерживания в ацетоне 30 минут*

Напротив показано, что в отличие от диметилкетона промывка и выдерживание карбонатных осадков в этаноле способствует их лучшему диспергированию. Так, выдерживание свежего осадка со средними размерами частиц основных фракций  $99 \pm 11$  и  $198 \pm 11$  нм (Рисунок 3.5) в этиловом спирте приводит к разрушению агрегатов крупной фракции и постепенному формированию монодисперсных осадков (Рисунок 3.12).

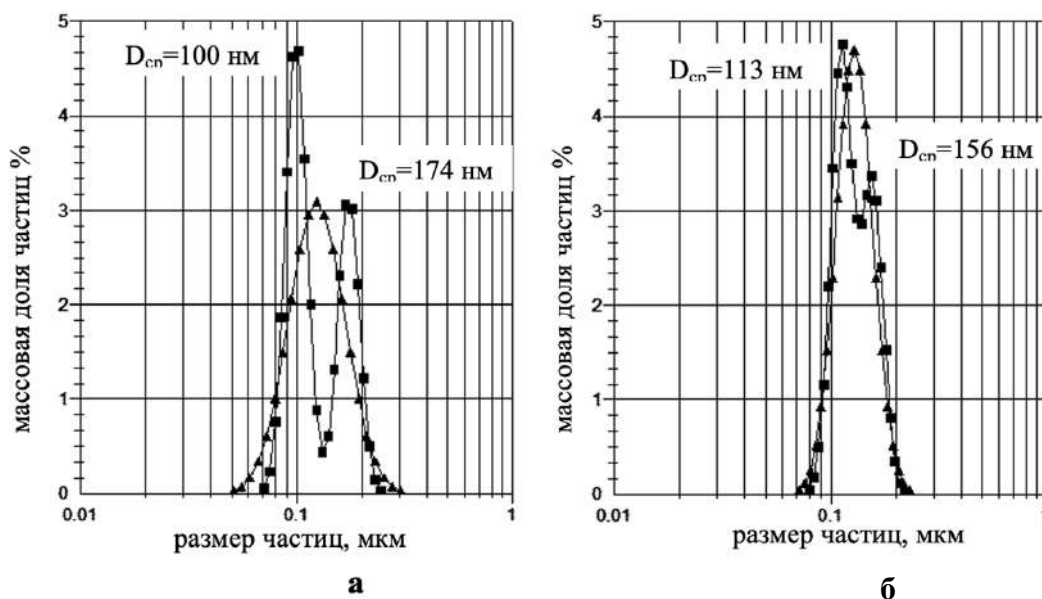


Рисунок 3.12 Распределение агломератов частиц по размерам (аппроксимация би- и логнормальным распределениями) свежеполученного прекурсора ИАГ: $Nd^{3+}$  с исходным бимодальным распределением частиц по размерам (99 и 198 нм на Рисунке 3.5) после диспергирования осадка в этаноле (а) и выдерживания его в этаноле в течение 20 мин (б)

Использование более концентрированных растворов ПВП либо ПВП с более высокой молекулярной массой при одинаковых условиях синтеза способствует получению порошков с более высокой удельной поверхностью вплоть до  $330 \text{ м}^2/\text{г}$  (Таблица 3.1), однако повышение концентрации ПАВ и его молекулярной массы приводит к образованию более вязкой среды, что сильно затрудняет дальнейшую отмывку осадка и увеличивает затраченное на этот технологический процесс время. Оптимальным в этом отношении является использование ПВП12к 5-10 мас.%, что приводит к формированию осадков с высокой удельной поверхностью, при этом не увеличивая время промывки осадков.

Таблица 3.1 – Зависимость удельной поверхности от молекулярной массы и концентрации используемого высокомолекулярного ПАВ

Используемый ПАВ	ПВП12к				ПВП58к
	5	10	15	25	
Концентрация ПАВ, мас.%	5	10	15	25	5
Удельная поверхность осадка, м <sup>2</sup> /г	136	174	280	330	172

Таким образом установлены закономерности влияния рН, продолжительности «старения» выделенных осадков и условий их сушки на фазовый состав, агрегированность, размерные характеристики продуктов выделения и кристаллизации прекурсора при его получении методом химического осаждения из разбавленного раствора солей соляной или азотной кислот гидрокарбонатом аммония или смесью гидрокарбоната и гидроксида аммония. Выбраны три схемы получения монодисперсных «мягких» конгломератов порошков прекурсоров (Таблица 3.2):

1. кристаллические нанопорошки (далее Прекурсор 1) бинарной системы  $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O + NH_4Al(OH)_2CO_3$  с размерами частиц 30-35 нм для первого и 10-12 нм для второго соединения, полученные путем обратного совместного осаждения солей хлороводородной кислоты с концентрацией 0,5М по катионам  $Al^{3+}$  в 1,8М водный раствор гидрокарбоната аммония  $NH_4HCO_3$  в двойном избытке в смеси с раствором  $NH_4OH$  с добавлением в качестве ПАВ ПВП12к 5 мас.%, подвергнутые «старению» в среде осаждения в течение 4 часов при рН 7,87 - 7,89, а затем промытые в этиловом спирте в течение 30 минут для получения устойчивых монодисперсных агломератов частиц с размерами порядка 100 нм и удельной поверхностью 136 м<sup>2</sup>/г. РЭМ-изображение таких прекурсоров приведено на Рисунке 3.13;



2. слабо закристаллизованные карбонатные нанопорошки (далее Прекурсор 2), полученные методом совместного обратного осаждения солей хлороводородной кислоты с концентрацией 0,15М по катионам  $Al^{3+}$  в 1,8М водный раствор гидрокарбоната аммония  $NH_4HCO_3$  в тройном избытке с добавлением в качестве ПАВ ПВП12к 10 мас.%, подвергнутые «старению» в среде осаждения в течение 10 суток при рН 8,2 - 8,4, а затем промытые в этиловом спирте в течение 30 минут для получения устойчивых моодисперсных агломератов частиц с размерами порядка 100 нм и удельной поверхностью 174 м<sup>2</sup>/г. РЭМ-изображение таких прекурсоров приведено на Рисунке 3.9;

3. слабо закристаллизованные карбонатные нанопорошки (далее Прекурсор 3), полученные методом совместного обратного осаждения солей азотной кислоты с концентрацией 0,15М по катионам  $Al^{3+}$  в 1,8М водный раствор гидрокарбоната аммония  $NH_4HCO_3$  в тройном избытке с добавлением в качестве ПАВ ПВП12к 10 мас.%, подвергнутые «старению» в среде осаждения в течение 10 суток при рН 8,2 - 8,4, а затем промытые в этиловом спирте в течение 30 минут для получения устойчивых моодисперсных агломератов частиц с размерами порядка 100 нм и удельной поверхностью 142 м<sup>2</sup>/г.

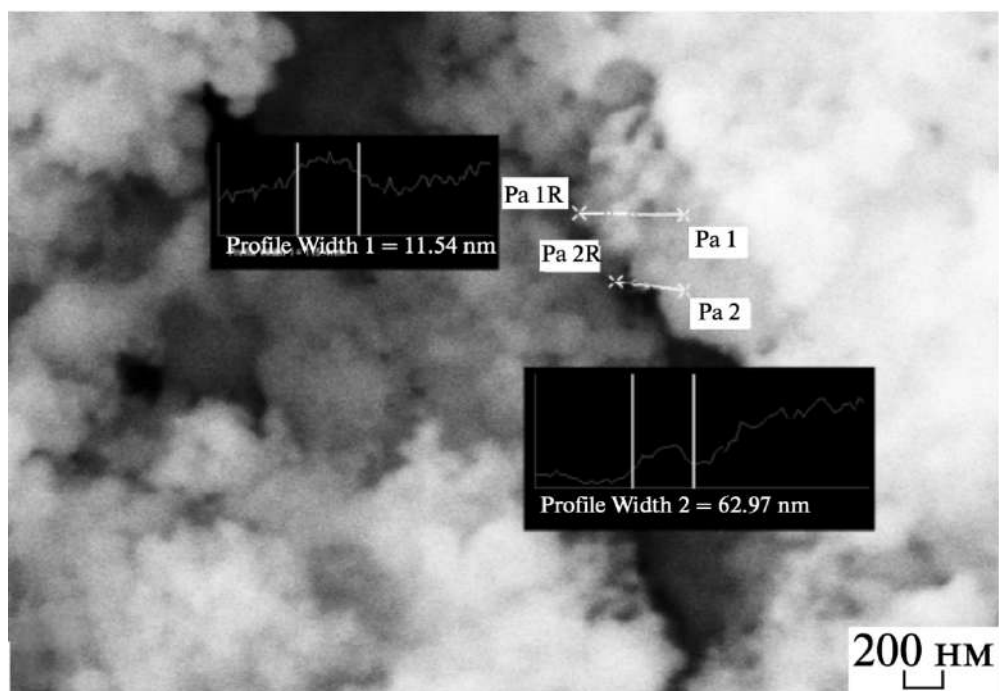


Рисунок 3.13 РЭМ-изображение прекурсора, полученного в результате «старения» в растворе высокомолекулярного ПАВ в течение 4 часов при рН 7,87 - 7,89, а затем промытые в этиловом спирте в течение 30 минут

Таблица 3.2 – Параметры осаждения карбонатных прекурсоров ИАГ:Nd<sup>3+</sup> для выбранных партий.

Номер эксперимента	Используемые для маточного раствора соли	Концентрация маточного раствора по катионам Al <sup>3+</sup>	Концентрация ПАВ, мас. %	Время «старения» в среде осаждения	рН среды осаждения	Удельная поверхность полученных прекурсоров, м <sup>2</sup> /г
1	хлориды	0,5	5	4 ч	7,9-8,0	136
2	хлориды	0,15	10	10 сут	8,2-8,4	174
3	нитраты	0,15	10	10 сут	8,2-8,4	142

### 3.1.2 Фазовые превращения в процессе термического разложения синтезированных карбонатных прекурсоров ИАГ:Nd<sup>3+</sup>

Как отмечалось в Главе 1, проблема синтеза высоко прозрачной монофазной керамики на основе граната  $Y_3Al_5O_{12}$  связана в том числе с существованием широкой области гомогенности в интервале составов  $Y_2O_3:Al_2O_3$  от 1:1 ( $YAlO_3$ ) до 3:5 ( $Y_3Al_5O_{12}$ ). Нарушение стехиометрического состава может приводить к кристаллизации дополнительных фаз и появлению в керамическом материале дополнительных рассеивающих центров, снижающих оптические свойства керамики. Таким образом, одной из задач исследования является изучение процессов фазообразования в процессе термического разложения синтезированных карбонатных осадков для обеспечения устойчивого формирования монофазного порошка ИАГ:Nd<sup>3+</sup>.

Разложение двухфазного Прекурсора 1 при нагревании начинается при температуре 100 °С, а при 145 °С, по данным РФА, он находится в аморфном состоянии. Повышение температуры до 600 °С сопровождается появлением на рентгенограммах анализируемых проб основных дифракционных линий кубического  $Y_2O_3$  (Рисунок 3.14) и формированием на его основе твердого раствора изовалентного замещения  $Y_{1.98}Nd_{0.02}O_3$ . При 700 °С на рентгенограмме отмечается появление слабых рефлексов, связанных с началом кристаллизации алюмината  $Y_4Al_2O_9$  орторомбической сингонии (JCPDS, карточка № 140475), а при 800 °С наряду с  $Y_2O_3$  и  $Y_4Al_2O_9$  на рентгенограмме отмечаются основные дифракционные линии гексагональной модификации  $YAlO_3$  с пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$  (JCPDS, карточка № 160219). Повышение температуры до 900 °С приводит к массовой кристаллизации граната  $Y_3Al_5O_{12}$  кубической сингонии с пр. гр.  $Ia\bar{3}d$  (JCPDS, карточка № 330040), и она становится единственной кристаллической фазой (Рисунок 3.14).

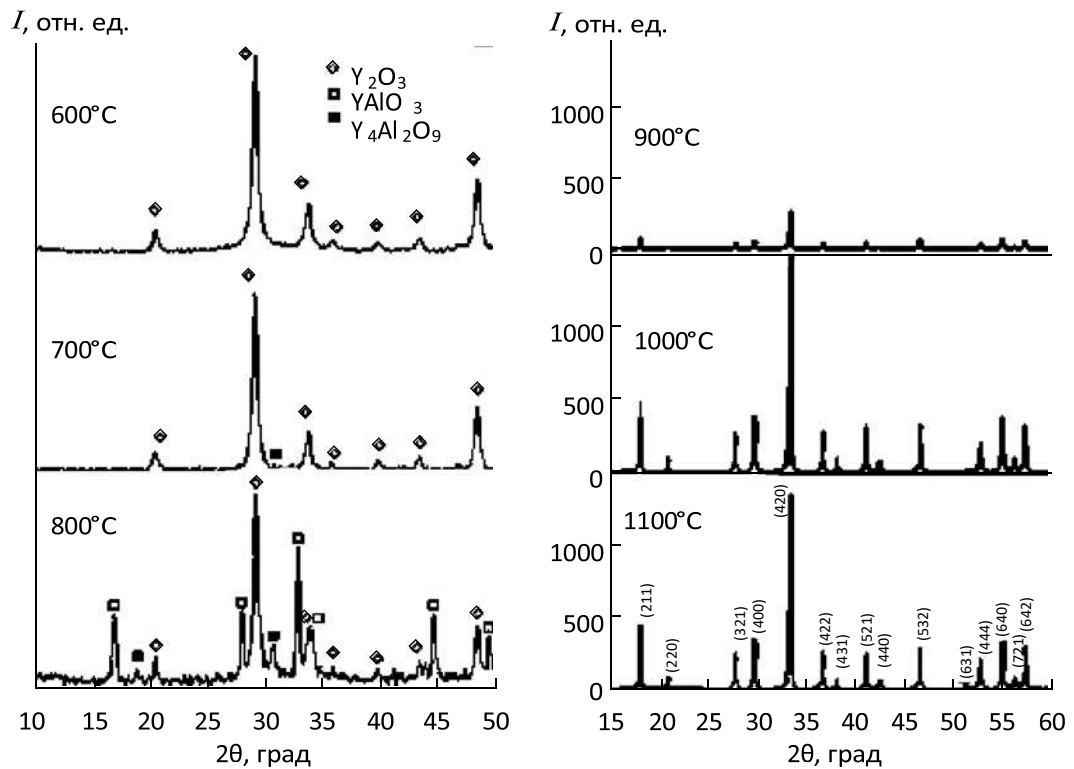


Рисунок 3.14 Рентгенограммы продуктов разложения двухфазного Прекурсора 1 после его термообработки в температурном интервале 600–1100 °С

По данным дифференциального термического анализа образца кристаллического Прекурсора 1 (Рисунок 3.15), разложение происходит в несколько этапов: в температурном интервале 123–160 °С глубокий эндотермический эффект с максимумом при температуре 142 °С соответствует удалению адсорбированных паров воды и отщеплению молекул кристаллизационной воды; в интервале 185–226 °С происходит отщепление гидроксильных и карбонатных групп в гидрокарбонатных соединениях двухфазного прекурсора. Разложение даусонита  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  с последовательным отщеплением гидроксильных, карбонатной и аммониевой групп происходит в температурной области 177–217 °С, что подтверждается присутствием на термограмме разложения даусонита, синтезированного отдельно в аналогичных Прекуратору 1 условиях, глубокого эндотермического эффекта с максимумом при 201 °С (Рисунок 3.16).

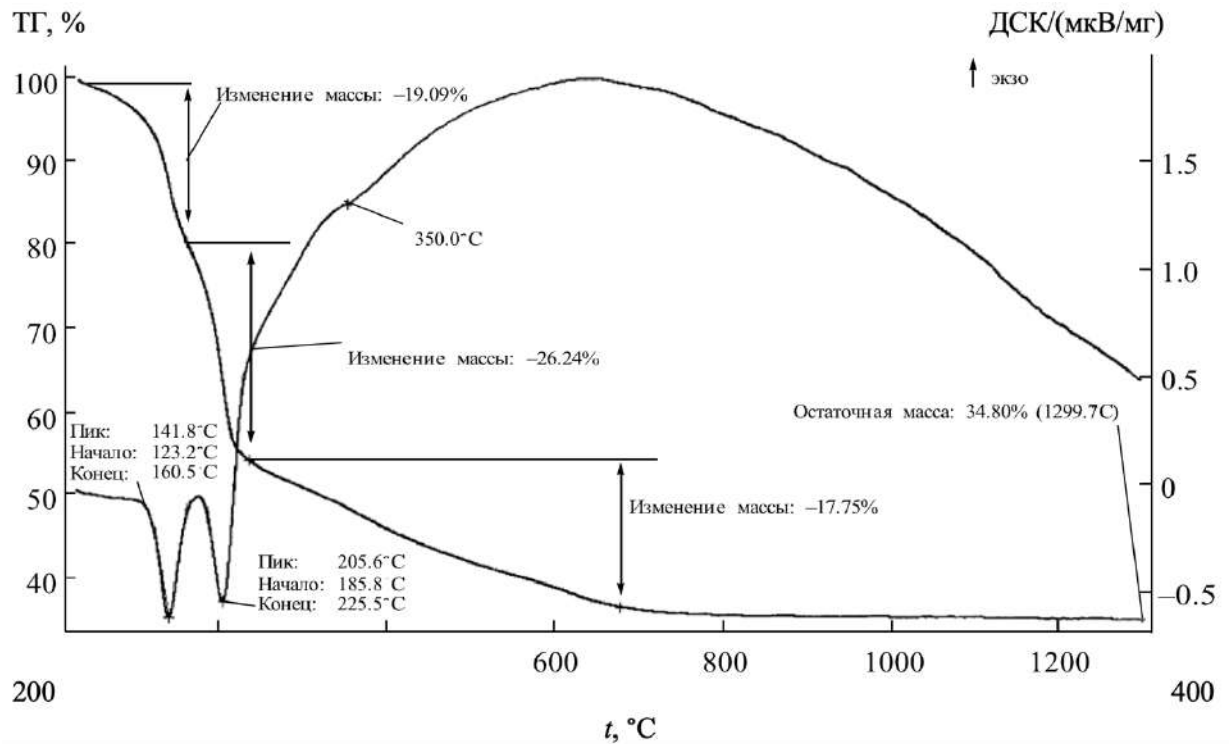


Рисунок 3.15 Кривые термического анализа (ТГ и ДСК) двухфазного Прекурсора 1

Экзотермический эффект с максимумом при 345 °С (Рисунок 3.16) отражает полное разложение даусонита и начало формирования низкотемпературной полиморфной формы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На Рисунке 3.17 приведены рентгенограммы аммониевого даусонита до (а) и после (б) его термообработки при 650 °С. Продуктами его разложения при температуре 650 °С являются метастабильные полиморфные модификации глинозема, структуры которых основаны на кубической гранецентрированной упаковке анионов кислорода с кубической элементарной ячейкой типа шпинели  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  с пр. гр.  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (JCPDS, карточка № 770396) и с тетрагональной элементарной ячейкой  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  с пр. гр.  $\text{Pm}\bar{4}2$  (JCPDS, карточка № 881609) [168,169].

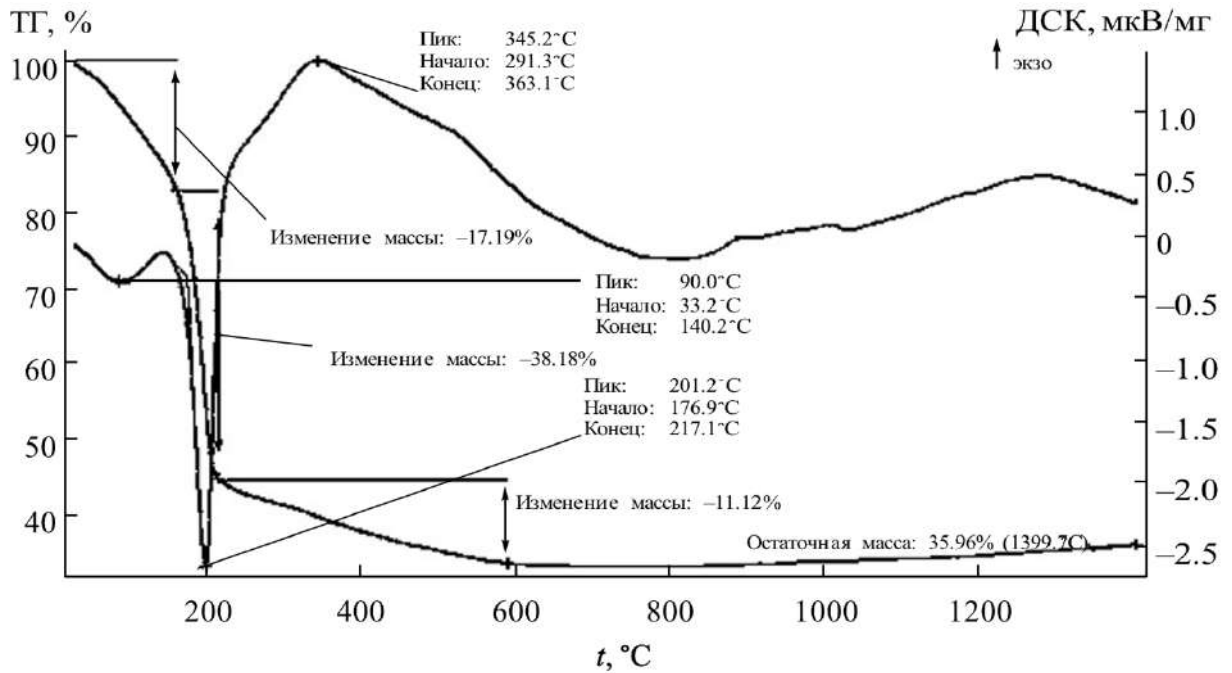


Рисунок 3.16 Кривые термического анализа (ТГ и ДСК) аммониевого даусонита  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , синтезированного в аналогичных Прекурсору 1 условиях

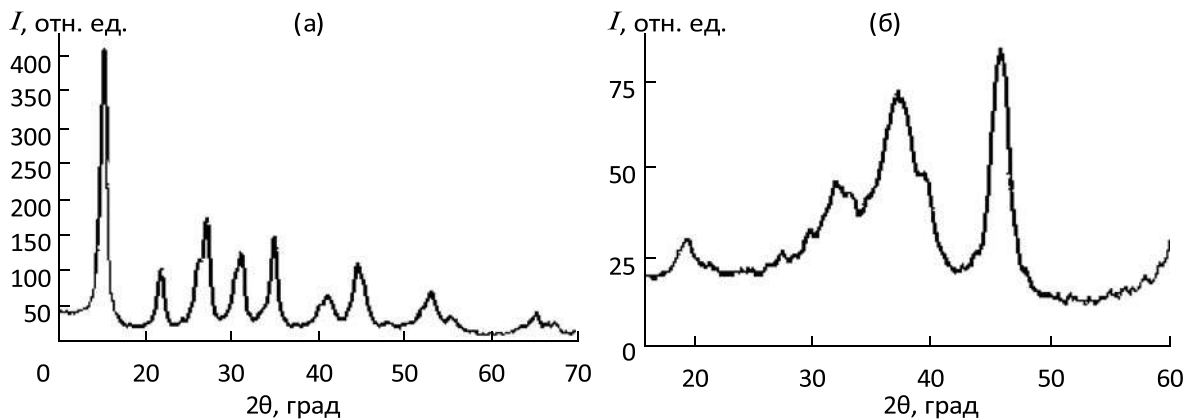


Рисунок 3.17 Рентгенограмма аммониевого даусонита  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (а); после его термообработки при  $650^\circ\text{C}$  (б).

По данным ДТА и РФА в исследованиях научной группы ИМЕТ РАН установлено, что карбонаты иттрия, полученные осаждением из растворов солей гидрокарбонатом аммония, разлагаются с образованием моноклинной модификации оксида иттрия, структура которого начинает превращаться в кубическую в температурном интервале  $470\text{--}500^\circ\text{C}$  [166]. На рентгенограммах прокаленного бинарного прекурсора (Рисунок 3.14) основные дифракционные

линии кубического  $Y_2O_3$  идентифицируются в интервале температур 600–800 °С. При этом с увеличением температуры и началом процессов последовательной кристаллизации соединений  $Y_4Al_2O_9$  (при 700 °С) и  $YAlO_3$  (при 800 °С) интенсивность дифракционных рефлексов оксида иттрия заметно снижается, что свидетельствует о твердофазном механизме образования алюминатов иттрия. Однако на рентгенограммах никаких полиморфных модификаций оксида алюминия не обнаружено, что, по всей вероятности, объясняется низкой степенью их кристалличности при разложении наноразмерных частиц даусонита (~10 нм).

Рентгеновские характеристики метастабильного алюмината  $(Y,Nd)AlO_3$ , синтезированного из Прекурсора 1 прокаливанием при 850 °С с выдержкой 2 ч, в сравнении с данными Bertaut и Mareschal (JCPDS, карточка № 160219) приведены в Таблице 3.3. Параметры элементарной гексагональной ячейки алюмината гипотетического состава  $Y_{0.99}Nd_{0.01}AlO_3$  (содержание неодима соответствует исходной стехиометрии  $Nd_{0.03}Y_{2.97}Al_5O_{12}$ ) составляют  $a=0,3677$  и  $c=1,0482$  нм, что достаточно хорошо согласуется с данными для  $YAlO_3$ , приведенными в [170] и JCPDS (карточка № 160219,  $a=0,3678$ ,  $c=1,0483$  нм) (Таблица 3.3). Поскольку для метастабильной гексагональной модификации  $YAlO_3$  характерна широкая область гомогенности с изменением параметра  $c$  от 1,046 нм для состава  $Y^{3+}/Al^{3+}=3:5$  до 1,054 нм для состава  $Y^{3+}/Al^{3+}=1:1$  при постоянном параметре  $a=0,3678$  нм [94], а также с учетом того, что для полученного из Прекурсора 1 гексагонального алюмината соотношение параметров элементарной ячейки  $c/a=2,85$  достаточно близко к значению  $c/a=2,84$  для гексагональной модификации  $YAlO_3$  состава  $Y^{3+}/Al^{3+}=3:5$ , полученной и исследованной в [124], то по аналогии при разложении Прекурсора 1 гранатовая структура формируется непосредственно из гексагональной, в которой избыточный  $Al^{3+}$  должен частично замещать позиции  $Y^{3+}$ , в процессе прямого монотропного полиморфного превращения  $(Y,Nd,Al)AlO_3(\text{гекс.}) \rightarrow (Y,Nd)_3Al_5O_{12}(\text{куб.})$  (в температурной области 900-960 °С). Указанное превращение является фазовым переходом без изменения химического состава. Это означает исчезновение аморфных или субкристаллических фаз  $Al_2O_3$  по ходу образования гексагонального алюмината  $(Y,Nd,Al)AlO_3$ .

Таблица 3.3 – Рентгеновские характеристики гексагональной модификации алюмината  $(Y,Nd,Al)AlO_3$ , синтезированного из Прекурсора 1 при температуре 850 °С (2 ч)

$hkl$	$(Y,Nd,Al)AlO_3$ $(Y,Nd,Al)^{3+}/Al^{3+} = 3 : 5 d,$ нм	JSPDS, карт. № 160219 $d,$ нм	Sim S.M., Keller K.A., Mah T.I. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. № 3. P. 713	
			$d,$ нм	$I/I_0$
002	0.52343	0.5240	0.5261	27
100	0.31845	0.3170	0.3178	62
101	0.30441	0.3040	0.3045	23
102	0.27192	0.2716	0.2721	100
104	0.20239	0.2024	0.2027	35
110	0.18387	0.1838	0.1836	40
112	0.17333	0.1734	0.1734	19
200	0.15947	0.1590	0.1589	7

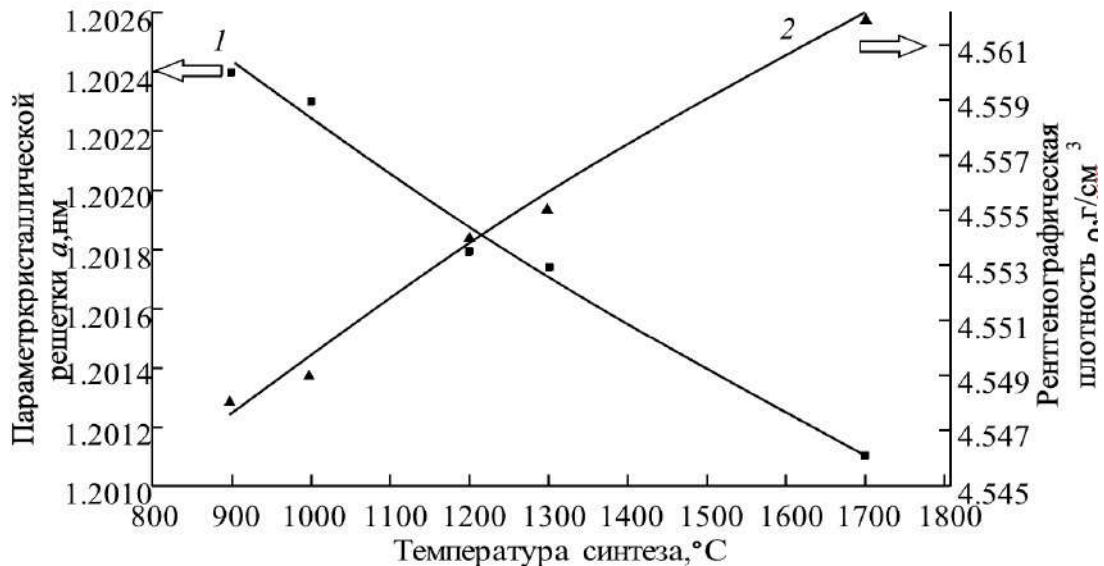
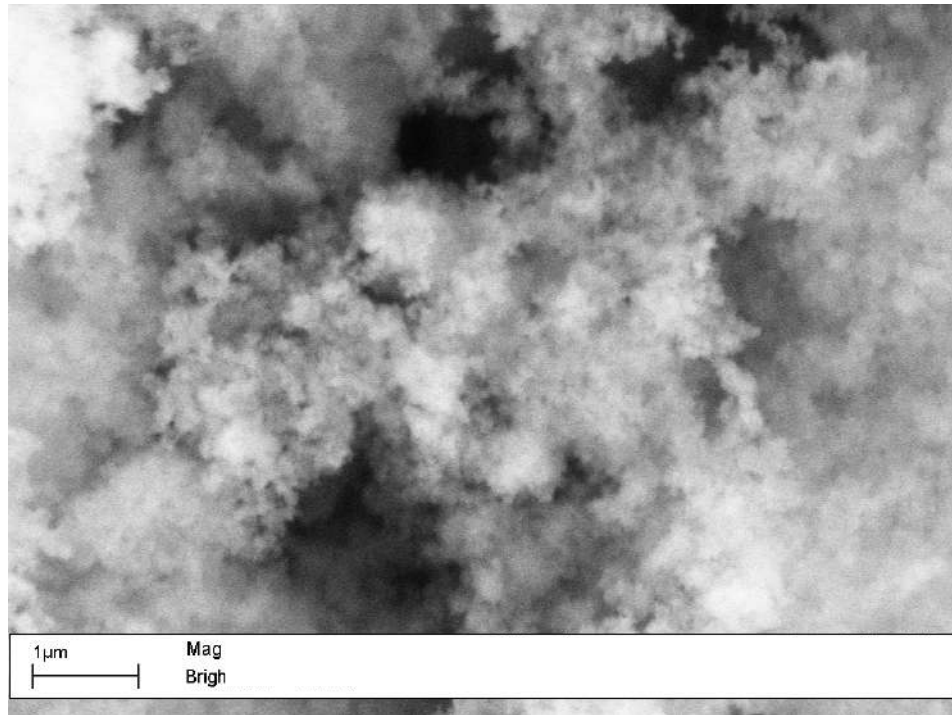


Рисунок 3.18 Изменение параметра «а» элементарной кубической ячейки граната  $Y_{2.97}Nd_{0.03}Al_5O_{12}$  и рентгеновской плотности, рассчитанных из положения дифракционного максимума (642) в зависимости от температуры синтеза

Синтезированные из Прекурсора 1 нанопорошки ИАГ: $Nd^{3+}$  отличаются устойчивыми размерными характеристиками. С повышением температуры термообработки прекурсора от 900 до 1300 °С рассчитанные значения ОКР для ИАГ: $Nd^{3+}$  изменяются незначительно в пределах 44–45 нм, а параметр элементарной кубической ячейки  $a$  плавно уменьшается с 1,2024 до 1,2018 нм



(Рисунок 3.18), что связано с выделением воды и постепенным разрушением структуры гидрограната. РЭМ-изображение монофазного порошка ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  с удельной поверхностью  $6,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , синтезированного из Прекурсора 1 при температуре  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  приведено на Рисунке 3.19.



*Рисунок 3.19 РЭМ-изображение монофазного порошка ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ , синтезированного из Прекурсора 1 при температуре  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$*

В процессе пиролиза Прекурсора 2 в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра сначала отмечается полный его переход в аморфное состояние. При достижении температуры  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  на рентгенограмме анализируемого образца появляются дифракционные линии алюмината иттрия  $\text{YAlO}_3$  кубической сингонии (JCPDS карточка № 38-0222) и метастабильной модификации глинозема  $k\text{-Al}_2\text{O}_3$  орторомбической симметрии с пространственной группой  $\text{Pna}2_1$  (JCPDS карточка № 52-0803) (Рисунок 3.20а). Структура  $k\text{-Al}_2\text{O}_3$ , играющая значительную роль в технологии химического газофазного осаждения (CVD), многие годы считалась гексагональной, однако исследования модели решетки  $k\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выполненные в работе [171], показали, что реальной симметрией для такой структуры является орторомбическая. Псевдогексагональная симметрия

является результатом сосуществования трех взаимосвязанных двойников орторомбических вариантов, повернутых относительно друг друга на  $120^\circ$ .

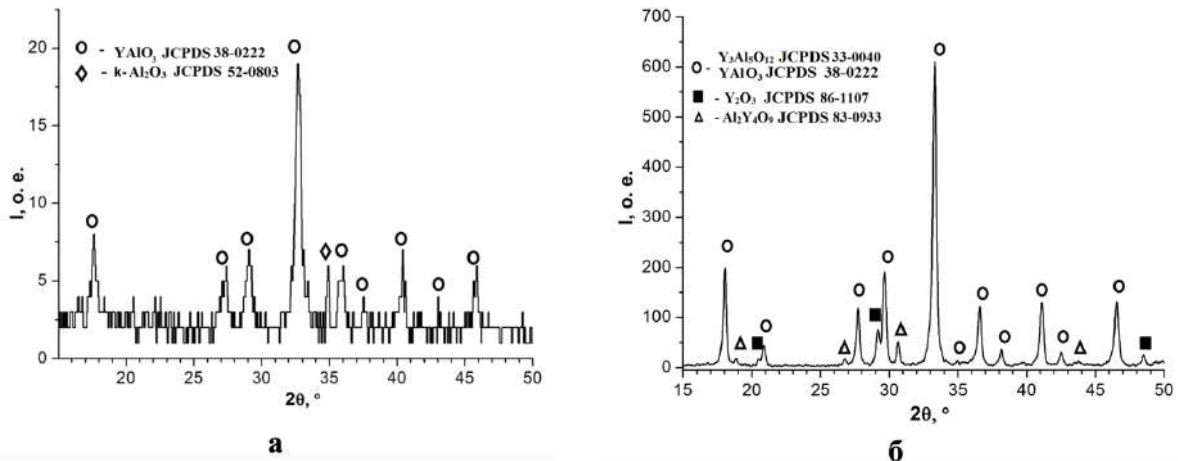


Рисунок 3.20 Фрагменты рентгенограмм карбонатного Прекурсора 2 в камере высокотемпературной приставки рентгеновского дифрактометра при  $850^\circ\text{C}$  (а) и после охлаждения при комнатной температуре (б) в области 100% дифракционного максимума  $hkl$  (420)

Как было показано выше для термического разложения Прекурсора 1, продукты разложения аммониевого даусонита, прокаленного при температуре  $650^\circ\text{C}$ , кристаллизуются при охлаждении в форме метастабильных полиморфных модификаций глинозема, структуры которых основаны на кубической гранецентрированной упаковке анионов кислорода, с кубической элементарной ячейкой типа шпинели  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  (JCPDS карточка № 77-0396) и с тетрагональной элементарной ячейкой  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  с пространственной группой  $Pm\bar{4}2$  (JCPDS карточка № 88-1609). В процессе термического разложения Прекурсора 2 продукты его разложения -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и полиморфные модификации глинозема образуют различные фазы алюминатов иттрия с последующей их кристаллизацией при охлаждении.

В отличие от классической схемы фазовых превращений присущей твердофазному синтезу:  $2\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ;  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{YAlO}_3$ ;  $3\text{YAlO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [105], синтез порошков ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  в процессе термолиза Прекурсора 2 протекает через образование в качестве промежуточной фазы метастабильного алюмината  $\text{Y}_{1-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_3$  с гранатоподобной структурой (JCPDS,

карточка № 38-0222), устойчивого в температурном интервале от 850 до 1000 °С. Значение параметра  $a$  элементарной кубической ячейки метастабильного алюмината  $(Y,Nd)AlO_3$  внутри высокотемпературной камеры, рассчитанного по основному дифракционному максимуму (420) составляет 1,229 нм, что превышает карточное значение 1,2107 нм ввиду термического расширения исследуемого образца при температуре 850 °С.

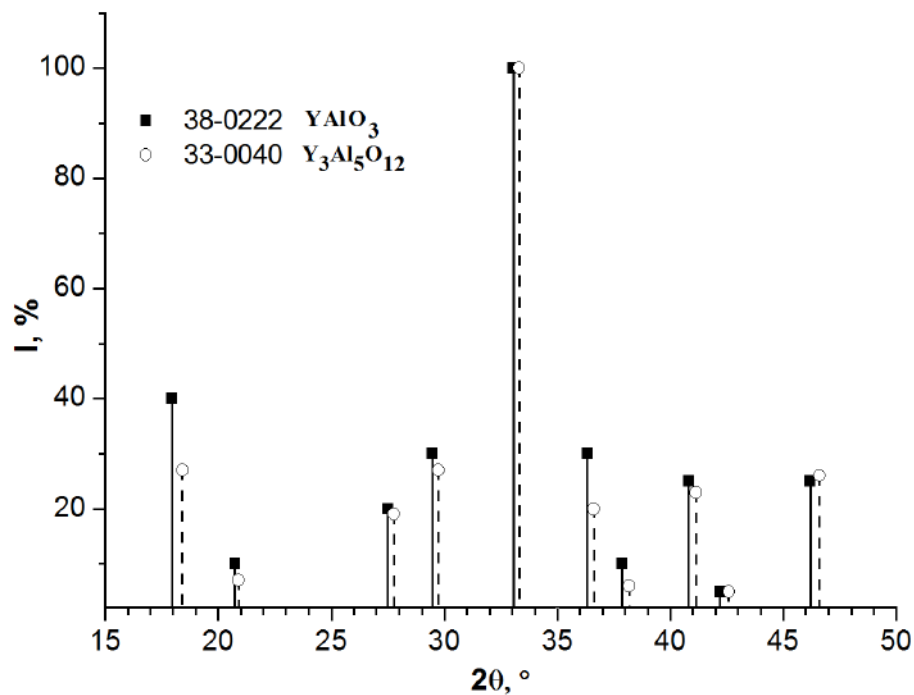


Рисунок 3.21 Сравнение рентгенографических штрих-диаграмм кубических фаз  $YAlO_3$  (JCPDS, карточка № 38-0222) и  $Y_3Al_5O_{12}$  (JCPDS, карточка № 33-0040)

Рентгенограмма кубического алюмината  $YAlO_3$  (JCPDS, карточка № 38-0222) по внешнему виду аналогична рентгенограмме алюмо-иттриевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  кубической сингонии с пространственной группой  $Ia\bar{3}d$  (Рисунок 3.21), поскольку их кристаллические решетки однотипны, а для бинарной системы  $Y_2O_3-Al_2O_3$  характерно существование широкой области гомогенности в интервале составов  $Y_2O_3:Al_2O_3$  от 1:1 ( $YAlO_3$ ) до 3:5 ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) [93]. При этом с увеличением концентрации в кристаллической решетке атомов алюминия дифракционные линии на рентгенограмме смещаются в область больших углов, а параметр кубической элементарной ячейки при комнатной температуре

уменьшается до 1,20089 нм. В случае Прекурсора 2 для получения монофазных порошков ИАГ:Nd<sup>3+</sup> указанные условия реализуются при нагревании карбонатного прекурсора до температуры, не ниже 1000 °С. Характер изменения рентгеновских спектров в высокотемпературной камере в области основного дифракционного максимума (420) в процессе повышения температуры от 850 °С до 1000 °С иллюстрируется на Рисунке 3.22.

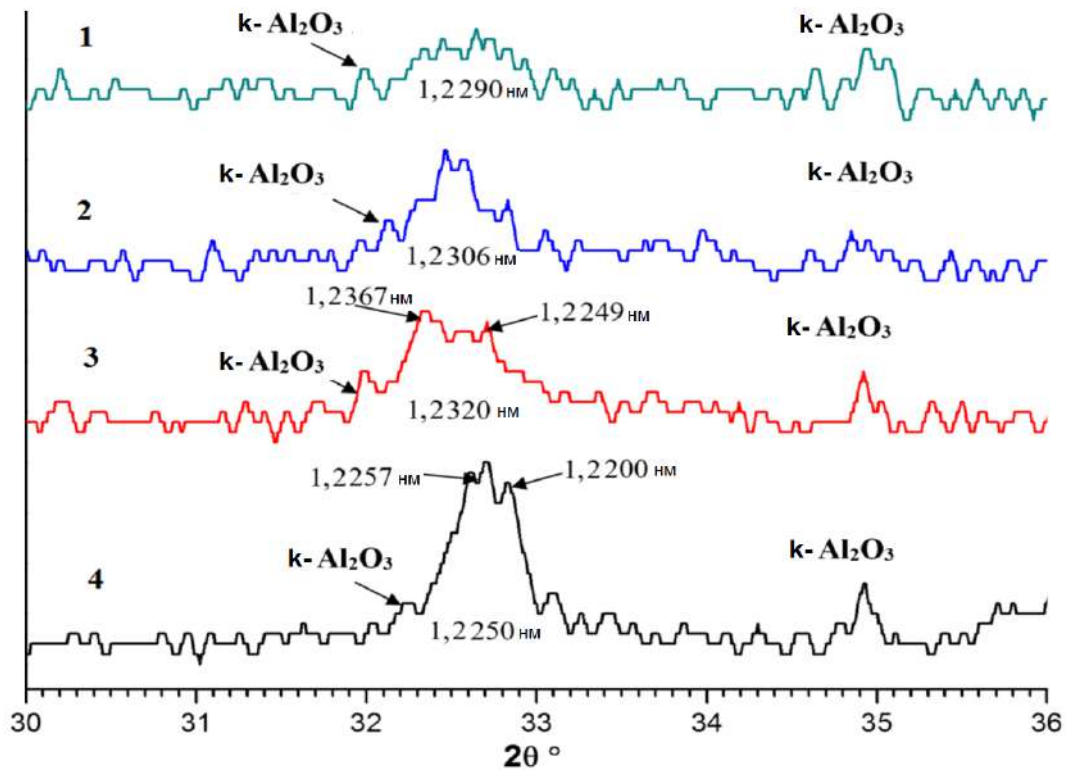
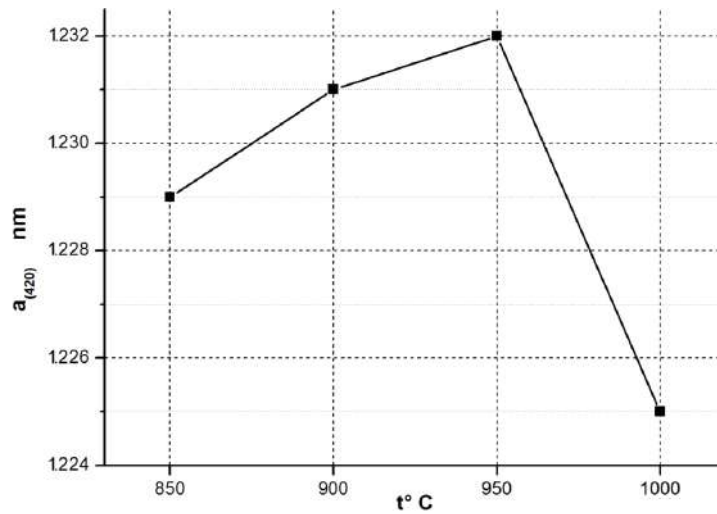


Рисунок 3.22 Фрагменты рентгенограмм продуктов термоллиза Прекурсора 2 в камере высокотемпературной приставки дифрактометра при температурах 850 °С (1), 900 °С (2), 950 °С (3) и 1000 (4) °С

На основании расчетов средневзвешенного параметра элементарной кубической ячейки, произведенных по основному пику (420), можно заключить, что кубическая фаза (Y,Nd)AlO<sub>3</sub> стехиометрического состава (Y,Nd):Al=1:1 и с близкими к нему составами формируется и является преобладающей в температурной области 850-950 °С с последующим взаимодействием с *k*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и переходом в гранат (Y,Nd)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> при повышении температуры до 1000 °С, что подтверждается резким уменьшением средневзвешенного параметра *a* элементарной ячейки гранатовой фазы (Рисунок 3.23). Похожие механизмы

трансформаций алюминатов иттрия через образование метастабильного  $YAlO_3$  с гранатоподобной структурой установлены R.S. Нау при изучении кристаллизации ИАГ, синтезируемого методом золь-гель [172].



*Рисунок 3.23 Изменение параметра «a» элементарной кубической ячейки гранатовой фазы в камере высокотемпературной приставки рентгеновского дифрактометра в температурном интервале от 850 до 1000 °C, рассчитанного по центру тяжести рефлекса (420)*

Как было показано в случае термического разложения Прекурсора 1, при колебаниях химического состава алюмината иттрия в интервале катионных соотношений  $(Y,Nd):Al=1:1-3:5$  в продуктах синтеза при охлаждении могут кристаллизоваться как гексагональная модификация  $(Y,Nd)AlO_3$ , так и гранат  $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$ . Однако при интенсивном охлаждении анализируемого образца от температуры 850-950 °C в материале вместо формирования гексагональной структуры  $YAlO_3$  в процессе полиморфного превращения  $YAlO_3(\text{гранат}) \rightarrow YAlO_3(\text{гекс.})$  может кристаллизоваться соединение с разупорядоченной структурой ИАГ, отличающейся дефицитом катионов алюминия и повышенным значением параметра  $a$  кубической кристаллической решетки (Рисунок 3.20 б). Указанные процессы в значительной степени зависят от химической природы исходных прекурсоров, их фазового состояния, дисперсности и температуры синтеза [173].

На графике изменения параметра  $a$  элементарной кубической ячейки гранатовой фазы в зависимости от температуры синтеза, рассчитанного по центру

тяжести рефлекса (420) при комнатной температуре (Рисунок 3.24), параметр  $a$  плавно уменьшается с 1,2025 нм до 1,2010 нм с повышением температуры синтеза от 1000 °С до 1150 °С, что связано с упорядочением ее структуры (Рисунок 3.25а).

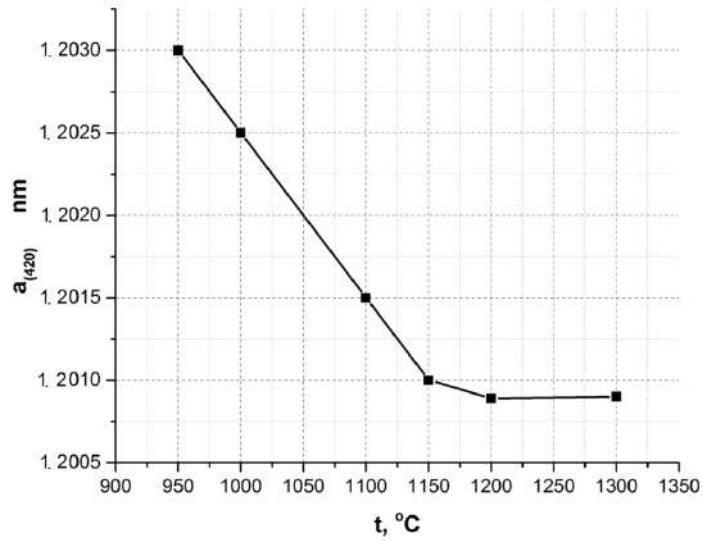


Рисунок 3.24 Изменение параметра «а» элементарной кубической ячейки гранатовой фазы  $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$  в зависимости от температуры пиролиза Прекурсора 2 в интервале от 1000 до 1300 °С, рассчитанного по центру тяжести рефлекса (420) при комнатной температуре

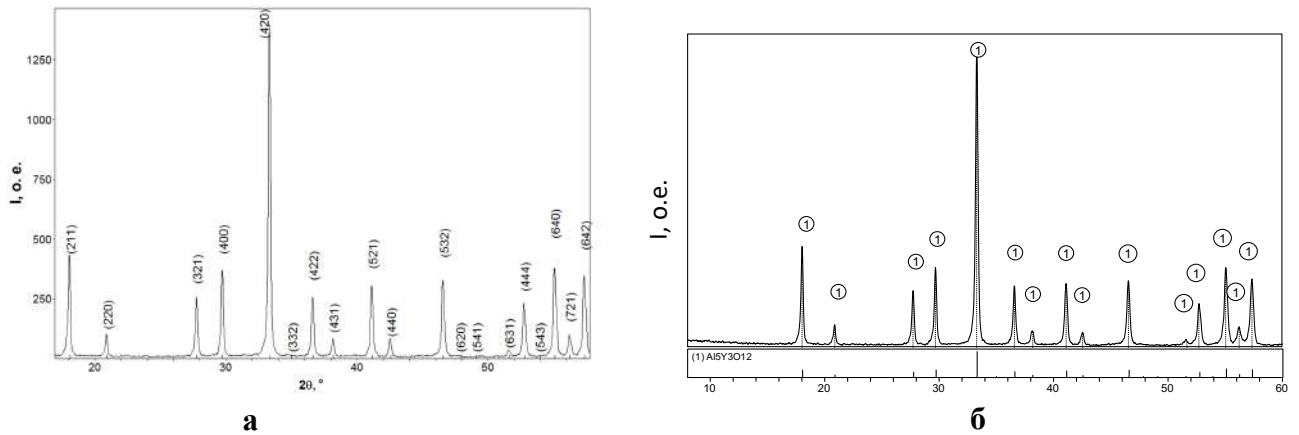


Рисунок 3.25 Рентгенограмма синтезированного при 1150 °С однофазного ИАГ: $Nd^{3+}$ , синтезированного из Прекурсора 2 (а) и Прекурсора 3 (б)

При температурах синтеза оксидного порошка выше 1150 °С значения параметра  $a$  кристаллической решетки и рентгеновской плотности ИАГ

$(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$ , рассчитанных при комнатной температуре, соответственно составляют 1,2009 нм и 4,565 г/см<sup>3</sup>.

Механизмы фазовых превращений при термическом разложении Прекурсора 2 подтверждаются данными дифференциальной сканирующей калориметрии. На полученной термограмме разложения Прекурсора 2 (Рисунок 3.26) помимо глубокого эндотермического эффекта при 100 °С, характерного для выделения адсорбированных паров воды, эндотермический эффект в температурной области 180-200 °С соответствует разложению даусанита  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  с последовательным отщеплением гидроксильной, карбонатной и аммониевой групп. Два экзотермических эффекта с максимумами при 920 °С и 1050 °С соответствуют последовательному формированию кубических фаз  $(Y,Nd)AlO_3$  и  $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$ .

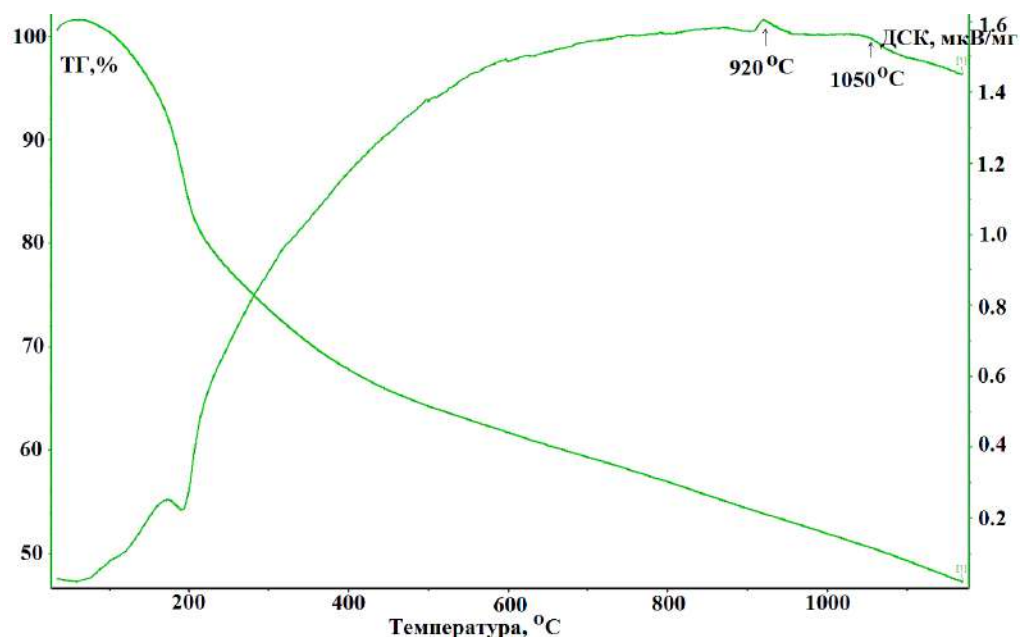
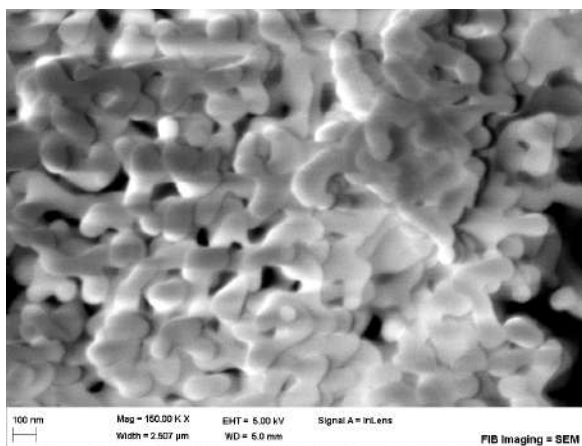
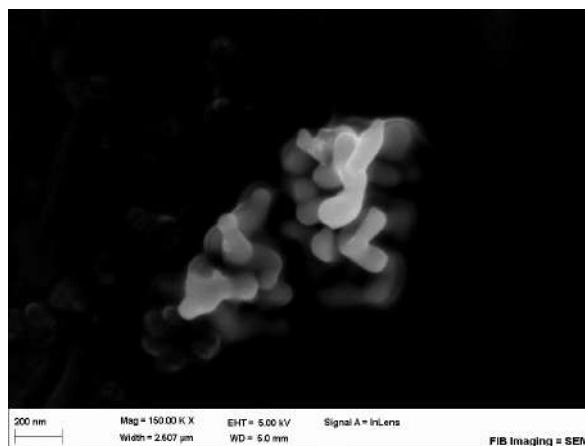


Рисунок 3.26 Кривые термического анализа (ТГ и ДСК) Прекурсора 2

На снимках приведены электронные изображения частиц Прекурсора 2 (Рисунок 3.9) и полученного из него при различных температурах синтеза частиц ИАГ:Nd<sup>3+</sup> (Рисунки 3.27-3.29).



а



б

Рисунок 3.27 РЭМ-изображение порошка (а) и отдельных частиц (б) ИАГ: $Nd^{3+}$ , синтезированных при 1150 °С из Прекурсора 2

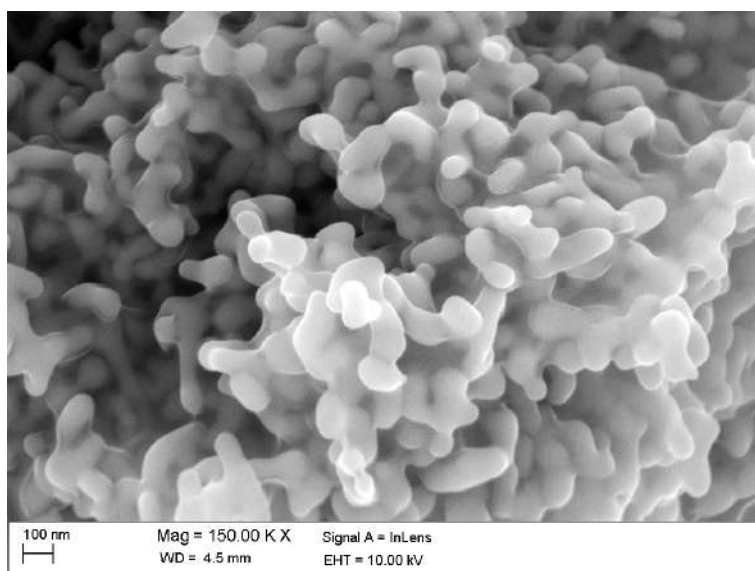


Рисунок 3.28 РЭМ-изображение порошка ИАГ: $Nd^{3+}$ , синтезированного при 1200 °С из Прекурсора 2



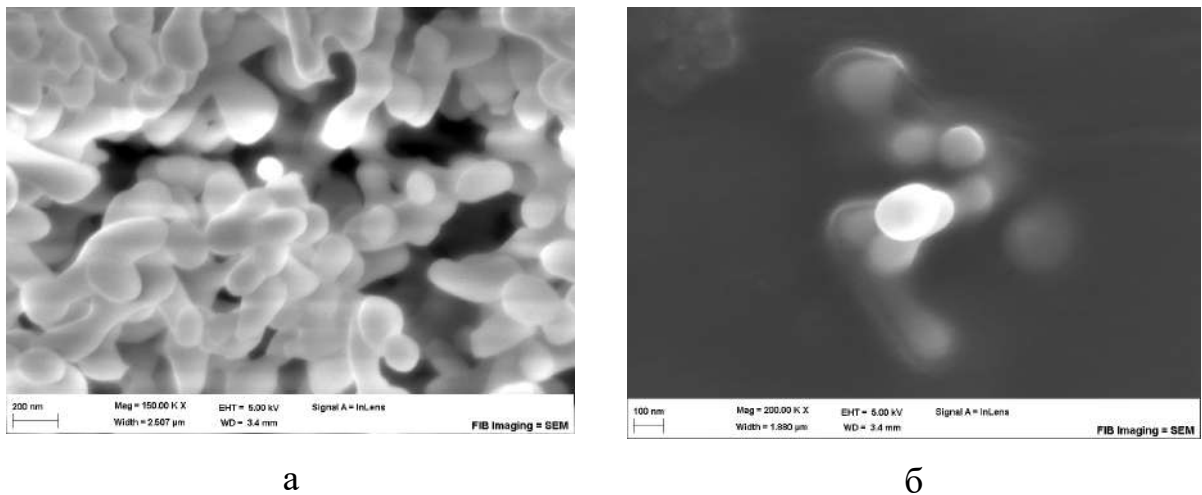


Рисунок 3.29 РЭМ-изображение порошка (а) и отдельных частиц ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  (б), синтезированных при  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  из Прекурсора 2

В процессе пиролиза Прекурсора 2 и кристаллизации алюминатов иттрия происходит формирование наночастиц активированного граната ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  округлой формы, средний размер которых колеблется от 100 до 108 нм (Таблица 3.4) при изменении температуры синтеза в интервале от  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . С повышением температуры синтеза до  $1300\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  размеры частиц ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  увеличиваются в 1,5-1,8 раз, а площадь удельной поверхности порошка уменьшается в 1,6 раза (Таблица 3.4), что соответствует признакам начального этапа спекания материала. Указанные процессы сопровождаются взаимным припеканием частиц порошка и самопроизвольной его агломерацией в группы частиц (Рисунок 3.29). В пределах этих групп частицы сближаются, что ведет к уменьшению пористости внутри каждого конгломерата и развитию процесса рекристаллизации. Однако процессы контактного взаимодействия между частицами граната с переносом вещества в область контактного перешейка, обусловленные уменьшением общей поверхности и поверхностной энергии системы, отмечаются на порошках ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ , синтезированных уже при  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Рисунок 3.27). Если при температурах синтеза  $1100\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  формируются так называемые «мягкие» конгломераты частиц ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ , разрушающиеся в основном под давлением прессования порошковых заготовок, то при температурах синтеза,

выше 1300 °С – «жесткие» конгломераты частиц, противодействующие плотной упаковке частиц в процессе прессования заготовок и равномерному их спеканию.

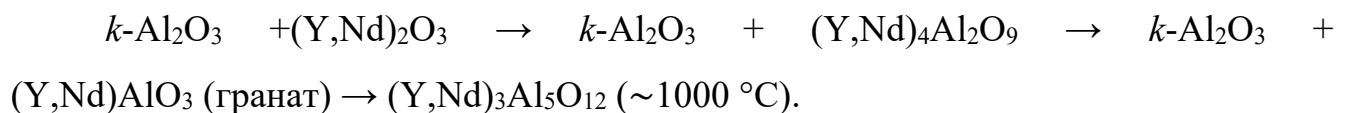
Таблица 3.4 – Размерные характеристики нанопорошков ИАГ:Nd<sup>3+</sup>, полученных термообработкой Препарата 2 в интервале температур от 1100 до 1400 °С

Температура синтеза, °С	Удельная поверхность (S <sub>БЭТ</sub> ), м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, рассчитанный по удельной поверхности (D <sub>БЭТ</sub> ), нм	Средний размер частиц на электронном снимке (D <sub>РЭМ</sub> ), нм	Размер ОКР, нм
1100	12,8	103	100	21
1200	10,9	121	108	26
1300	6,1	215,6	150	38
1400	3,9	337	-	54

Таким образом, исследованы особенности формирования и термического разложения карбонатных прекурсоров ИАГ:Nd<sup>3+</sup>. Установлены закономерности фазовых превращений при термическом разложении прекурсоров. Формирование кубической структуры граната в процессе пиролиза Препарата 1 начинается при температуре 900 °С. При синтезе ИАГ:Nd<sup>3+</sup> из двухфазного прекурсора (Y,Nd)(OH)CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>Al(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> процесс разложения карбонатных соединений протекает в несколько этапов с кристаллизацией оксидов Y<sub>1.98</sub>Nd<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub>, η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и образованием в интервале температур 700–800 °С промежуточных метастабильных алюминатов: орторомбического Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> и гексагонального YAlO<sub>3</sub>. Формирование гранатовой структуры в этом случае происходит непосредственно из гексагональной в процессе прямого монотропного полиморфного превращения (Y,Nd,Al)AlO<sub>3</sub>(гекс.) → (Y,Nd)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(куб.) с началом

при 900 °С. При температуре 1100 °С из Прекурсора 1 получены монофазные порошки ИАГ:Nd<sup>3+</sup> с удельной поверхностью 6,5 м<sup>2</sup>/г.

Установлены закономерности фазовых превращений при пиролизе Прекурсора 2 до температуры 1300 °С. Процесс разложения Прекурсора 2 протекает в несколько этапов с образованием глинозема *k*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> орторомбической симметрии. Показано, что структура граната начинает формироваться в температурной области 850-950 °С в форме метастабильного нестехиометрического алюмината (Y,Nd)<sub>1-x</sub>Al<sub>1+x</sub>O<sub>3</sub> с гранатоподобной структурой, при взаимодействии которого с *k*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1000 °С образуется ИАГ:Nd<sup>3+</sup> по схеме:



Значения параметра *a* элементарной кубической ячейки и рентгеновской плотности синтезированных при 1200 °С кристаллов ИАГ состава Y<sub>2,97</sub>Nd<sub>0,03</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> соответственно составляют 1,2009 нм и 4,565 г/см<sup>3</sup> при среднем размере частиц 108 нм и удельной поверхности 10,9 м<sup>2</sup>/г.

Установлены закономерности фазовых превращений при пиролизе Прекурсора 3 до температуры 1300 °С. Показано, что структура граната начинает формироваться в температурной области 850-900 °С, а при температуре 1000 °С ИАГ:Nd<sup>3+</sup> является единственной идентифицированной фазой (Рисунок 3.25б).

### 3.1.2 Влияние режимов формования и спекания синтезированных порошков ИАГ:Nd<sup>3+</sup> на микроструктуру, механические и оптические свойства прозрачной керамики

Как было показано в Главе 1, для получения прозрачной керамики необходимо помимо прочего синтезировать керамику с плотностью близкой к теоретической. При использовании в технологии производства прозрачной

керамики спекающих добавок, концентрирующихся на границах зерен, межзеренные границы с отличным от ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  коэффициентом преломления вследствие присутствия таких добавок рассеивают свет на каждой границе раздела сред с различным показателем преломления, таким образом, светопропускание прозрачной керамики синтезированной с использованием спекающих добавок определяется также размером кристаллов и, чем больше их размер, тем меньше поверхность межзеренных границ, рассеивающих проходящий свет. С увеличением размеров кристаллов прозрачность такой керамики повышается. При этом механические свойства керамики также тесно связаны с размером ее зерна, и увеличение температуры спекания и времени выдержки, ведущие к собирательной рекристаллизации и росту кристаллов, негативно влияют на механические и прочностные свойства конечных спеченных образцов. Такие разносторонние корреляции важнейших для лазерной керамики свойств в зависимости от размера зерна не позволяют получить прозрачную керамику с высокими прочностными и механическими характеристиками с использованием спекающих добавок. В представленной работе предложен способ синтеза прозрачной керамики без использования спекающих добавок, что меняет подход к поиску режимов формования и спекания керамических образцов. Таким образом, одной из задач работы является выявление режимов формования синтезированных порошков ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ , а также температурно-временных режимов их спекания, которые позволяют получать керамику с теоретической плотностью при отсутствии значительного роста кристаллов, что позволило бы максимизировать механические и прочностные характеристики при сохранении высокой степени светопропускания.

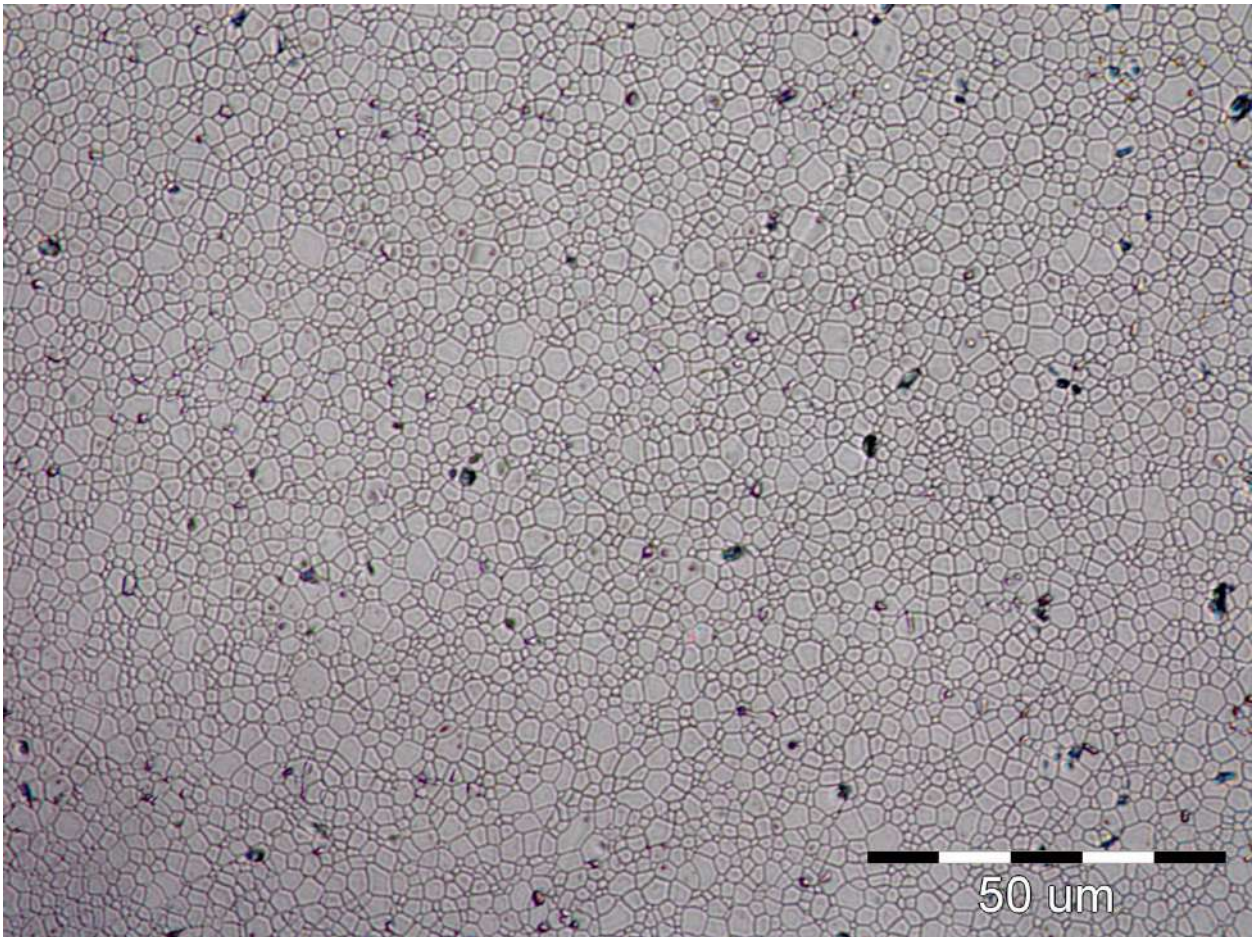
Таблица 3.5 – Плотность спеченной керамики ИАГ:Nd<sup>3+</sup> в зависимости от используемого прекурсора и режимов прессования и спекания

№ образца	Исходный прекурсор	Температура синтеза, °C	Давление прессования, МПа	Температура спекания, °C	Скорость нагрева, °C/час	Относительная плотность, %
1	2	1200	50	1650	300	98,9
2		1200	100	1650	300	99,6
3		1200	200	1650	300	99,4
4		1100	100	1650	300	94,5
5		1300	100	1650	300	99,7
6		1350	100	1650	300	97,0
7		1400	100	1650	300	94,5
8		1200	100	1650	100	99,8
9		1200	100	1650	50	99,8
10		1200	100	1630	300	97,9
11		1200	100	1700	300	99,7
12	3	1200	100	1670	300	99,0
13		1200	100	1670, 20 часов	300	99,1
14		1200	100	1700	300	99,1
15		1200	100	1730	300	99,8
16		1200	100	1740	300	100
17		1200	100	1750	300	99,7
18		1200	100	1760	300	99,0

Для исследования влияния режимов формования и спекания заготовок ИАГ:Nd<sup>3+</sup> использовали Прекурсор 2, в результате прокаливании при температурах

1100-1400 °С которого формировался монофазный порошок граната с упорядоченной структурой (со значениями параметра  $a$  элементарной кубической ячейки и рентгеновской плотности соответственно 1.2009 нм и 4,565 г/см<sup>3</sup>, что полностью совпадает с теоретически рассчитанным значением аддитивной плотности для твердого раствора изовалентного замещения гипотетического состава  $Y_{2,97}Nd_{0,03}Al_5O_{12}$ ), характеристики прокаленных порошков приведены в Таблице 3.4. Для сравнения исследование процессов формования и спекания проводили для порошков Прекурсора 3 (синтезированного из растворов нитратов), прокаленных при температуре 1200 °С. Режимы формования и спекания в соответствии с используемым прекурсором и температурой его синтеза, а также относительные плотности спеченной при соответствующих условиях керамики приведены в Таблице 3.5. Формование осуществляли методом сухого одноосного прессования в стальных пресс-формах диаметром 12 мм при давлении прессования от 50 до 200 МПа. Увеличение давления выше 200 МПа стабильно приводило к появлению дефектов прессования, в то время как уменьшение давления ниже 50 МПа не позволяло получить прочный сырец. После прессования заготовки обжигали на воздухе при температуре синтеза порошка (1100-1400 °С) и спекали в вакууме при температуре 1600-1760 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 часа (20 часов для Образца 13). Рассчитанное значение аддитивной плотности для твердого раствора изовалентного замещения гипотетического состава  $Y_{2,97}Nd_{0,03}Al_5O_{12}$  составляет 4,565 г/см<sup>3</sup>.

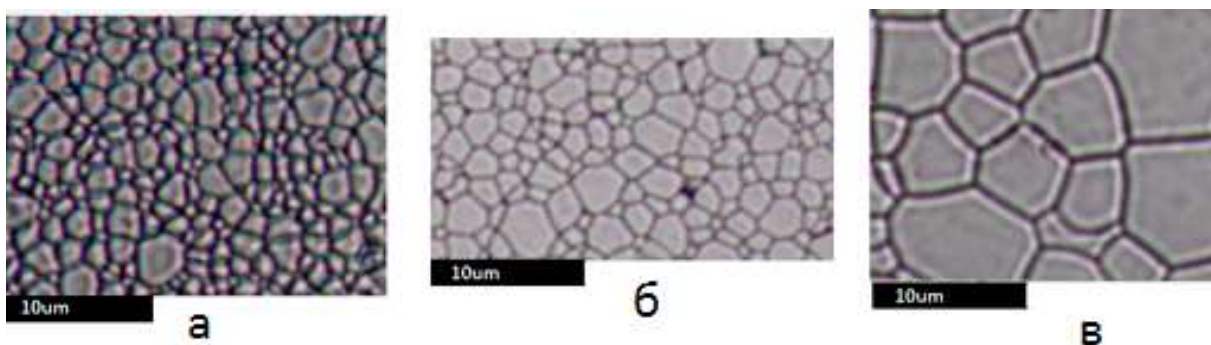
Как видно из таблицы, давление прессования в 100 МПа обеспечивает формирование прочного сырца при отсутствии дефектов прессования и достижение высокой плотности в спеченной керамике. Уменьшение давления прессования до 50 МПа влечет уменьшение плотности спеченной керамики до 98,9% (Рисунок 3.30).



*Рисунок 3.30 Микроснимок анилифа образца прозрачной керамики ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ , синтезированного из Прекурсора 2 при температуре 1200 °С и давлении прессования 50 МПа (образец 1 по Таблице 3.5)*

Увеличение давления прессования до 200 МПа не сильно влияет на плотность керамики, однако при прессовании порошковых заготовок при таком давлении в образцах периодически образуются дефекты. Предварительное прокаливание Прекурсора 2 при температурах 1350-1400 °С не позволяет получить керамику с высокой плотностью, что объясняется тем, что размеры частиц ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  при повышении температуры синтеза увеличиваются в 1,8 раз, а площадь удельной поверхности порошка уменьшается в 1,6 раза (Таблица 3.4), что соответствует признакам начального этапа спекания материала в этой области значения температур синтеза. Указанные процессы сопровождаются взаимным припеканием частиц порошка и самопроизвольной его агломерацией в группы частиц (Рисунок 3.29). В пределах этих групп частицы сближаются, что ведет к

уменьшению пористости внутри каждого конгломерата и развитию процесса рекристаллизации. Таким образом формируются «жесткие» конгломераты частиц, а активность к спеканию таких порошков недостаточна для получения керамики с высокой плотностью без использования спекающих добавок. Использование порошка, прокаленного при 1100 °С, также не приводит к формированию керамики с высокой плотностью. Это может быть связано с незавершенностью формирования гранатовой фазы при температурах ниже 1200 °С, на что указывает параметр кристаллической ячейки  $a$ , который для температуры 1100 °С равен 1,2015 нм (Рисунок 3.24). Завершение формирования гранатовой структуры в системе ИАГ:Nd<sup>3+</sup> в процессе вакуумного спекания приводящее к уменьшению параметра кристаллической ячейки по-видимому препятствует процессу спекания, что приводит к формированию керамики с пониженной относительной плотностью (Таблица 3.5). В свою очередь при использовании порошков, синтезированных из Прекурсора 2 при температурах 1200-1300 °С формируются так называемые «мягкие» конгломераты частиц ИАГ, разрушающиеся в основном под давлением прессования порошковых заготовок, такие порошки показывают возможность получения керамики ИАГ:Nd<sup>3+</sup> с теоретической или близкой к теоретической плотностью (Таблица 3.5) без использования спекающих добавок.



*Рисунок 3.31 Микроснимки анилифов образцов прозрачной керамики ИАГ:Nd<sup>3+</sup>, синтезированных из Прекурсора 2, прокаленных при температурах 1200 °С (а), 1300 °С (б) и 1350 °С (в) (образцы 2(а), 5(б) и 6(в) по Таблице 3.5)*



Для прозрачных образцов керамики, полученных из Прекурсора 2, (с размерами частиц 103-108 нм), синтезированных при температурах 1200 и 1300 °С (Образцы 2 и 5 соответственно), с относительной плотностью соответственно 99,6% и 99,7% (при значении рентгеновской плотности 4,562 г/см<sup>3</sup>) средний размер кристаллов в керамическом материале с повышением температуры синтеза порошков возрастает с 1÷5 мкм до 5÷7 мкм (Рисунки 3.31а,б). Светопропускание Образца 2 незначительно превышает светопропускание Образца 5 (Рисунок 3.32). Полосы поглощения на спектре светопропускания соответствуют полосам поглощения атомов неодима. Уменьшение давления прессования с 100 МПа до 50 МПа снижает плотность керамики до значения 98,9% при устойчивом размере кристаллов (Рисунки 3.30, 3.31а). Для образца керамики из порошка ИАГ:Nd<sup>3+</sup>, синтезированного при 1350 °С, с относительной плотностью 97% размеры кристаллов достигают 10 мкм (Рисунок 3.31в). Несмотря на укрупнение микроструктуры полученные образцы керамики не спекаются до прозрачности, по-видимому, из-за присутствия в оксидном порошке ИАГ «жестких» конгломератов частиц, препятствующих однородному спеканию материала.

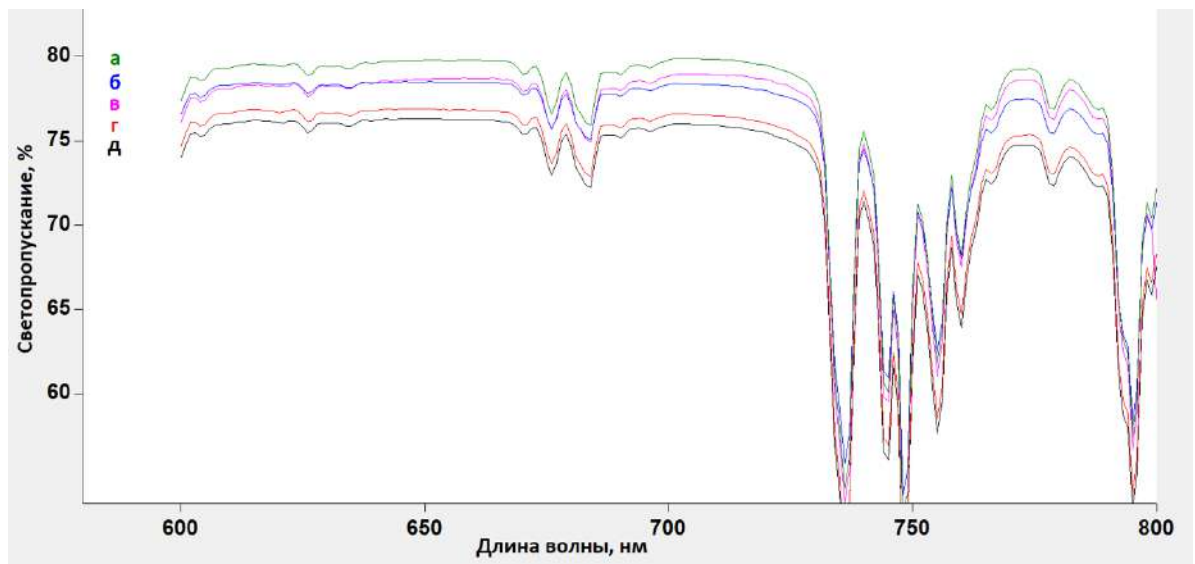
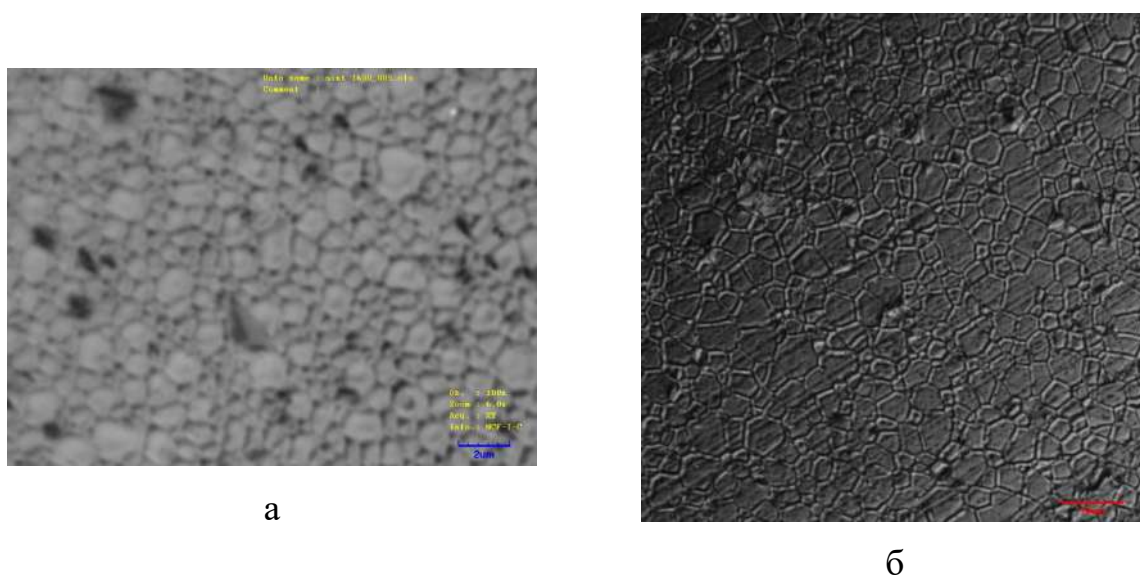


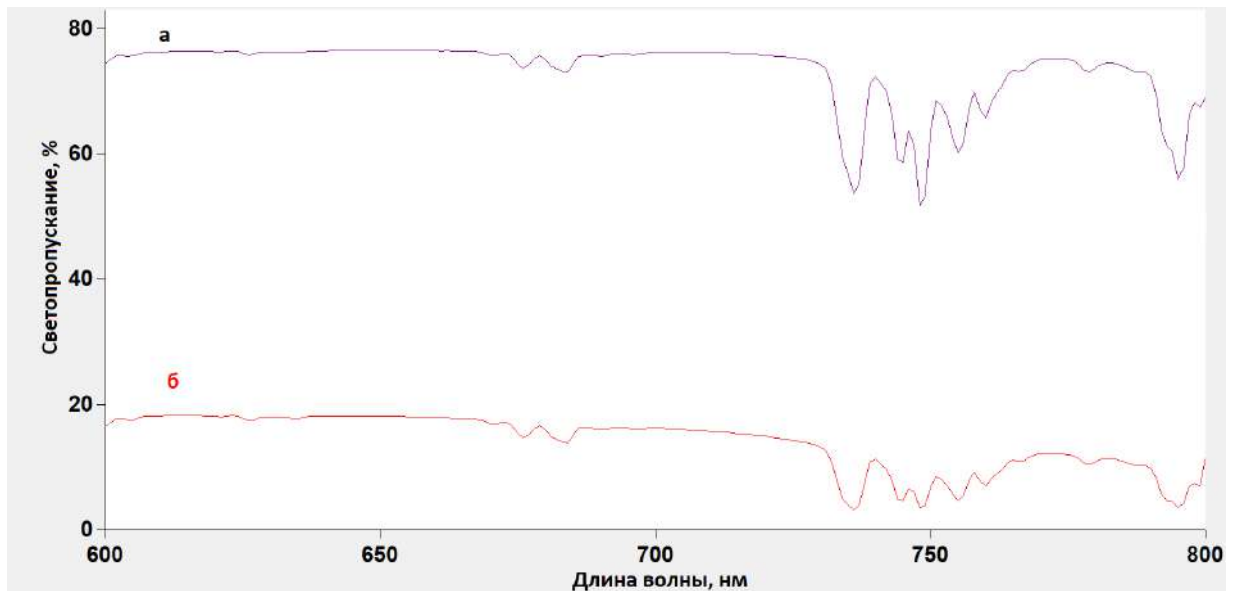
Рисунок 3.32 Светопропускание образцов прозрачной керамики ИАГ:Nd<sup>3+</sup>, синтезированных из Прекурсора 2, при различных условиях синтеза, формования и спекания (см. Таблицу 3.5): Образец 9 (а), 2 (б), 11 (в), 5 (г) и 3 (д)

При уменьшении температуры спекания порошков, синтезированных из Прекурсора 2 при температуре 1200 °С, с 1650 °С до 1630 °С наблюдается резкое уменьшение относительной плотности при снижении размера зерна до микронного и субмикронного размера (Рисунки 3.31а, 3.33а).

При увеличении температуры спекания до с 1650 °С до 1700 °С размер кристаллов прозрачной керамики незначительно увеличивается (Рисунки 3.31а, 3.33б) при сохранении высокой относительной плотности (99,7%). Светопропускание таких образцов керамики также отличается в пределах погрешности измерения (Рисунок 3.32б,в), связанной с неоднородной полировкой и шлифовкой образцов и отклонению граней от параллельности друг относительно друга, связанными с ручным характером механической обработки исследуемых образцов.

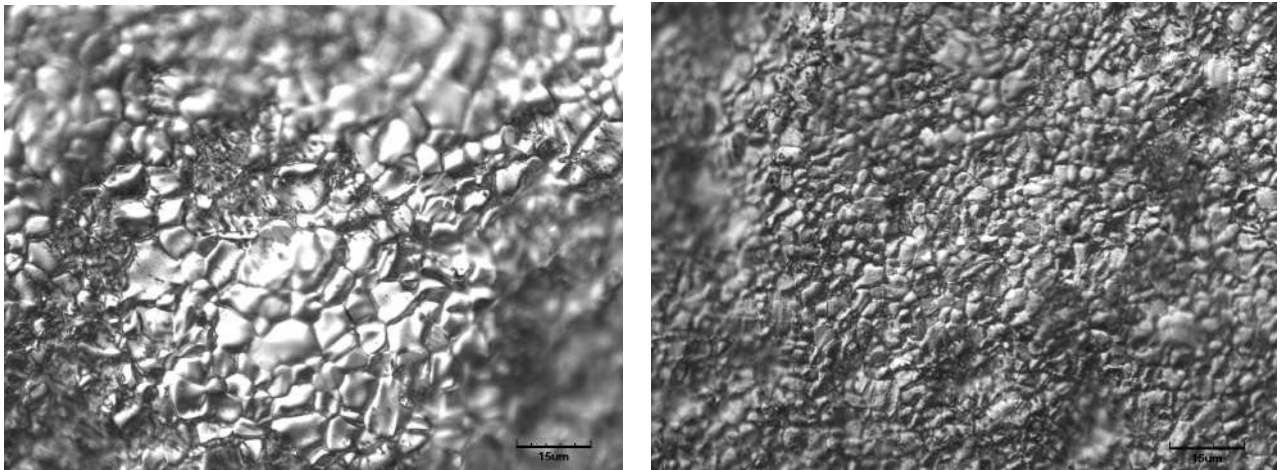


*Рисунок 3.33 Микроснимки анишлифов образцов прозрачной керамики ИАГ: $Nd^{3+}$ , синтезированных из Прекурсора 2, прокаленных при температуре 1200 °С, спеченных при 1600 °С (а) и 1700 °С (б) (Образцы 10(а) и 11(б) по Таблице 3.5)*



*Рисунок 3.34 Светопропускание образцов прозрачной керамики ИАГ:Nd<sup>3+</sup>, синтезированных из Прекурсора 2, прокаленных при температуре 1200 °С, спеченных при 1650 °С (а) и 1600 °С (б) (Образцы 2(а) и 10(б) по Таблице 3.5)*

Изменение скорости нагрева в процессе спекания образцов ведет к значительному увеличению размера зерна. Так, для образцов, спеченных из одинаковых порошков при одинаковой температуре вакуумного спекания, со скоростями нагрева 50 °С/мин и 300 °С/мин (Образцы 9 и 2 по Таблице 3.5) размер кристаллов составил 5-10 мкм и 1-5 мкм соответственно (Рисунок 3.35). Отсутствие четкого фокуса на микрофотографиях поверхности связана с тем, что образцы не подвергались шлифовке и полировке после вакуумного спекания, а также высоких увеличений оптического микроскопа. Образцы, спеченные по медленному режиму нагрева, также показали незначительное увеличение прозрачности (Рисунок 3.32а,б)



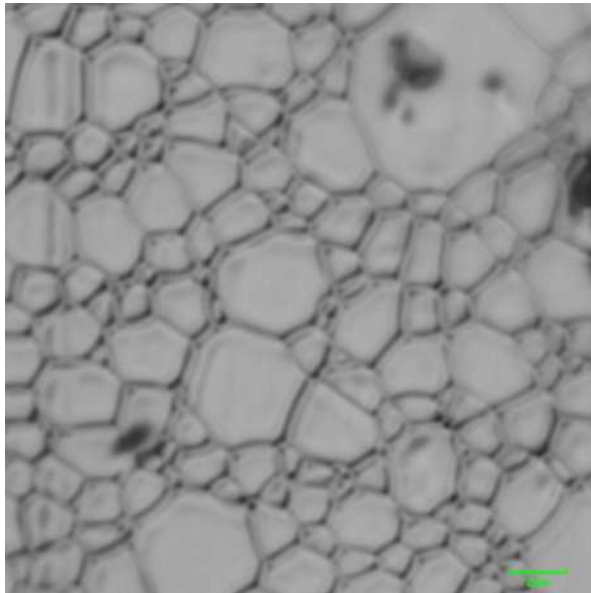
а

б

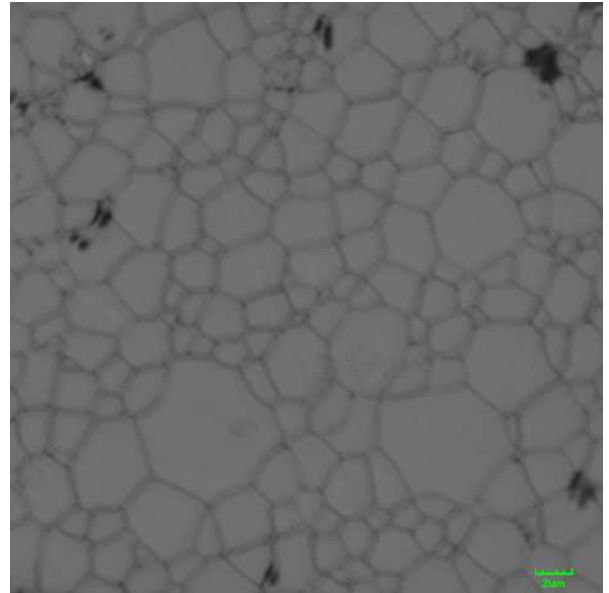
*Рисунок 3.35 Микроснимки образцов прозрачной керамики ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ , синтезированных из Прекурсора 2, прокаленных при температуре  $1200^\circ\text{C}$ , спеченных при  $1650^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $50^\circ\text{C}/\text{час}$  (а) и  $300^\circ\text{C}/\text{час}$  (б) без шлифовки и полировки (Образцы 9(а) и 2(б) по Таблице 3.5)*

Порошки ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ , синтезированные из нитратов (Прекурсор 3) отличаются с одной стороны более устойчивым размером зерна  $0,5\text{-}5\text{ мкм}$  при увеличении температуры спекания (Рисунок 3.36а,б,в,г), с другой стороны температура спекания до плотности близкой к теоретической синтезированных из Прекурсора 3 порошков существенно выше, чем для порошков, синтезированных из хлоридов (Прекурсор 2), что наглядно демонстрируют данные в Таблице 3.5. Максимум плотности и светопропускания (Рисунок 3.37) достигается при температурах спекания  $1740\text{-}1750^\circ\text{C}$ , в то время как в случае использования хлоридов в качестве исходных компонентов (Прекурсора 2), максимум плотности и светопропускания достигается при температуре спекания  $1650^\circ\text{C}$ , когда кристаллы достигают размеров  $1\text{-}5\text{ мкм}$  (Таблица 3.5, Рисунок 3.32). Полосы светопоглощения на Рисунке 3.37 соответствуют полосам поглощения атомов неодима.

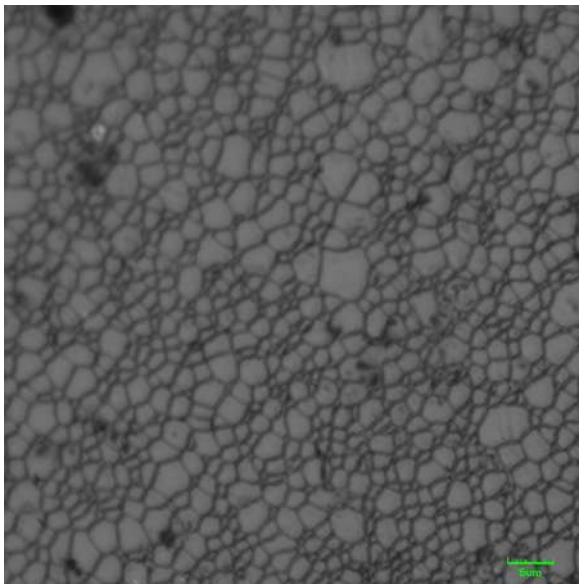
Увеличение температуры спекания до  $1760^\circ\text{C}$  ведет к уменьшению относительной плотности спеченной керамики со  $100\%$  до  $99,0$  при росте зерна с  $1\text{-}5\text{ мкм}$  до  $2\text{-}10\text{ мкм}$  и отсутствию прозрачности (Рисунок 3.36г).



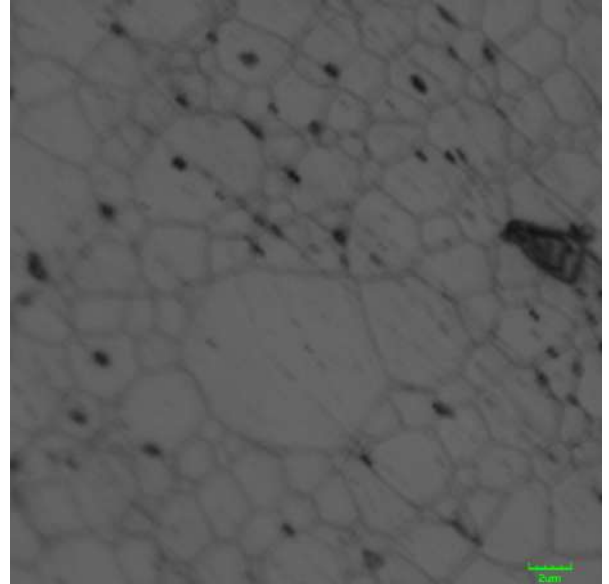
а



б

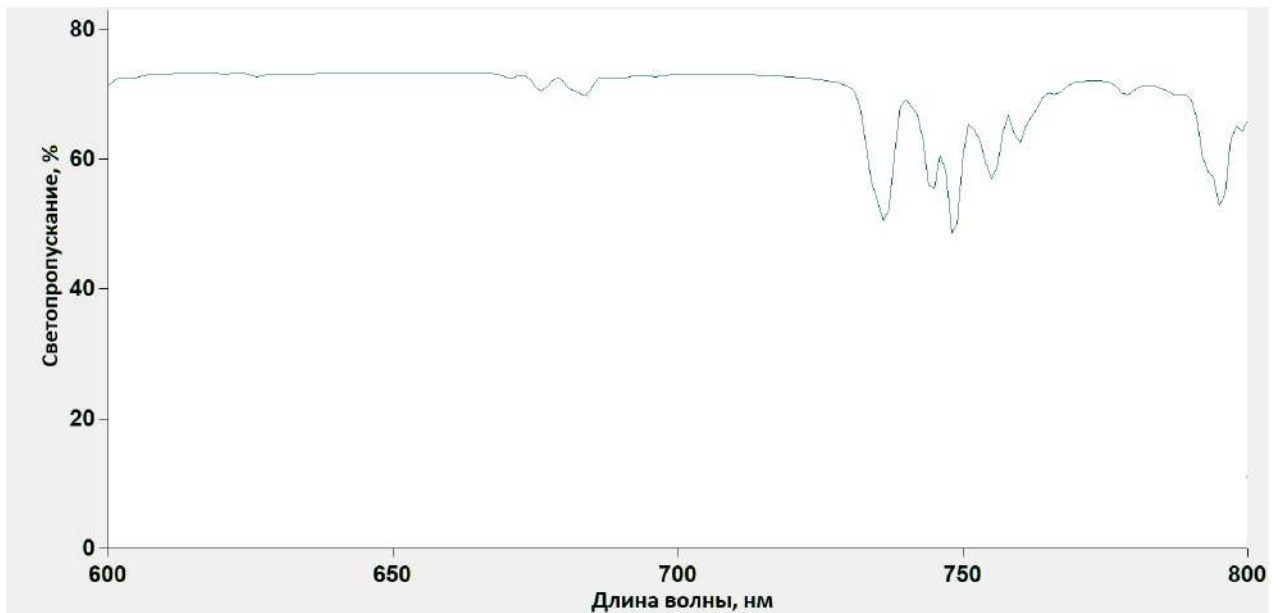


в



г

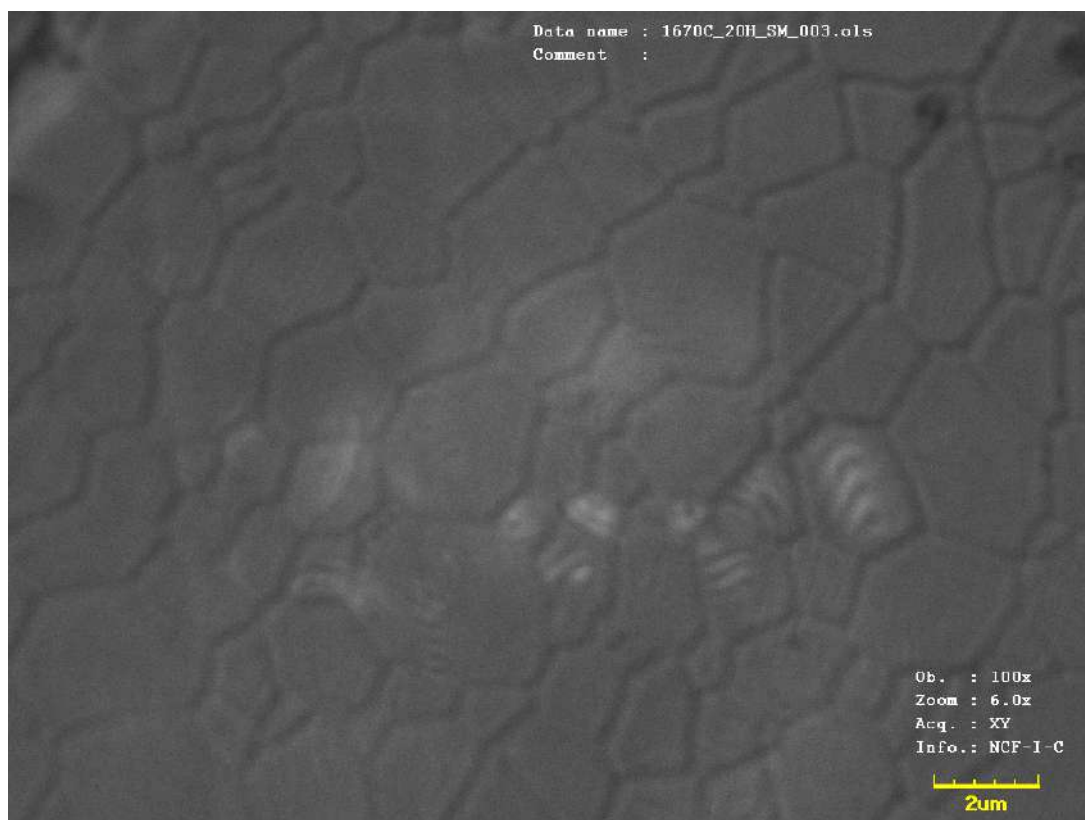
*Рисунок 3.36 Микроснимки анилифов образцов прозрачной керамики ИАГ: $Nd^{3+}$ , синтезированных из Прекурсора 3, прокаленных при температуре 1200°C, спеченных при 1670°C (а), 1730°C (б), 1740°C (в) и 1760°C (г) (Образцы 12(а), 15(б), 16(в) и 18(г) по Таблице 3.5)*



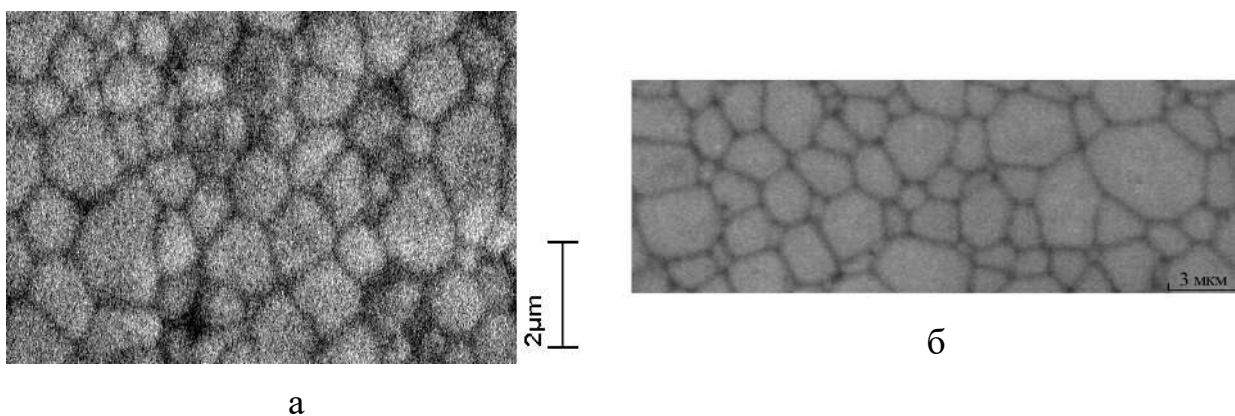
*Рисунок 3.37 Светопропускание образца прозрачной керамики ИАГ: $Nd^{3+}$ , синтезированного из Прекурсора 3, прокаленного при температуре  $1200^{\circ}C$  и спеченного при  $1750^{\circ}C$  (Образец 17 по Таблице 3.5)*

Также стоит отметить, что значительное увеличение времени выдержки при максимальной температуре в процессе вакуумного спекания (от 2 до 20 часов) не ведет к увеличению относительной плотности. (Таблица 3.5), размер кристаллов в керамике также изменяется незначительно с 0,5-2 мкм до 1-2 мкм (Рисунки 3.36а, 3.38).

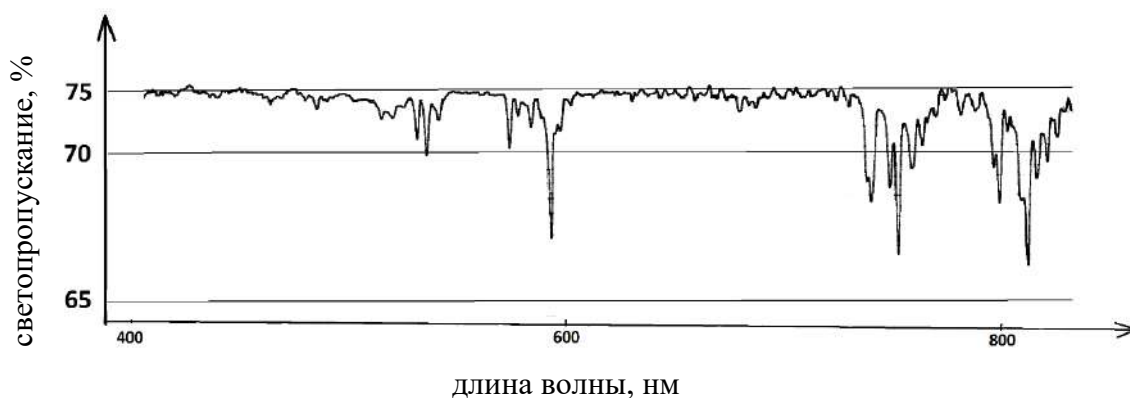
Аналогично проведены исследования режимов формования и спекания образцов ИАГ: $Nd^{3+}$ , синтезированных из Прекурсора 1. Наиболее высокие значения относительной плотности и светопропускания получены для образцов керамики ИАГ: $Nd^{3+}$ , синтезированных из прокаленных при  $1300^{\circ}C$  порошков, спрессованных при 100 МПа и спеченных в вакууме при  $1700-1720^{\circ}C$ . Микроструктура таких образцов приведена на Рисунке 3.39, а относительная плотность составила 99,7 и 99,9 при размере зерна 1-3 и 2-5 мкм соответственно. Спектр светопропускания керамики ИАГ: $Nd^{3+}$  приведен на Рисунке 3.40.



*Рисунок 3.38 Микроснимок анилифа образца прозрачной керамики ИАГ: $Nd^{3+}$ , синтезированного из Прекурсора 3, прокаленных при температуре  $1200^{\circ}C$ , спеченных при  $1670^{\circ}C$  в течение 20 часов (Образец 13 по Таблице 3.5)*



*Рисунок 3.39 Микроснимок анилифа образца прозрачной керамики ИАГ: $Nd^{3+}$ , синтезированного из Прекурсора 1, прокаленных при температуре  $1300^{\circ}C$ , спеченных при  $1700^{\circ}C$  (а) и  $1720^{\circ}C$  (б)*



*Рисунок 3.40 Светопропускание образца прозрачной керамики ИАГ:Nd<sup>3+</sup>, синтезированного из Прекурсора 1, прокаленного при температуре 1300 °С и спеченного при 1720 °С (логарифмическая шкала)*

Таким образом, исследованы режимы формования и спекания порошковых заготовок синтезированных из Прекурсоров 1, 2 и 3 при давлениях прессования 5-200 МПа и температурах спекания 1600-1750 °С; для каждого прекурсора выявлены оптимальные значения, ведущие к максимальной относительной плотности и светопропусканию (Таблица 3.6). Показано, что оптимальным давлением одноосного прессования для порошков ИАГ:Nd<sup>3+</sup> является давление 100 МПа, уменьшение давления прессования до 50 МПа влечет уменьшение относительной плотности спеченной керамики ниже 99%, в свою очередь увеличение давления прессования до 200 МПа хоть и снижает относительную плотность конечной керамики, но периодически влечет возникновение в порошковых заготовках дефектов прессования. Оптимальная температура синтеза зависит от природы прекурсора и режимов осаждения и составляет 1200 °С для Прекурсоров 2 и 3 и 1300 °С для Прекурсора 1. Отклонение от оптимальных значений температуры синтеза порошков ИАГ:Nd<sup>3+</sup> влечет уменьшение относительной плотности керамики и спеканию не прозрачных керамических образцов. Оптимальная температура спекания порошковых заготовок также сильно зависит от природы исходного прекурсора. Оптимальная температура спекания порошковых заготовок, синтезированных из хлоридов на 100 °С ниже, чем для полученных в аналогичных условиях порошковых заготовках, синтезированных из нитратов. Показано, что



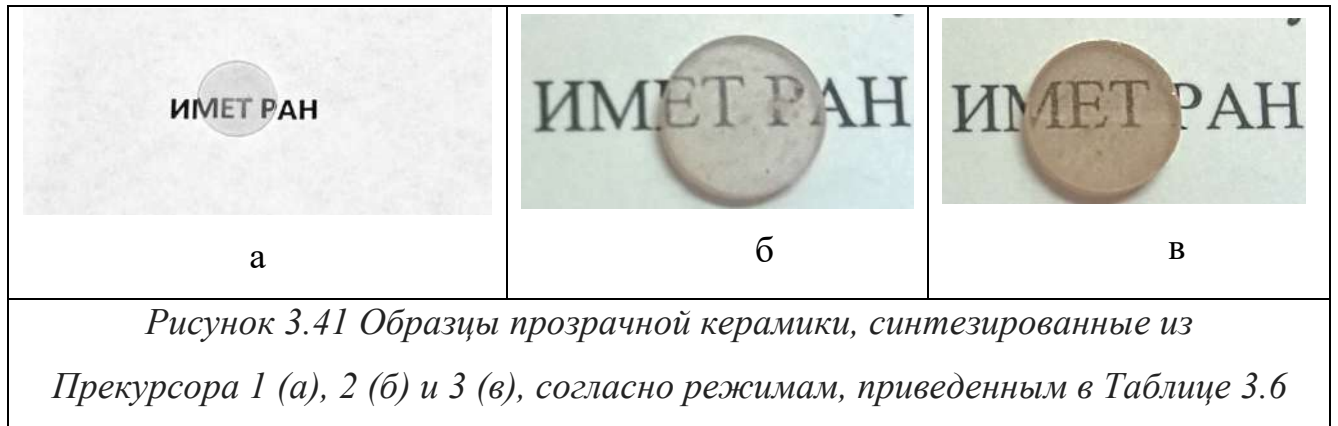
значительное увеличение времени выдержки при максимальной температуре в процессе вакуумного спекания (от 2 до 20 часов) не ведет к увеличению относительной плотности, размер кристаллов в керамике также изменяется незначительно.

Таблица 3.6 – Режимы синтеза прозрачной керамики, ее механические и оптико-спектроскопические свойства

Исходный прекурсор	Температура синтеза, °С	Давление прессования, МПа	Температура спекания, °С	Относительная плотность, %	Прозрачность при длине волны 780 нм	Предел прочности при изгибе, МПа	Вязкость разрушения по критерию $K_{IC}$ , МПа•м <sup>1/2</sup>
1	1300	100	1720	99,9	75	356	2,0
2	1200	100	1650	99,8	78	250	1,9
3	1200	100	1750	99,7	79	310	2,8

Проведены испытания механических свойств керамики, синтезированной при выявленных оптимальных условиях (Таблица 3.6), значение предела прочности при изгибе прозрачной ИАГ:Nd<sup>3+</sup> керамики составило 356 МПа, а вязкость разрушения по критерию  $K_{IC}$  – 2,8 МПа•м<sup>1/2</sup>, что значительно превышает механические характеристики монокристаллов. Исследования термостойкости образцов керамики опытной партии методом «локального» термоудара показали, что при перепаде температур 400 °С, предел прочности при изгибе и  $K_{IC}$  снижаются на 40%.

Фотографии синтезированных из Прекурсоров 1-3 образцов приведены на Рисунке 3.41.



### 3.2 Оптически прозрачная керамика на основе ИСАГ:Nd<sup>3+</sup>

Как было показано в Главе 1, введение в прозрачную керамику ИАГ модифицирующей добавки скандия приводит к улучшению ее термомеханических, оптических и генерационных характеристик. Это достигается за счет замены в кристаллической решетке ИАГ:Nd<sup>3+</sup> ионов Al<sup>3+</sup> на ионы Sc<sup>3+</sup> с отличным ионным радиусом. Коэффициент распределения ионов Nd<sup>3+</sup> в кристаллах ИСАГ:Nd<sup>3+</sup> примерно в два раза больше, чем в ИАГ:Nd<sup>3+</sup>, таким образом, благодаря более низкому сечению индуцированного излучения (менее 40% от сечения ИАГ:Nd<sup>3+</sup>), ИСАГ:Nd<sup>3+</sup> считается подходящим для получения микрочипового лазера с высокой эффективностью [92].

Однако введение в систему в процессе совместного осаждения дополнительно катионов Sc<sup>3+</sup> может привести к усугублению проблемы достижение количественного характера химического процесса и тем самым привести к нарушению заложенной стехиометрии и появлению дополнительных центров рассеяния, что пагубно скажется на оптико-спектроскопических свойствах полученных керамических образцов.

Таким образом, одной из задач работы является исследование влияния введения скандия в систему на основные закономерности фазообразования, фазовых превращений алюминатов иттрия и морфологические особенности формирования гранатовых фаз в процессе синтеза и спекания нано- и субмикронных частиц ИСАГ:Nd<sup>3+</sup> из карбонатных прекурсоров, синтезированных химическим количественным совместным осаждением из водных растворов неорганических солей, а также на микроструктуру, механические и оптико-спектроскопические свойства полученного из этих порошков керамического прозрачного материала.

В основу метода получения модифицированных нанопорошков ИСАГ:Nd<sup>3+</sup> состава Nd<sub>0,03</sub>Y<sub>2,97</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> был выбран метод, аналогичный описанному для Прекурсора 2 в п.3.1.1 (Таблица 3.2), режимы осаждения, термолиза, формования

и спекания выбрали с учетом проведенных выше исследований. В качестве источника катионов скандия использовали раствор оксида скандия в соляной кислоте.

Продуктами совместного химического осаждения являются слабозакристаллизованные гидроксокарбонатные осадки – ИСАГ: $\text{Nd}^{3+}$  прекурсоры – с удельной поверхностью  $285 \text{ м}^2/\text{г}$ . Единственной идентифицированной методом рентгеновской дифракции кристаллической фазой был алюминийсодержащий основной карбонат  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (JCPDS #29-0106) – аммониевый даусонит, с размером частиц, оцененным по ОКР, приблизительно 10 нм. Большая часть осадка имела рентгеноаморфную структуру. После прокаливания прекурсоров при температуре  $1250 \text{ °C}$  был получен однофазный нанопорошок модифицированного граната (Рисунок 3.42).

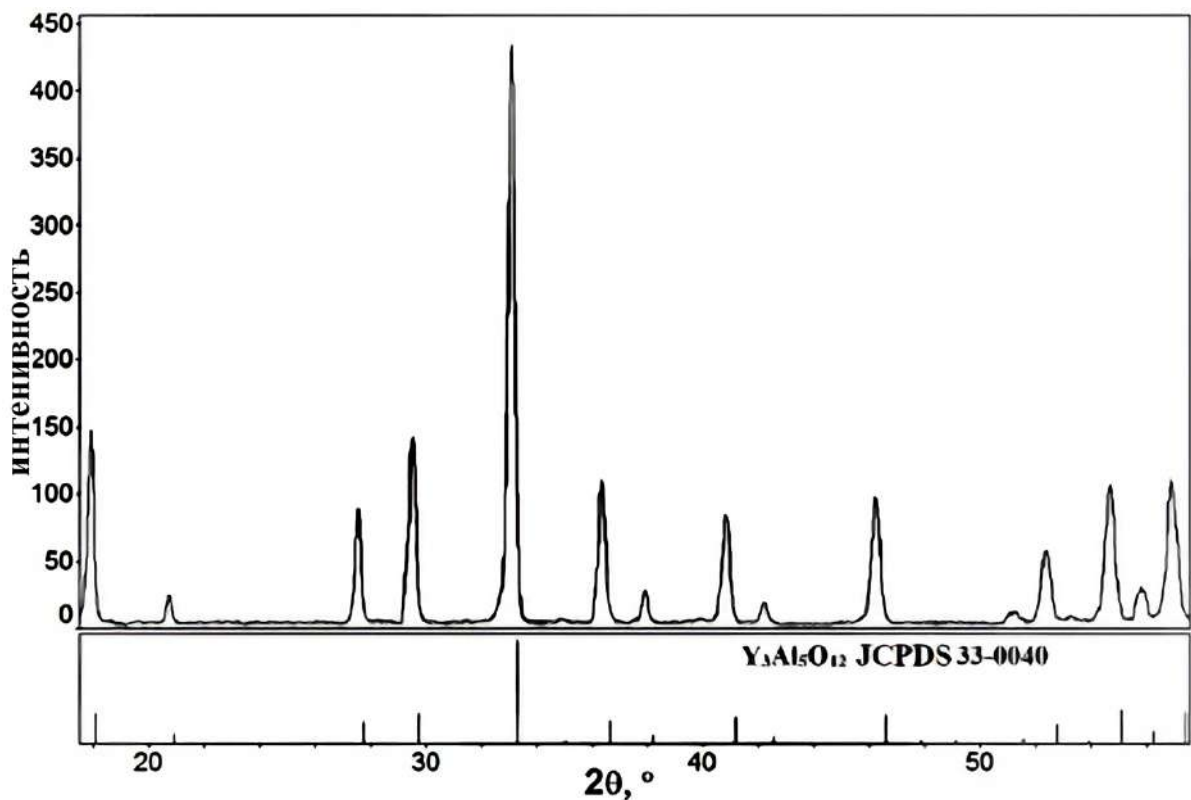
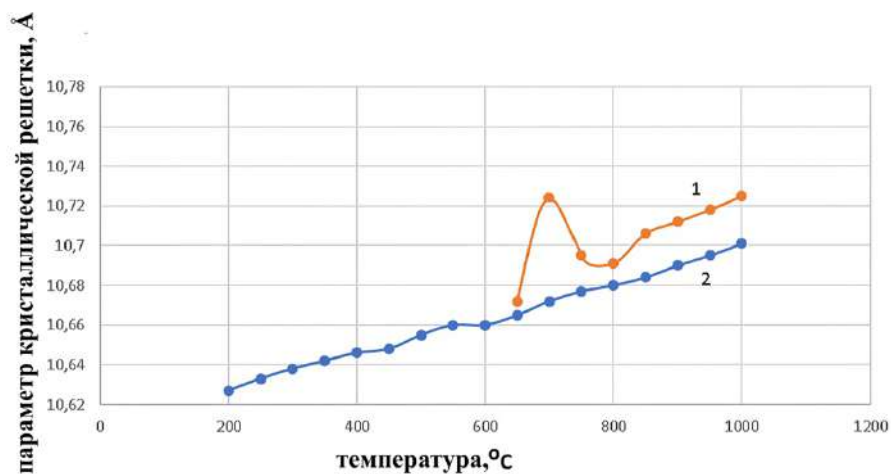


Рисунок 3.42 Фрагмент рентгенограммы порошка ИСАГ: $\text{Nd}^{3+}$ , синтезированного при  $1250 \text{ °C}$

При термическом разложении карбонатного осадка в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра он сначала полностью переходит в

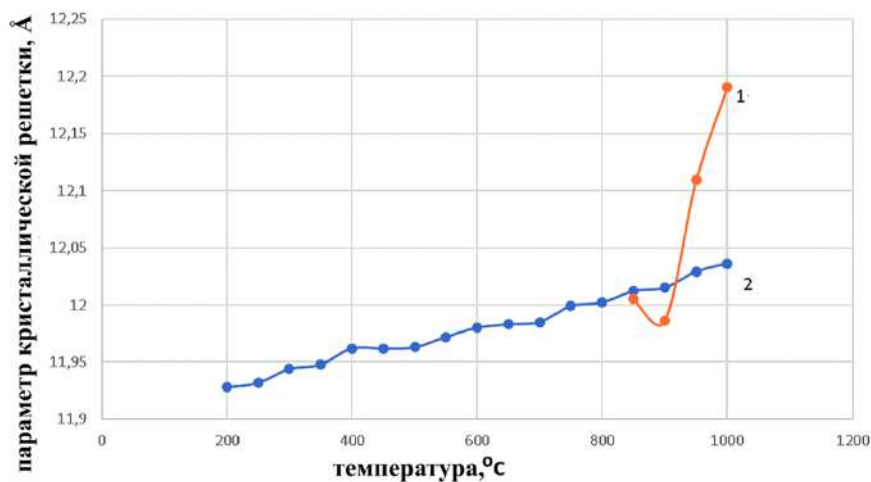
аморфное состояние, после чего начинают идентифицироваться промежуточные фазы. В связи с этим были проведены рентгеновские исследования при том же режиме нагрева образца того же состава, предварительно прокаленного при температуре 1200 °С, в котором на рентгеновских дифракционных картинах образцов все еще регистрируется фаза кубического оксида иттрия. Это было сделано для исключения влияния теплового расширения на параметр кристаллической решетки исследуемых образцов в камере высокотемпературного рентгеновского дифрактометра на анализ процессов фазообразования и фазовых превращений, протекающих с изменением параметров кристаллической решетки кристаллизующихся промежуточных и конечных продуктов синтеза. Кривые, приведенные на Рисунках 3.43 и 3.44, характеризуют зависимость изменения параметра кубической элементарной ячейки для  $Y_2O_3$  и гранатовой фазы в сравнении с изменением тех же характеристик в порошке того же состава, ранее синтезированном при температуре 1200 °С.



*Рисунок 3.43 Кривая зависимости значения параметра элементарной ячейки  $Y_2O_3$  в продуктах термоллиза гранатового прекурсора в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра: 1 - при нагревании карбонатного прекурсора; 2 - при нагревании порошка, предварительно синтезированного при 1200 °С*

По данным высокотемпературной РФА при 650 °С кристаллизация начиналась с формирования кубического  $Y_2O_3$  (JCPDS #86-1107), значение

параметра элементарной кубической ячейки которого при данной температуре составляло 1,067 нм и было близко к значению параметра 1,0665 нм для  $Y_2O_3$  в предварительно прокаленном порошке, что может свидетельствовать об отсутствии или незначительном количестве скандия в структуре. При дальнейшем повышении температуры до 700 °С параметр элементарной кубической ячейки резко увеличивался на 0,5% (Рисунок 3.43), что, по-видимому, связано с включением скандия в структуру оксида иттрия с последующим уменьшением параметра при упорядочении структуры кубического твердого раствора. В то же время на рентгенограмме анализируемого образца появлялись слабые дифракционные линии кубического алюмината иттрия  $YAlO_3$  с гранатоподобной структурой (JCPDS 38-0222), аналогично обнаруженному в п. 3.1.2. Формирование этой структуры начиналось при взаимодействии оксида иттрия с глиноземом и продолжалось при температуре выше 900 °С. В процессе термического разложения карбонатного прекурсора в продуктах его распада образуются различные фазы алюминатов иттрия с последующей их кристаллизацией при охлаждении, как было показано в п. 3.1.2.



*Рисунок 3.44 Кривая зависимости значения параметра элементарной ячейки гранатовой фазы в продуктах термолиза гранатового прекурсора в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра: 1 - при нагревании карбонатного прекурсора; 2 - при нагревании порошка, предварительно синтезированного при 1200 °С*

Как отмечалось выше, рентгенограмма кубического алюмината  $YAlO_3$  (JCPDS 38-0222) похожа на рентгенограмму иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (JCPDS 33-0040) кубической сингонии с пространственной группой  $O^10_h - Ia3d$  (Рисунок 3.21), поскольку их кристаллические структуры однотипны, а бинарная система  $Y_2O_3-Al_2O_3$  характеризуется существованием широкой области гомогенности в диапазоне составов  $Y_2O_3 : Al_2O_3$  от 1:1 ( $YAlO_3$ ) до 3:5 ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) [93]. По мере увеличения концентрации атомов алюминия в структуре дифракционные линии рентгенограммы смещаются в сторону больших углов, а параметр кубической элементарной ячейки при комнатной температуре уменьшается до 1,20089 нм. Кубический алюминат иттрия  $YAlO_3$  имеет структуру, подобную гранату  $Y_3Al_5O_{12}$ , но с более высоким параметром элементарной ячейки. Соответственно, коэффициент теплового линейного расширения такого соединения будет больше, чем у стехиометрического граната. Это объясняет разницу в углах наклона графика зависимости параметров элементарной ячейки от температуры фаз граната, легированного скандием, в высокотемпературной камере дифрактометра на Рисунке 3.44.

Механизмы фазовых превращений подтверждаются данными дифференциально-сканирующей калориметрией (Рисунок 3.45). Наряду с эндотермическим пиком в диапазоне температур около 100 °С, связанным с высвобождением адсорбированной воды, кривая ДСК характеризуется глубоким эндотермическим эффектом в диапазоне температур 180-220 °С. Этот пик соответствует разложению даусонита  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  с последовательным удалением гидроксильной, карбонатной и аммонийной групп. Экзотермические эффекты при температуре 650-700 °С соответствуют кристаллизации кубического изовалентного замещенного твердого раствора в системе  $Y_2O_3 - Nd_2O_3 - Sc_2O_3$  на основе  $Y_2O_3$ . Экзотермические эффекты при температурах 900-950 °С соответствуют образованию кубического алюмината  $(Y,Nd)Sc_xAl_{1-x}O_3$  с гранатоподобной структурой.

При температуре 1250 °С был получен однофазный нанопорошок иттрий-скандий-алюминиевого граната  $Y_{2,97}Nd_{0,03}ScAl_4O_{12}$  (Рисунок 3.42) с параметром элементарной ячейки 1,2191 нм. Эта величина хорошо коррелирует с данными, приведенными в [87] для параметра ячейки состава  $Y_3ScAl_4O_{12}$ .

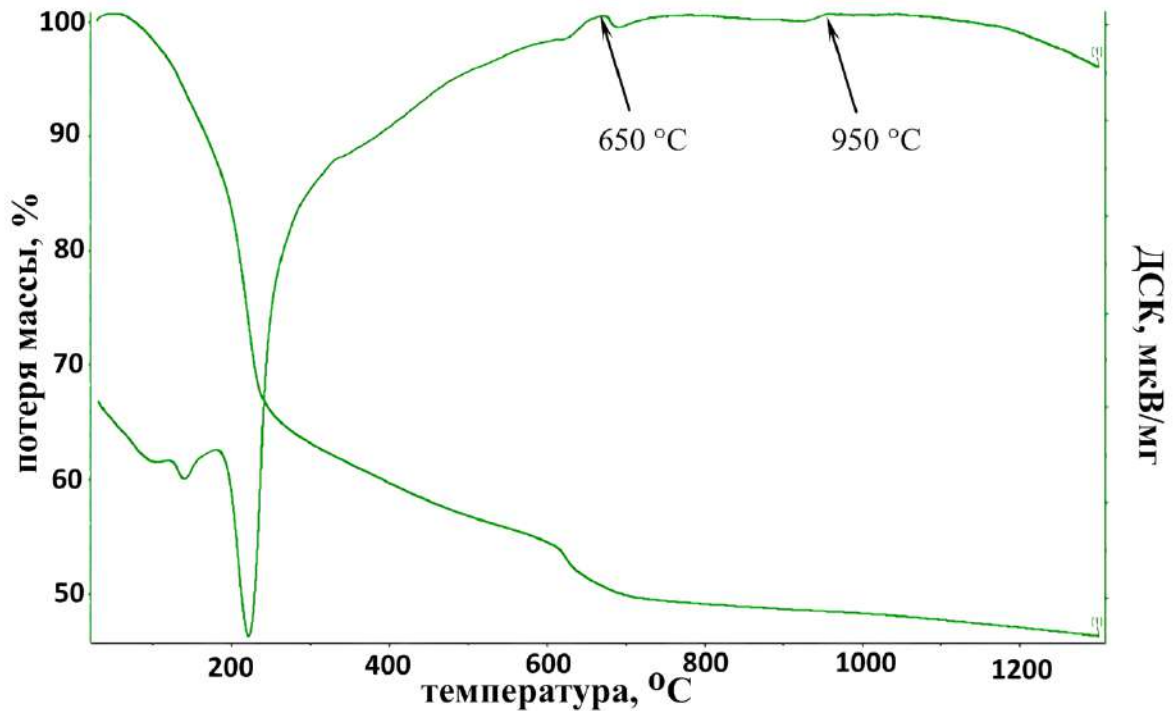
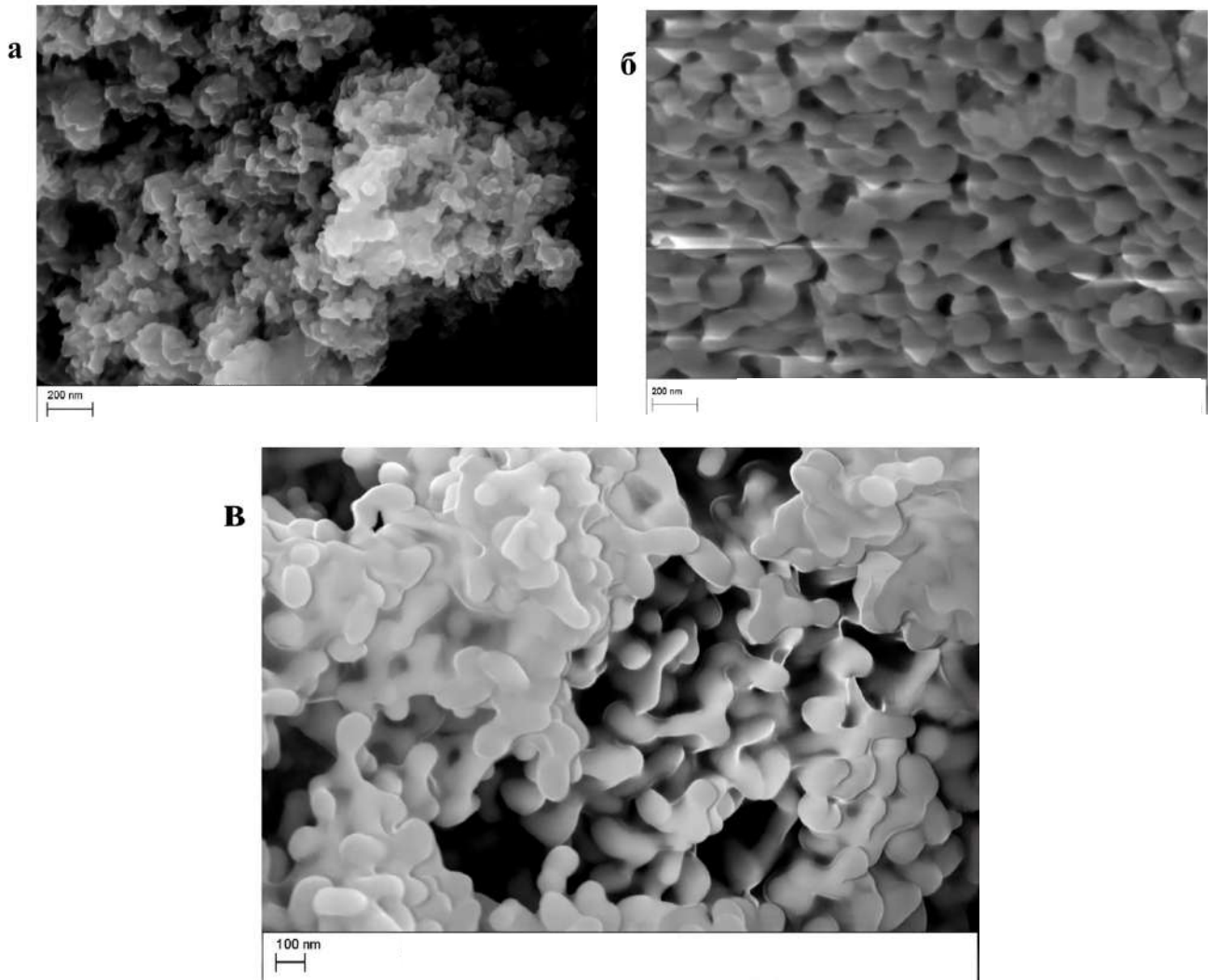


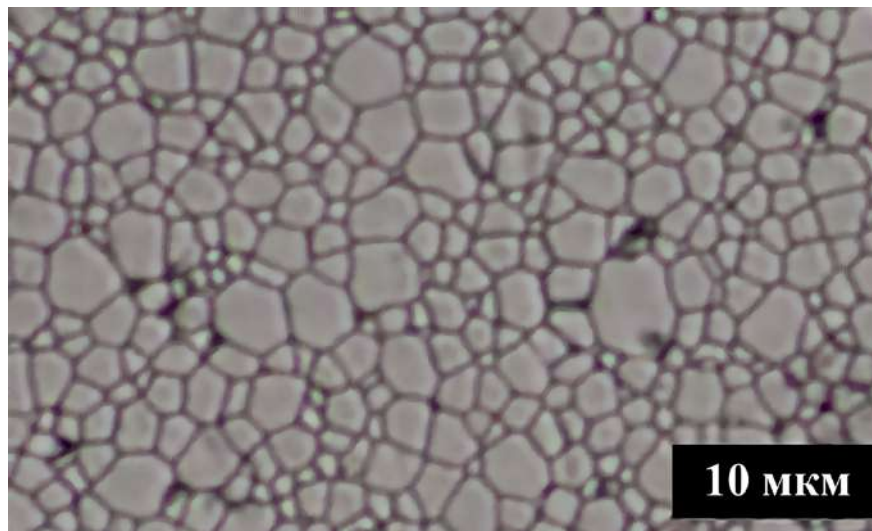
Рисунок 3.45 Термограмма и кривая дифференциально сканирующей калориметрии разложения карбонатного прекурсора ИСАГ: $Nd^{3+}$

Методом растровой электронной микроскопии была изучена морфология синтезированных порошков. На РЭМ-изображениях (Рисунок 3.46) представлены агломераты частицы карбонатного прекурсора (а), порошка ИСАГ: $Nd^{3+}$  (б) и, для сравнения, иттрий-алюминиевого граната без добавления оксида скандия состава  $Nd_{0,03}Y_{2,97}Al_5O_{12}$  (в), синтезированного при 1200 °С из Прекурсора 2. Агломераты частиц, наблюдаемые на изображениях, в основном округлой и овальной формы со средним размером от 100 до 200 нм и представляют собой конгломераты из 2-3 частиц округлой формы, образовавшиеся в результате процессов их предварительного припекания. В отличие от ИАГ: $Nd^{3+}$ , порошки ИСАГ: $Nd^{3+}$  характеризуются упорядоченным расположением частиц модифицированного оксидом скандия граната друг относительно друга, наблюдаемым на Рисунке 3.46б.





*Рисунок 3.46 РЭМ-изображения карбонатного прекурсора (а), порошка иттрий-скандий-алюминиевого граната (б) и, для сравнения, иттрий-алюминиевого граната без добавления оксида скандия с составом  $Nd_{0,03}Y_{2,97}Al_5O_{12}$  (в), синтезированного при 1200 °С*



*Рисунок 3.47 Микроструктура прозрачной керамики состава  $Nd_{0,03}Y_{2,97}ScAl_4O_{12}$*

Самую высокую относительную плотность, 99,9-100%, получали на образцах прозрачной однофазной керамики ИСАГ: $Nd^{3+}$ , полученной спеканием в вакууме при температуре 1700 °С в течение 2-10 часов. Такая керамика характеризуется мелкокристаллической структурой с размерами кристаллов от 1 до 5 мкм (Рисунок 3.47). Параметр элементарной ячейки модифицированного граната состава  $Nd_{0,03}Y_{2,97}ScAl_4O_{12}$  составляет 1,21823 нм (Рисунок 3.48). Эта величина хорошо коррелирует с данными, приведенными в работе [87] для порошков с той же концентрацией Sc в кристаллической решетке  $Y_3ScAl_4O_{12}$ . С учетом близости полученных данных можно сделать вывод о количественном характере совместного осаждения катионов металлов в химической реакции синтеза слабо закристаллизованного карбонатного прекурсора и соответствие химического состава синтезированного граната заданному. Образцы прозрачной керамики  $Nd_{0,03}Y_{2,97}ScAl_4O_{12}$  характеризуются высоким светопропусканием в видимой области спектра - 75% на длине волны 650 нм и 78% на длине волны 800 нм (Рисунок 3.49). Полосы поглощения на спектрах пропускания прозрачных образцов активированной керамики ИСАГ: $Nd^{3+}$  соответствуют f-f переходам в электронной оболочке атома неодима.

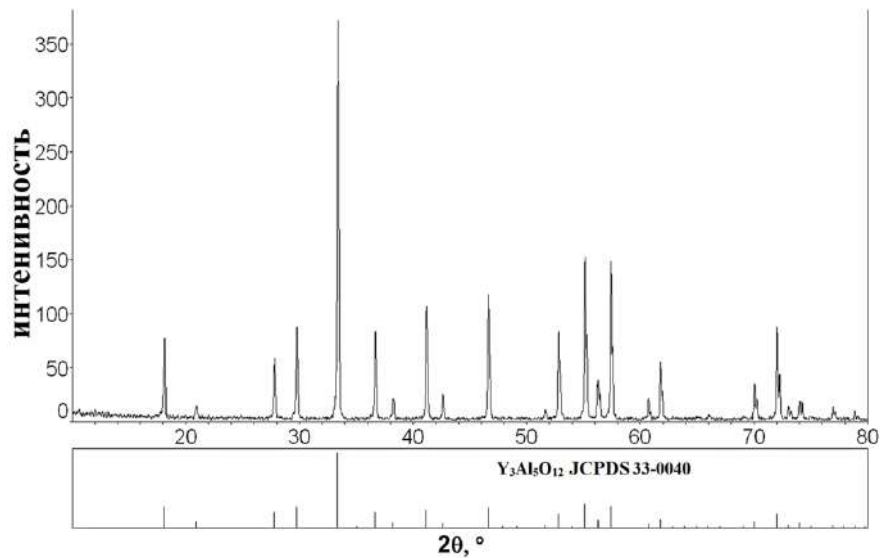


Рисунок 3.48 Рентгенограмма поверхности анилифа прозрачной ИСАГ: $\text{Nd}^{3+}$  керамики, спеченной из порошка граната, синтезированного при  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  при температуре  $1700\text{ }^\circ\text{C}$

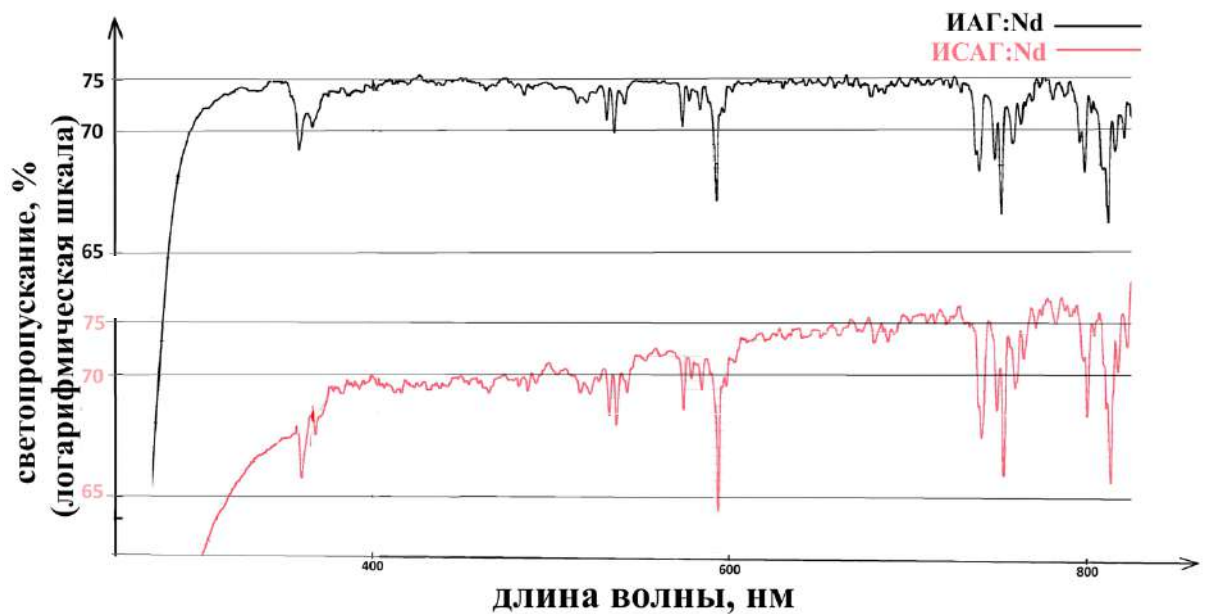


Рисунок 3.49 Спектры светопропускания прозрачной керамики состава  $\text{Nd}_{0,03}\text{Y}_{2,97}\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$  и, для сравнения, состава  $\text{Nd}_{0,03}\text{Y}_{2,97}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  полученного из Прекурсора 2 в аналогичных условиях

По механическим свойствам прозрачная керамика ИСАГ: $\text{Nd}^{3+}$ , легированная добавками  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , существенно превосходит монокристаллы ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ . Значение предела прочности на изгиб для ИСАГ: $\text{Nd}^{3+}$  достигает значений  $370\pm 20$  МПа.

Вязкость разрушения по критерию  $K_{1C}$  в значительной степени зависит от микроструктуры керамики ИСАГ:Nd<sup>3+</sup> и изменяется в пределах от 2,1 до 3,1±0,1 МПа·м<sup>1/2</sup>. Эти значения на 40% выше значений, полученных для образцов без добавления оксида скандия в тех же условиях, и находятся на уровне лучших значений для керамики ИАГ:Nd<sup>3+</sup> среди всех изученных образцов, полученных различными методами (см. Таблицу 3.6).

Экспериментальное значение коэффициента теплового линейного расширения для прозрачного керамического материала ИСАГ:Nd<sup>3+</sup>, рассчитанного в интервале температур 200-1000 °С по параметру кристаллической ячейки в камере высокотемпературной приставки рентгеновского спектрометра, составляет 8,5·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>. Значение коэффициента термостойкости к тепловому удару, обычно рассчитываемое для прозрачных керамических материалов по формуле  $R = \sigma k(1-\nu)/(\alpha E)$ , где  $\sigma$  - предел прочности при изгибе,  $k$  - теплопроводность,  $\nu$  - коэффициент Пуассона,  $E$  - модуль Юнга,  $\alpha$  – КТР, для полученных модифицированных скандием прозрачных керамических материалов составляет 1200±50 Вт/м, что в 1,5 раза выше, чем для монокристаллического ИАГ.

Таким образом была разработана методика получения высокопрозрачного керамического материала состава Nd<sub>0,03</sub>Y<sub>2,97</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> на основе слабоагломерированных нано- и субмикронных активированных оксидных порошков с частицами контролируемых размеров в диапазоне 100-200 нм. Порошок получен из карбонатных прекурсоров с удельной площадью поверхности до 285 м<sup>2</sup>/г, синтезированных модифицированным методом химического количественного совместного осаждения катионов металлов из водного раствора солей соляной кислоты в присутствии поверхностно-активных высокомолекулярных соединений. Методом высокотемпературной рентгеновской дифрактографии показано, что структура ИСАГ:Nd<sup>3+</sup> при термическом разложении слабокристаллизованного карбонатного прекурсора формируется в интервале температур 850-1000 °С в виде метастабильного нестехиометрического кубического алюмината (Y,Nd)Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> с гранатоподобной структурой, который при температуре 1100 – 1150 °С взаимодействует с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием

ИСАГ:Nd<sup>3+</sup>. Образцы прозрачной керамики Nd<sub>0,03</sub>Y<sub>2,97</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> с относительной плотностью 99,9%-100% и средним размером кристаллов 3-10 мкм характеризуются высоким светопропусканием в видимой области спектра - 75% при длине волны 650 нм и 78% при длине волны 800 нм, а также высоким значением предела прочности при изгибе для ИСАГ:Nd<sup>3+</sup>, достигающим значений 370±20 МПа, а вязкость разрушения по критерию K<sub>1C</sub> в значительной степени зависит от микроструктуры керамики ИСАГ:Nd<sup>3+</sup> и изменяется в пределах от 2,1 до 3,1±0,1 МПа·м<sup>1/2</sup>. Экспериментальное значение коэффициента теплового линейного расширения для прозрачного керамического материала ИСАГ:Nd<sup>3+</sup>, рассчитанного в интервале температур 200-1000 °С, составляет 8,5•10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>. Фотография образца прозрачной керамики приведена на Рисунке 3.50.



*Рисунок 3.50 Образец прозрачной ИАГ керамики, модифицированной оксидом скандия, полученный из карбонатного прекурсора, синтезированного при 1250 °С при температуре 1700 °С*

## ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза карбонатных соединений иттрия, алюминия и неодима с контролируемыми размерами и морфологией частиц в растворах ПАВ для получения прозрачной керамики состава  $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$  и  $(Y,Nd)_3ScAl_4O_{12}$  без использования помола и спекающих добавок.

2. Предложены три способа синтеза монодисперсных слабо агломерированных карбонатных нанопорошков:

- кристаллические нанопорошки устойчивых монодисперсных агломератов частиц с размерами порядка 100 нм и удельной поверхностью 136 м<sup>2</sup>/г бинарной системы  $(Y,Nd)(OH)CO_3 \cdot nH_2O + NH_4Al(OH)_2CO_3$  с размерами частиц 30-35 нм для первого и 10-12 нм для второго соединения образуются при обратном совместном осаждении хлоридов в растворе гидрокарбоната аммония с содержанием ПАВ ПВП12к 5 мас.% в процессе «старения» в среде осаждения в течение 4 часов при pH 7,87 - 7,89;

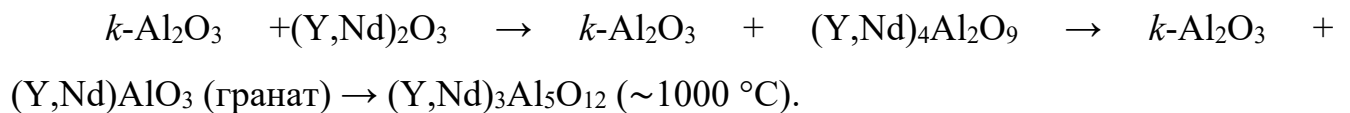
- слабо закристаллизованный нанопорошок, содержащий устойчивые монодисперсные агломераты частиц с размерами порядка 100 нм и удельной поверхностью 174 м<sup>2</sup>/г, состоящие из аморфных карбонатов иттрия и неодима и кристаллического  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  с размером частиц 11-12 нм образуется при обратном совместном осаждении хлоридов в растворе гидрокарбоната аммония с содержанием ПАВ ПВП12к 10 мас.% в процессе «старения» в среде осаждения в течение 240 часов при pH 8,2 - 8,4;

- слабо закристаллизованные карбонатные нанопорошки, полученные совместным осаждением из солей азотной кислоты в тех же условиях, состоящие из устойчивых монодисперсных агломератов частиц с размерами порядка 100 нм и удельной поверхностью 142 м<sup>2</sup>/г.

3. Установлен эффект влияния введения ПВП на спекаемость конечных порошков. Увеличение концентрации ПВП либо использование ПВП с более высокой молекулярной массой при одинаковых условиях синтеза способствует

получению порошков с большей удельной поверхностью, вплоть до 330 м<sup>2</sup>/г. Синтезированные без использования ПВП порошки характеризуются низкой удельной поверхностью и не спекаются до прозрачности в следствие образования «жестких» агломератов.

5. Методом высокотемпературного РФА установлена последовательность фазовых превращений при термическом разложении слабо закристаллизованного карбонатного осадка. Показано, что процесс разложения протекает в несколько этапов с образованием глинозема  $k\text{-Al}_2\text{O}_3$  орторомбической симметрии, а в температурной области 850-950 °С формируется метастабильный нестехиометрический алюминат  $(\text{Y,Nd})_{1-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_3$  с гранатоподобной структурой, при взаимодействии которого с  $k\text{-Al}_2\text{O}_3$  при температуре 1000-1150 °С образуется ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$  по схеме:



6. Выявлены режимы, ведущие к максимальной относительной плотности и светопропусканию. Созданы оптически высоко прозрачные (светопропускание до 79 %) керамические материалы состава  $(\text{Y,Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  с повышенными механическими свойствами (предел прочности при изгибе до  $350 \pm 20$  МПа,  $K_{1C}$  – до  $2,5 \pm 0,1$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ ) без использования спекающих добавок. Исследования термостойкости образцов керамики опытной партии методом «локального» термического удара показали, что при перепаде температур  $420 \rightarrow 20$  °С, предел прочности при изгибе и  $K_{1C}$  снижаются на 40%.

7. Показано, что модификация прозрачной керамики ИСАГ: $\text{Nd}^{3+}$  скандием повышает ее оптико-спектроскопические и физико-механические свойства (предел прочности при изгибе до  $370 \pm 20$  МПа,  $K_{1C}$  до  $3,1 \pm 0,1$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ , что на 40% выше, чем для аналогичных образцов без добавления скандия). Образцы прозрачной керамики  $\text{Nd}_{0,03}\text{Y}_{2,97}\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$  с относительной плотностью 99,9%-100% и средним размером кристаллов 3-10 мкм характеризуются высоким светопропусканием в видимой области спектра - 75% при длине волны 650 нм и 78% при длине волны 800 нм. Экспериментальное значение коэффициента теплового линейного

расширения для прозрачного керамического материала ИСАГ:Nd<sup>3+</sup>, рассчитанного в интервале температур 200-1000 °С, составляет  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. МАЙМАН Т.Н. Stimulated Optical Radiation in Ruby // Nature. 1960. Vol. 187, № 4736. P. 493–494.
2. ОСИКО В., ЩЕРБАКОВ И. ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЛАЗЕРЫ. ЧАСТЬ I // ФОТОНИКА. 2013. Vol. 3, № 39. P. 14–35.
3. ОСИКО В., ЩЕРБАКОВ И. ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЛАЗЕРЫ. ЧАСТЬ II // ФОТОНИКА. 2013. Vol. 4, № 40. P. 024–045.
4. А.С. Егоров, А.П. Савикин. ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЛАЗЕРЫ С ДИОДНОЙ НАКАЧКОЙ НА КЕРАМИКЕ, ДОПИРОВАННОЙ ИОНАМИ Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> Электронное методическое пособие. 2011. Vol. 44. 44 p.
5. Кинджери У.Д. et al. Введение в керамику. Москва: Стройиздат, 1964. 534 p.
6. Center G.C.M.S.F., Applications U.S.O. of S.S. and. Optical Telescope Technology. Scientific and Technical Information Division, National Aeronautics and Space Administration, 1970. 806 p.
7. Coble R.L. Transparent alumina and method of preparation: pat. US3026210A USA. 1962.
8. Anderson R.C. Transparent yttria-based ceramics and method for producing same: pat. US3545987A USA. 1970.
9. Ikesue A. et al. Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers // Journal of the American Ceramic Society. 1995. Vol. 78, № 4. P. 1033–1040.
10. Yanagitani T. Japan Patent 10-101333 // Japan Patent 10-101333. 1998.
11. Yanagitani T. Japan Patent 10-101411 // Japan Patent 10-101411. 1998.
12. Marmo J. et al. Joint high power solid state laser program advancements at Northrop Grumman // Fiber Lasers VI: Technology, Systems, and Applications. SPIE, 2009. Vol. 7195. P. 55–60.
13. Mandl A., Klimek D.E. Textron's J-HPSSL 100 kW ThinZag® Laser Program // Conference on Lasers and Electro-Optics 2010 (2010), paper JThH2. Optica Publishing Group, 2010. P. JThH2.

14. Sanghera J. et al. Ceramic laser materials // Solid State Lasers XX: Technology and Devices. SPIE, 2011. Vol. 7912. P. 408–422.
15. Матвеев А.Н. Оптика: Учеб. пособие для физ. спец. вузов. М: Высш. шк, 1985. 351 p.
16. Ландсберг Г.С. Оптика. Москва: Физматлит, 2017. 850 p.
17. Б. Сангаджи-Горяева. Основы квантовой электроники. Учебное пособие. Учебное пособие. Ростов-на-Дону, 2010.
18. Apetz R, van Bruggen MPB. Transparent alumina: A light-scattering model // J. Am. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86, № 3. P. 480–486.
19. Krell A., Klimke J., Hutzler T. Transparent compact ceramics: Inherent physical issues // Optical Materials. 2009. Vol. 31, № 8. P. 1144–1150.
20. Zelmon D.E., Small D.L., Page R. Refractive-index measurements of undoped yttrium aluminum garnet from 04 to 50  $\mu\text{m}$  // Appl. Opt. 1998. Vol. 37, № 21. P. 4933.
21. Jr W.D.C., Rethwisch D.G. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach. John Wiley & Sons, 2020. 960 p.
22. Materials Science for Engineers. CRC Press, 2004.
23. Rubat du Merac M. et al. Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions during Processing of Transparent Magnesium Aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) Spinel // Journal of the American Ceramic Society. 2013. Vol. 96, № 11. P. 3341–3365.
24. Krell A., Klimke J., Hutzler T. Advanced spinel and sub- $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  for transparent armour applications // Journal of the European Ceramic Society. 2009. Vol. 29, № 2. P. 275–281.
25. Kim B.-N. et al. Microstructure and optical properties of transparent alumina // Acta Materialia. 2009. Vol. 57, № 5. P. 1319–1326.
26. Spina G. et al. Transparent YAG obtained by spark plasma sintering of co-precipitated powder. Influence of dispersion route and sintering parameters on optical and microstructural characteristics // Journal of the European Ceramic Society. 2012. Vol. 32, № 11. P. 2957–2964.

27. Morita K. et al. Fabrication of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel polycrystal by spark plasma sintering processing // Scripta Materialia. 2008. Vol. 58, № 12. P. 1114–1117.
28. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. John Wiley & Sons, 2008. 547 p.
29. Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. Прозрачная керамика. М: Энергия, 1980. 97 p.
30. Benecke M.W., Olson N.E., Pask J.A. Effect of LiF on Hot-Pressing of MgO // Journal of the American Ceramic Society. 1967. Vol. 50, № 7. P. 365–368.
31. Greskovich C., Chernoch J.P. Polycrystalline ceramic lasers // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics, 1973. Vol. 44, № 10. P. 4599–4606.
32. de G., van Dijk H.J.A. Translucent Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics // Materials Research Bulletin. 1984. Vol. 19, № 12. P. 1669–1674.
33. Lu J. et al. Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials // Journal of Alloys and Compounds. 2002. Vol. 341, № 1. P. 220–225.
34. Krell A. et al. Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength // Journal of the American Ceramic Society. 2003. Vol. 86, № 1. P. 12–18.
35. Kochawattana S. et al. Sintering and grain growth in SiO<sub>2</sub> doped Nd:YAG // Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28, № 7. P. 1527–1534.
36. Августиник А.И. Керамика. 2nd-е изд., перераб. и доп. ed. Ленинград: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1975. 591 p.
37. Химическая технология керамики: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности “Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.” Изд. 2-е, испр. и доп. / ed. Андрианов Н.Т., Гузман И.Я. Москва: Стройматериалы, 2012. 493 p.
38. Коновалов А.А. Оптически прозрачная керамика на основе Yb(Nd):Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученная из синтезированных карбонатов: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.01, 05.17.11. Москва, 2010. 148 p.

39. LaMer V.K., Dinegar R.H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1950. Vol. 72, № 11. P. 4847–4854.
40. Peng X., Wickham J., Alivisatos A.P. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1998. Vol. 120, № 21. P. 5343–5344.
41. Arshadi S., Moghaddam J., Eskandarian M. LaMer diagram approach to study the nucleation and growth of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles using supersaturation theory // *Korean J. Chem. Eng.* 2014. Vol. 31, № 11. P. 2020–2026.
42. Sugimoto T. Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2007. Vol. 309, № 1. P. 106–118.
43. Mullin J.W. *Crystallization.* Elsevier, 2001. 611 p.
44. Spanhel L., Anderson M.A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1991. Vol. 113, № 8. P. 2826–2833.
45. Sugimoto T. *Monodispersed Particles.* Elsevier, 2019. 852 p.
46. Alivisatos A.P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, 1996. Vol. 100, № 31. P. 13226–13239.
47. Zhang H., Banfield J.F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, 2000. Vol. 104, № 15. P. 3481–3487.
48. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1993. Vol. 115, № 19. P. 8706–8715.
49. Kaliszewski M.S., Heuer A.H. Alcohol Interaction with Zirconia Powders // *Journal of the American Ceramic Society.* 1990. Vol. 73, № 6. P. 1504–1509.
50. Mouzon J. et al. Effect of Drying and Dewatering on Yttria Precursors with

Transient Morphology // Journal of the American Ceramic Society. 2006. Vol. 89, № 10. P. 3094–3100.

51. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров 150100 “Материаловедение и технологии материалов”: электронное издание / ed. Хасанов О.Л. Москва: Бином. Лаб. знаний, 2013. 268 p.

52. Siegel R.W. Creating Nanophase Materials // Scientific American. Scientific American, a division of Nature America, Inc., 1996. Vol. 275, № 6. P. 74–79.

53. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы—состояние разработок и применение // Перспективные материалы. 2001. № 6. P. 5–11.

54. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2nd-е изд., испр ed. Москва: Физматлит, 2009. 414 p.

55. Mayo M.J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles // International Materials Reviews. Taylor & Francis, 1996. Vol. 41, № 3. P. 85–115.

56. Li W., Gao L. Compacting and sintering behavior of nano ZrO<sub>2</sub> powders // Scripta Materialia. 2001. Vol. 44, № 8. P. 2269–2272.

57. Lange F.F. Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability // Journal of the American Ceramic Society. 1989. Vol. 72, № 1. P. 3–15.

58. Appiagyeyi K.A., Messing G.L., Dumm J.Q. Aqueous slip casting of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics // Ceramics International. 2008. Vol. 34, № 5. P. 1309–1313.

59. Kopylov Yu.L. et al. Development of Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> laser ceramics by high-pressure colloidal slip-casting (HPCSC) method // Optical Materials. 2009. Vol. 31, № 5. P. 707–710.

60. Kupp E.R. et al. Co-casting and optical characteristics of transparent segmented composite Er:YAG laser ceramics // Journal of Materials Research. Cambridge University Press, 2010. Vol. 25, № 3. P. 476–483.

61. Ceramic Processing and Sintering. CRC Press, 2017.

62. Zhou J. et al. Fabrication, microstructure and optical properties of

polycrystalline Er<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics // *Ceramics International*. 2011. Vol. 37, № 1. P. 119–125.

63. Huang Y. et al. Fabrication of Transparent Lanthanum-Doped Yttria Ceramics by Combination of Two-Step Sintering and Vacuum Sintering // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92, № 12. P. 2883–2887.

64. Wang S.F. et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications // *Progress in Solid State Chemistry*. 2013. Vol. 41, № 1. P. 20–54.

65. Zhang J. et al. Sintering of Yb<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics in hydrogen atmosphere // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29, № 2. P. 305–309.

66. Ikesue A., Kamata K. Microstructure and Optical Properties of Hot Isostatically Pressed Nd:YAG Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79, № 7. P. 1927–1933.

67. Lee S.-H. et al. Hot Isostatic Pressing of Transparent Nd:YAG Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92, № 7. P. 1456–1463.

68. Wu Y.J. et al. Transparent Barium Strontium Titanate Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering // *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94, № 5. P. 1343–1345.

69. Palmero P. et al. Surface and mechanical properties of transparent polycrystalline YAG fabricated by SPS // *Materials Research Bulletin*. 2013. Vol. 48, № 7. P. 2589–2597.

70. Roussel N. et al. Highly Dense, Transparent  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics From Ultrafine Nanoparticles Via a Standard SPS Sintering // *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. Vol. 96, № 4. P. 1039–1042.

71. Chaim R., Marder R., Estournès C. Optically transparent ceramics by spark plasma sintering of oxide nanoparticles // *Scripta Materialia*. 2010. Vol. 63, № 2. P. 211–214.

72. Agrawal D.K. Microwave processing of ceramics // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1998. Vol. 3, № 5. P. 480–485.

73. Cheng J. et al. Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum

oxynitride (ALON) ceramics // Journal of Materials Science Letters. 2001. Vol. 20, № 1. P. 77–79.

74. Fang Y. et al. Transparent mullite ceramics from diphasic aerogels by microwave and conventional processings // Materials Letters. 1996. Vol. 28, № 1. P. 11–15.

75. Katsurayama M. et al. Growth of neodymium doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals by double crucible method // Journal of Crystal Growth. 2001. Vol. 229, № 1. P. 193–198.

76. Menzer G. Die Kristallstruckture von granat. // Z. Kristallogr. 1926. Vol. 63. P. 157–158.

77. Двойные системы // Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов : Справочник / АН СССР, Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова / ed. Гребенщиков Р.Г. Л: Наука Ленингр. отд-ние, 1991. 415 p.

78. Cockayne B., Lent B. A complexity in the solidification behaviour of molten Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> // Journal of Crystal Growth. 1979. Vol. 46, № 3. P. 371–378.

79. Caslavsky J.L., Viechnicki D.J. Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and YAlO<sub>3</sub> determined by optical differential thermal analysis // J Mater Sci. 1980. Vol. 15, № 7. P. 1709–1718.

80. Shannon R.T., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. International Union of Crystallography, 1969. Vol. 25, № 5. P. 925–946.

81. Shawley C.R. Optical and defect studies of wide band gap materials // Ph.D. Thesis. 2008.

82. Koechner W., Bass M. Solid-State Lasers: A Graduate Text. Springer Science & Business Media, 2006. 420 p.

83. Черная Т.С., Горева Т.Ф., Ахметов С.Ф. Нейтронографическое уточнение атомной структуры Y<sub>2,25</sub>Lu<sub>0,75</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> // Кристаллография. Moskva: Nauka, 1989. Vol. 34, № 2. P. 323–326.

84. Kaminskii A.A. Laser Crystals: Their Physics and Properties. Springer, 2013. 475 p.

85. Saikawa J. et al. Passive mode locking of a mixed garnet Yb:Y<sub>3</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramic laser // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2004. Vol. 85, № 24. P. 5845–5847.
86. Allik T.H. et al. Crystallography, spectroscopic analysis, and lasing properties of Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub> // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 1990. Vol. 41, № 1. P. 21–30.
87. Feng T. et al. Fluorescence emission enhancement of transparent Nd:YSAG ceramics by Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping // *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB.* Optica Publishing Group, 2005. Vol. 22, № 10. P. 2134–2137.
88. Li J.-G., Ikegami T., Mori T. Fabrication of Transparent, Sintered Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society.* 2005. Vol. 88, № 4. P. 817–821.
89. Liu Y. et al. Crystal structure evolution and luminescence property of Ce<sup>3+</sup>-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary ceramics // *Journal of the European Ceramic Society.* 2020. Vol. 40, № 3. P. 840–846.
90. Tarala V.A. et al. Estimation of Sc<sup>3+</sup> solubility in dodecahedral and octahedral sites in YSAG:Yb // *Journal of the American Ceramic Society.* 2019. Vol. 102, № 8. P. 4862–4873.
91. Nikova M.S. et al. The scandium impact on the sintering of YSAG:Yb ceramics with high optical transmittance // *Ceramics International.* 2021. Vol. 47, № 2. P. 1772–1784.
92. Shoji I. et al. Optical properties and laser characteristics of highly Nd<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2000. Vol. 77, № 7. P. 939–941.
93. Yamaguchi O. et al. Formation of alkoxy-derived yttrium aluminium oxides // *J Mater Sci.* 1992. Vol. 27, № 5. P. 1261–1264.
94. Sim S.-M., Keller K.A., Mah T.-I. Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods // *Journal of Materials Science.* 2000. Vol. 35, № 3. P. 713–717.
95. Федоров П.П. et al. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> // *Вестник*



Московского Государственного Технического Университета Им. Н.э. Баумана. 2012. № 8 (8).

96. Mezeix L., Green D.J. Comparison of the Mechanical Properties of Single Crystal and Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2006. Vol. 3, № 2. P. 166–176.
97. Panneerselvam M., Subanna G.N., Rao K.J. Translucent yttrium aluminum garnet: Microwave-assisted route to synthesis and processing // *Journal of Materials Research*. Cambridge University Press, 2001. Vol. 16, № 10. P. 2773–2776.
98. Koechner W. *Solid-State Laser Engineering*. Springer, 2013. 618 p.
99. Powell R.C. et al. Index-of-refraction change in optically pumped solid-state laser materials // *Opt. Lett.*, OL. Optica Publishing Group, 1989. Vol. 14, № 21. P. 1204–1206.
100. Krupke W.F. et al. Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium- and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet // *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*. Optica Publishing Group, 1986. Vol. 3, № 1. P. 102–114.
101. Chaim R., Marder-Jaeckel R., Shen J.Z. Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering // *Materials Science and Engineering: A*. 2006. Vol. 429, № 1. P. 74–78.
102. Ikesue A. et al. Progress in ceramic lasers // *Annual Review of Materials Research*. 2006. P. 397–429.
103. Li C. et al. Fabrication of transparent YAG ceramics by traditional solid-state-reaction method // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007. Vol. 17, № 1. P. 148–153.
104. Ikesue A., Furusato I., Kamata K. Fabrication of Polycrystal line, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78, № 1. P. 225–228.
105. Глушкова В.Б. et al. Взаимодействие оксидов иттрия и алюминия // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1983. Vol. 19, № 1. P. 95–99.
106. Segal D. Chemical synthesis of ceramic materials // *J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry*, 1997. Vol. 7, № 8. P. 1297–1305.

107. Wen L. et al. Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of transparent YAG ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2004. Vol. 24, № 9. P. 2681–2688.
108. Li J.-G. et al. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant // Journal of the European Ceramic Society. 2000. Vol. 20, № 14. P. 2395–2405.
109. Yanagiya T. et al. イットリウムアルミニウムガーネット微粉体の製造方法: pat. JPH10101333A USA. 1998.
110. Palmero P., Traverso R. Co-Precipitation of YAG Powders for Transparent Materials: Effect of the Synthesis Parameters on Processing and Microstructure: 10 // Materials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2014. Vol. 7, № 10. P. 7145–7156.
111. Лемешев Д.О. et al. Перспективы создания новых оптически прозрачных материалов на основе оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната // Стекло И Керамика. 2008. № 4.
112. Никова М.С. et al. Синтез слабоагломерированных нанопорошков YAG:Yb для прозрачной керамики методом обратного соосаждения из хлоридов // Научно-Технический Вестник Информационных Технологий, Механики И Оптики. 2019. Vol. 19, № 4.
113. Suárez M. et al. Production of dispersed nanometer sized YAG powders from alkoxide, nitrate and chloride precursors and spark plasma sintering to transparency // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 493, № 1. P. 391–395.
114. Li J.-G. et al. Well-sinterable Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Powder from Carbonate Precursor // Journal of Materials Research. 2000. Vol. 15, № 7. P. 1514–1523.
115. Li G.J. et al. Reactive yttrium aluminate garnet powder via coprecipitation using ammonium hydrogen carbonate as the precipitant // Journal of Materials Research. 2000. Vol. 15, № 9. P. 1864–1867.
116. Sordelet D.J. et al. Synthesis of yttrium aluminum garnet precursor powders by homogeneous precipitation // Journal of the European Ceramic Society. 1994. Vol. 14, № 2. P. 123–130.

117. Matsushita N. et al. Precipitation and Calcination Processes for Yttrium Aluminum Garnet Precursors Synthesized by the Urea Method // Journal of the American Ceramic Society. 1999. Vol. 82, № 8. P. 1977–1984.
118. Apte P., Burke H., Pickup H. Synthesis of yttrium aluminum garnet by reverse strike precipitation // Journal of Materials Research. 2011. Vol. 7, № 3. P. 70.
119. George A.M. et al. Formation of YAG from coprecipitated yttrium aluminium hydroxides // Journal of Thermal Analysis. 1996. Vol. 47, № 6. P. 1701–1708.
120. Dimitriev Y., Ivanova Y., Iordanova R. History of sol-gel science and technology // Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy. 2008. Vol. 43, № 2. P. 181–192.
121. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process // Chemical reviews. ACS Publications, 1990. Vol. 90, № 1. P. 33–72.
122. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press, 2013.
123. Pierre A.C. Introduction to sol-gel processing. Springer Nature, 2020.
124. Yamaguchi O., Takeoka K., Hayashida A. Formation of alkoxy-derived  $Y_3Al_5O_{12}$  // Journal of materials science letters. Springer, 1991. Vol. 10. P. 101–103.
125. Potdevin A. et al. Sol-gel elaboration and characterization of YAG: Tb  $3+$  powdered phosphors // Journal of materials science. Springer, 2006. Vol. 41. P. 2201–2209.
126. Potdevin A. et al. Influence of a chelating agent on optical and morphological properties of YAG: Tb  $3+$  phosphors prepared by the sol-gel process // Journal of sol-gel science and technology. Springer, 2006. Vol. 39. P. 275–284.
127. Mathur S. et al. Structural and Optical Properties of Highly Nd-Doped Yttrium Aluminum Garnet Ceramics from Alkoxide and Glycolate Precursors // Journal of the American Ceramic Society. Wiley Online Library, 2006. Vol. 89, № 6. P. 2027–2033.
128. Li Y., Almeida R.M. Preparation and optical properties of sol-gel derived thick YAG: Ce $3+$  phosphor film // Optical Materials. Elsevier, 2012. Vol. 34, № 7. P.

1148–1154.

129. Veith M. et al. Low temperature synthesis of nanocrystalline Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) and Ce-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> via different sol–gel methods // *Journal of Materials Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 1999. Vol. 9, № 12. P. 3069–3079.
130. Mackevičius M., Ivanauskas F., Kareiva A. Mathematical approach to investigation of synthesis processes at high temperatures // *Central European Journal of Chemistry*. Springer, 2012. Vol. 10. P. 380–385.
131. Маслов В.А. et al. Синтез нанопорошков YAG: Nd<sup>3+</sup> золь-гель методом // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2012. № 8. P. 8.
132. Katelnikovas A. et al. Aqueous sol-gel synthesis route for the preparation of YAG: Evaluation of sol-gel process by mathematical regression model // *Journal of sol-gel science and technology*. Springer, 2007. Vol. 41. P. 193–201.
133. Zhydachevskii Y. et al. Crystal structure and luminescent properties of nanocrystalline YAG and YAG: Nd synthesized by sol–gel method // *Optical Materials*. Elsevier, 2012. Vol. 34, № 12. P. 1984–1989.
134. Kaithwas N. et al. Structural features of Ce doped YAG nanoparticles synthesized by modified sol–gel method // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. Elsevier, 2012. Vol. 44, № 7–8. P. 1486–1489.
135. De la Rosa E. et al. Low temperature synthesis and structural characterization of nanocrystalline YAG prepared by a modified sol–gel method // *Optical Materials*. Elsevier, 2005. Vol. 27, № 12. P. 1793–1799.
136. Barbaran J.H., Farahani M.F., Hajiesmaeilbaigi F. Synthesis of highly doped Nd: YAG powder by SOL-GEL method // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2005. Vol. 8, № 1. P. 87–89.
137. Qiu F. et al. Thermal behavior of the YAG precursor prepared by sol–gel combustion process // *Ceramics international*. Elsevier, 2005. Vol. 31, № 5. P. 663–665.
138. Choudhary R., Laishram K., Gupta R.K. Rapid synthesis of Nd: YAG nanopowder by microwave flash combustion // *Materials Science-Poland*. 2009. Vol. 27, № 4/1. P. 1025.
139. Costa A.L. et al. Synthesis of Nd-YAG material by citrate-nitrate sol-gel

combustion route // *Adv. Eng. Mater.* 2007. Vol. 9, № 4. P. 307–312.

140. Hou J.G. et al. Crystallization kinetics and densification of YAG nanoparticles from various chelating agents // *Materials Research Bulletin*. Elsevier, 2009. Vol. 44, № 8. P. 1786–1791.

141. Devi K. et al. Sol-gel Synthesis and Characterisation of Nanocrystalline Yttrium Aluminum Garnet Nanopowder // *Defence Science Journal*. Defence Scientific Information & Documentation Centre, 2008. Vol. 58, № 4. P. 545.

142. Chinie A.M., Stefan A., Georgescu S. Synthesis by a citrate sol-gel method and characterization of Eu<sup>3+</sup> doped yttrium aluminium garnet nanocrystals // *Romanian Reports in Physics*. Citeseer, 2005. Vol. 57, № 3. P. 412–417.

143. Rabinovitch Y. et al. Transparent polycrystalline neodymium doped YAG: synthesis parameters, laser efficiency // *Optical materials*. Elsevier, 2003. Vol. 24, № 1–2. P. 345–351.

144. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов: учебное пособие // М.: Издательство Московского университета: Наука. 2006.

145. Михайлов М.Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокompозитные материалы. Издательство Политехнического университета, 2010.

146. Jiao C. et al. Preparation and properties of Nd: YAG ultra-fine powders // *Journal of Rare Earths*. Elsevier, 2011. Vol. 29, № 1. P. 44–47.

147. Gong H. et al. Crystallization kinetics and characterization of nanosized Nd: YAG by a modified sol–gel combustion process // *Journal of crystal growth*. Elsevier, 2013. Vol. 362. P. 52–57.

148. Yang L. et al. A study on the effect factors of sol-gel synthesis of yttrium aluminum garnet nanopowders // *Journal of Applied Physics*. AIP Publishing, 2010. Vol. 107, № 6.

149. Guo X. et al. Phase evolution of yttrium aluminium garnet (YAG) in a citrate–nitrate gel combustion process // *Journal of Materials Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2004. Vol. 14, № 8. P. 1288–1292.

150. Fedyk R. et al. Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics // *Optical Materials*. Elsevier, 2007. Vol. 29, № 10. P. 1252–1257.
151. Hreniak D. et al. The concentration dependence of luminescence of Nd: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanoceramics // *Journal of alloys and compounds*. Elsevier, 2008. Vol. 451, № 1–2. P. 549–552.
152. Балабанов С.С. et al. Получение слабоагломерированных порошков алюмоиттриевого граната сжиганием смеси гидроксонитратов алюминия-иттрия с карбамидом и уксусной кислотой // *Неорганические материалы. Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук"*, 2012. Vol. 48, № 4. P. 478–478.
153. Kakade M.B., Ramanathan S., Ravindran P.V. Yttrium aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate–urea solution combustion reactions—a comparative study // *Journal of alloys and compounds*. Elsevier, 2003. Vol. 350, № 1–2. P. 123–129.
154. Fu Y.-P. Preparation of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Eu powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties // *Journal of alloys and compounds*. Elsevier, 2005. Vol. 402, № 1–2. P. 233–236.
155. Милль Б.В. Гидротермальный метод получения иттрий-алюминиевого граната // *Кристаллография*. 1967. Vol. 12. P. 158.
156. Bredol M., Micior J. Preparation and characterization of nanodispersions of yttria, yttrium aluminium garnet and lutetium aluminium garnet // *Journal of colloid and interface science*. Elsevier, 2013. Vol. 402. P. 27–33.
157. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. Kinetic model and mechanism of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> formation in hydrothermal and thermovaporous synthesis // *High Pressure Research*. 2001. Vol. 20, № 1–6. P. 87–98.
158. Bagayev S.N. et al. Fabrication of Nd<sup>3+</sup>: YAG laser ceramics with various approaches // *Optical Materials*. Elsevier, 2012. Vol. 34, № 8. P. 1482–1487.
159. Dukhin A.S. *Ultrasound for Characterizing Colloids Particle Sizing, Zeta Potential Rheology*. Elsevier, 2002.

160. Mizuno M. et al. VAMAS round robin on fracture toughness measurement of ceramic matrix composite // *Advances in science and technology*. 1999. P. D895–D902.
161. Sanghera J. et al. Transparent ceramics for high-energy laser systems // *Optical Materials*. Elsevier, 2011. Vol. 33, № 3. P. 511–518.
162. Kim D.-L., Kim B.-T. Fracture characteristics of ceramic Nd: YAG // *Optics Express*. Optica Publishing Group, 2014. Vol. 22, № 9. P. 11331–11339.
163. Иванов Д.А. Применение критериев термостойкости для оценки устойчивости к разрушению при воздействии термических напряжений алюмооксидной керамики и кермета  $t\text{-ZrO}_2\text{-Cr: 12}$  // *Новые огнеупоры*. 2021. Vol. 0, № 12. P. 29–37.
164. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды): В 2 т: 4 кн. Т. 2. Кн. 2, 3, 4. 1961.
165. Тельнова Г.Б. et al. Исследование процессов соосаждения и формирования карбонатных соединений в нанотехнологии оптической лазерной керамики Yb: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Перспективные материалы. Общество с ограниченной ответственностью Интерконтакт Наука*, 2008. № 5. P. 31–40.
166. Telnova G.B. et al. Effect of pyrrolidone chemisorption on the formation of carbonate precursors of the optically transparent ceramic Y<sub>2-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> // *Inorganic Materials: Applied Research*. Springer, 2011. Vol. 2. P. 428–433.
167. Beall G.W., Milligan W.O., Mroczkowski S. Yttrium carbonate hydroxide // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. International Union of Crystallography, 1976. Vol. 32, № 11. P. 3143–3144.
168. Levin I., Brandon D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences // *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 81, № 8. P. 1995–2012.
169. Repelin Y., Husson E. Etudes structurales d'alumines de transition. I-alumines gamma et delta // *Materials research bulletin*. Elsevier, 1990. Vol. 25, № 5. P. 611–621.
170. Tachiwaki T. et al. Novel synthesis of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) leading to

transparent ceramics // *Solid state communications*. Elsevier, 2001. Vol. 119, № 10–11. P. 603–606.

171. Liu P., Skogsmo J. Space-group determination and structure model for  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by convergent-beam electron diffraction (CBED) // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. International Union of Crystallography, 1991. Vol. 47, № 4. P. 425–433.

172. Hay R.S. Phase transformations and microstructure evolution in sol-gel derived yttrium-aluminum garnet films // *Journal of materials research*. Cambridge University Press, 1993. Vol. 8, № 3. P. 578–604.

173. Johnson B.R., Kriven W.M. Crystallization kinetics of yttrium aluminum garnet (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) // *Journal of Materials Research*. Cambridge University Press, 2001. Vol. 16, № 6. P. 1795–1805.



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «Аврора Бореалис»



О.В. Ломакин

2023 г.

Акт

о внедрении результатов диссертационной работы Коломийца Т.Ю. на тему «Прозрачная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната состава  $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$  и  $(Y,Nd)_3ScAl_4O_{12}$ , полученная карбонатным методом», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы Коломийца Т.Ю. на тему «Прозрачная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната состава  $(Y,Nd)_3Al_5O_{12}$  и  $(Y,Nd)_3ScAl_4O_{12}$ , полученная карбонатным методом» и сделанные рекомендации позволили модернизировать реализованный на исследовательской базе ООО «Аврора Бореалис» технологический процесс нейтрализации отходящих газов, возникающих при высокотемпературной утилизации отходов. Использование прозрачного керамического материала на основе иттрий-алюминиевого граната, предложенного Коломийцем Т.Ю. в качестве высокотемпературного оптического окна, обеспечивает сохранение его прозрачности при высоких температурах, а также в условиях воздействия паров фтористого водорода и абразивных продуктов, присутствующих в потоке отходящих газов.