

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет»

На правах рукописи



Никова Марина Сергеевна

Синтез и исследование оксидных композиций со структурой граната в
системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 для оптической керамики

05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Воробьев Виктор Андреевич

Ставрополь – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. Обзор литературных источников.....	14
1.1 Общее представление о соединениях со структурой граната.....	14
1.1.1 Кристаллическая решетка граната.....	14
1.1.2 Взаимосвязь параметра кристаллической решетки граната и его состава.....	15
1.1.3 Способы оценки состава оксидных композиций.....	17
1.2 Современные представления о природе твердых растворов в системе Re_2O_3 - Y_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3	19
1.2.1 Диаграммы состояния оксидных систем.....	19
1.2.2 Обзор существующих керамик и монокристаллов $YSAG:Re$	22
1.3 Свойства и применение материалов со структурой граната.....	25
1.4 Технология получения оптической керамики.....	27
1.5 Требования к порошкам для оптической керамики.....	31
1.6 Методы синтеза порошков для оптической керамики.....	32
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1.....	36
ГЛАВА 2. Методики получения и исследования керамических порошков и оптической керамики.....	37
2.1 Исходные вещества и материалы.....	38
2.2 Методика синтеза керамических порошков и изготовления образцов оптической керамики.....	39
2.2.1 Определение потерь при прокаливании.....	40
2.2.2 Синтез порошков оксигидратов.....	44
2.2.3 Дезагрегация порошков оксигидратов.....	46
2.2.4 Синтез керамических порошков.....	48
2.2.5 Изготовление образцов оптической керамики.....	49

2.3 Краткое описание методик и оборудования для исследования свойств порошков оксигидратов, керамических порошков, заготовок и образцов оптической керамики	49
2.3.1 Определение гранулометрического состава порошков оксигидратов и керамических порошков.....	50
2.3.2 Рентгенодифракционный анализ керамических порошков.....	50
2.3.3 Измерение удельной площади поверхности керамических порошков.....	51
2.3.4 Растровая электронная микроскопия и определение элементного состава образцов.....	51
2.3.5 Синхронный термический анализ порошков оксигидратов.....	52
2.3.6 Измерение светопропускания оптической керамики.....	52
2.3.7 Дилатометрическое исследование керамики	53
2.3.8 Определение температуропроводности керамики	53
2.3.9 Определение относительной плотности керамики.....	54
ГЛАВА 3. Определение условий синтеза, обеспечивающих получение керамики оптического качества.....	55
3.1 Влияние сульфата аммония на характеристики порошков оксигидратов и керамических порошков.....	56
3.1.1 Влияние концентрации сульфата аммония на характеристики порошков оксигидратов и керамических порошков	56
3.1.2 Получение нанопорошков способом распыления с применением сульфата аммония на различных стадиях.....	62
3.2 Сохранение стехиометрии граната при использовании добавки Sc_2O_3	70
3.3 Влияние температуры прокаливания на рентгенофазовый состав и морфологию нанопорошков $YSAG:Yb$	75
3.4 Выбор способа синтеза керамических порошков и изготовление образцов оптической керамики	82
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	89

ГЛАВА 4. Определение пределов растворимости скандия в додекаэдрических и октаэдрических позициях <i>YSAG</i> и <i>YbSAG</i>	91
4.1 Методика определения растворимости скандия в решетке граната.....	92
4.1.1 Обоснование выбора формулы для расчёта параметра кристаллической решетки	92
4.1.2 Алгоритм проведения оценки пределов растворимости скандия в кристаллической решетке <i>YSAG:Yb</i>	94
4.2 Оценка пределов растворимости скандия в решетке граната	96
4.2.1 Определение пределов растворимости скандия в додекаэдрической позиции <i>YbSAG</i>	99
4.2.2 Оценка пределов растворимости скандия в додекаэдрической позиции <i>YSAG</i>	106
4.2.3 Оценка пределов растворимости скандия в октаэдрической позиции <i>YbSAG</i>	109
4.2.4 Оценка пределов растворимости скандия в октаэдрической позиции <i>YSAG</i>	115
4.2.5 Оценка пределов растворимости скандия при легировании по обеим позициям граната.....	117
4.2.6 Оценка пределов растворимости скандия в системе <i>YSAG:Yb</i>	120
4.3 Влияние катионного состава гранатов <i>YSAG</i> и <i>YbSAG</i> на размер частиц и морфологию керамических порошков	125
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4	129
ГЛАВА 5. Изготовление оптической керамики <i>YSAG:Yb</i> и исследование ее оптических и теплофизических характеристик	131
5.1 Краткая характеристика составов <i>YSAG:Yb</i> и условий изготовления образцов керамики	131
5.2 Влияние состава оксидных композиций на свойства порошков оксигидратов и керамических порошков <i>YSAG:Yb</i>	133
5.2.1 Влияние состава порошков оксигидратов на их свойства.....	133

5.2.2 Влияние состава оксидных композиций на свойства керамических порошков $YSAG:Yb$	137
5.3 Влияние состава оксидных композиций на свойства образцов керамики $YSAG:Yb$	142
5.3.1 Дилатометрические исследования заготовок оптической керамики.....	142
5.3.2 Влияние состава оксидной композиции на температуру вакуумного спекания и свойства керамики.....	145
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	157
ПРИЛОЖЕНИЕ А	176
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	177

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОПК – оптически прозрачная керамика

YAG – иттрий-алюминиевый гранат

GGG – галлий-гадолиниевый гранат

LuAG – лютеций-алюминиевый гранат

YSAG – иттрий-скандий-алюминиевый гранат

YbSAG – иттербий-скандий-алюминиевый гранат

YAG:Yb - иттрий-алюминиевый гранат, легированный иттербием

YAM – моноалюминат иттрия

YAP – иттрий-алюминиевый перовскит

Re – редкоземельный элемент

ППП – потери при прокаливании

РЭМ – растровая электронная микроскопия

TEOS – тетраэтилортосиликат

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера (метод газовой адсорбции)

ОКР – область когерентного рассеяния

DSC – дифференциальная сканирующая калориметрия

TG – термогравиметрия

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолетовый

РФА – рентгенофазовый анализ

ЛДА – лазерный дифракционный анализ

BSE – режим «фазового контраста» в растровой электронной микроскопии

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Разработка и исследование технологических, а также физико-химических принципов и способов создания новых и совершенствования традиционных материалов для оптики и фотоники, является актуальной задачей современного материаловедения. С момента сообщения о том, что керамические активные среды не уступают монокристаллам по уровню мощности генерируемого лазерного излучения (*Ikesue A.*, 1995 г.), резко возросло число исследований, посвященных вопросам изготовления высокоплотной оптически прозрачной керамики (ОПК) со светопропусканием более 80 % в видимом и ближнем ИК-диапазоне.

В настоящее время для создания ОПК используют различные оксидные композиции, в том числе иттрий-алюминиевый (YAG), галлий-гадолиниевый (GGG) и лютеций-алюминиевый гранаты (LuAG), а также оксиды иттрия, лютеция и твердые растворы на их основе (*Kong L.B. et al*, 2015). В зависимости от назначения ОПК в ее состав могут входить различные редкоземельные элементы (*Re*), в том числе, Yb^{3+} , Nd^{3+} (твердотельные лазеры с диодной накачкой); Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} (лазеры ИК диапазона с безопасным для зрения излучением); Ce^{3+} , Eu^{3+} (люминесцентная керамика для светоизлучающих диодов и сцинтилляторов). Известно, что внедрение скандия в данные композиции приводит к разупорядочению структуры граната и внесению искажений в кристаллическое поле, что, в свою очередь, проявляется в изменении спектрально-люминесцентных, оптических, физических и теплофизических характеристик создаваемого материала. Благодаря этому, существует возможность управлять свойствами ОПК посредством изменения состава.

Большой вклад в исследование скандий-содержащих гранатов был внесен такими советскими и российскими учеными как Жариков Е.В., Загуменный А.И., Каминский А.А., Каурова И.А., Лукин Е.С., Лутц Г.Б.

До недавнего времени были известны составы монокристаллов и керамик с замещением скандием до 100 ат. % октаэдрической позиции граната. Гранаты со скандием в додекаэдрических позициях изучены в значительно меньшей степени. В частности, максимальная [1–3] концентрация скандия в $YSAG:Re$ составляла 11 ат.%. При этом, применительно к технологиям ОПК, не уделялось должного внимания исследованиям пределов растворимости скандия в указанных подрешетках гранатов. Кроме того, оставался открытым вопрос о влиянии температуры синтеза и условий вакуумного спекания на стабильность скандиевых гранатов, а также о влиянии положения скандия на оптические и теплофизические характеристики скандий-содержащей ОПК.

Выбор системы $Yb_2O_3-Y_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ в качестве объекта данного исследования обусловлен востребованностью составов $YSAG:Yb$ для создания активных тел твердотельных лазеров с диодной накачкой. Поскольку внедрение скандия в решетку $YAG:Yb$ приводит к уширению спектров поглощения и излучения, к увеличению времени жизни возбужденного состояния и к уменьшению длительности импульсов когерентного излучения, то гранаты $YSAG:Yb$ являются перспективными средами для лазеров с высокой средней мощностью и ультракороткой длительностью импульсов.

В связи с этим исследование условий существования скандий-содержащих твердых растворов со структурой граната являются актуальными и представляют не только научный, но и практический интерес для технологий оптической керамики.

Цели работы и задачи исследования

Целью диссертационной работы является синтез и исследование зависимости физико-химических и морфологических свойств нанопорошков, теплофизических и оптических свойств керамики от катионного состава оксидных композиций со структурой граната, принадлежащих системе $Y_2O_3-Yb_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$.

Для достижения цели были определены следующие задачи:

1. На основе метода обратного осаждения разработать методику синтеза слабоагломерированных керамических порошков $YSAG:Yb$ с высокой химической и фазовой однородностью, обеспечивающую получение оптической керамики со светопропусканием в видимом и ближнем ИК-диапазоне более 80 % без учета полос поглощения иттербия.

2. Разработать методику оценки фактического катионного состава гранатов со скандием в додекаэдрической и октаэдрической позициях иттрий-алюминиевого и иттербий-алюминиевого граната.

3. Установить зависимости предельной концентрации скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях иттрий-алюминиевого и иттербий-алюминиевого граната от температуры синтеза, в том числе при совместном легировании обеих позиций.

4. Исследовать влияние катионного состава граната на морфологию, фазовый состав, рентгеноструктурные параметры керамических порошков и оптические характеристики керамики во взаимосвязи с температурой синтеза и вакуумного спекания образцов.

5. Провести исследование оптических и теплофизических свойств образцов керамики на основе иттрий-скандий-алюминиевого граната, легированного иттербием, полученных в рамках диссертационной работы.

Научная новизна работы

1. Экспериментально установлено, что предельная концентрация Sc^{3+} в додекаэдрической позиции гранатов $YSAG$ и $YbSAG$ при температуре 1700 °C составляет 64 ± 2 ат. % и слабо зависит от типа структурообразующего катиона в додекаэдрической позиции. Впервые синтезированы керамические порошки $YSAG$ и $YbSAG$ с концентрацией скандия в додекаэдрической позиции граната до 89 ± 2 ат. % при температуре 1300 °C и определены параметры их кристаллических решеток.

2. На основании экспериментальных и теоретических исследований установлено, что предельная концентрация скандия в октаэдрической позиции

YbSAG при температуре 1700 °C составляет $66,5 \pm 2$ ат. %, а для YSAG достигает $\sim 97,5 \pm 2$ ат. % и не зависит от температуры синтеза.

3. Установлено, что внедрение скандия одновременно в додекаэдрическую и октаэдрическую позиции граната ведет к снижению предельно возможной концентрации скандия в каждой из позиций. Также, как и в случае легирования скандием одной из позиций граната, с повышением температуры максимально возможная концентрация скандия снижается.

4. Установлено, что диапазон оптимальных температур вакуумного спекания существенным образом зависит от концентрации скандия в додекаэдрической решетке граната.

5. Впервые исследованы теплофизические характеристики образцов оптической керамики YSAG:Yb с концентрацией скандия в додекаэдрической позиции граната до 20 ат.% и установлено, что положение скандия в решетке граната не оказывает существенного влияния на величину теплопроводности.

Практическая значимость работы

1. Определена область составов оксидных композиций со структурой граната в системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 , перспективных для изготовления оптически прозрачной керамики, в том числе лазерного качества.

2. Разработан способ получения образцов оптически прозрачной керамики с концентрациями скандия в додекаэдрической позиции граната до 20 ат.%, что в 2 раза превышает концентрацию скандия в известных монокристаллах YSAG:Re.

Результаты научных исследований были использованы при подготовке научно-технической документации (итоговый научно-технический отчет; разовый технологический регламент) в рамках проекта Фонда перспективных исследований «Разработка физико-химических и технологических основ синтеза оптической нанокерамики на основе редкоземельных элементов для создания твердотельных дисковых лазеров», договор № 6/023/2014-2017 от 15 декабря 2014 года (срок реализации проекта 2014 – 2017 гг.).

3. Результаты диссертационного исследования были использованы в опытно-производственном процессе на базе ООО Научно-производственная фирма «Экситон» при разработке технологии изготовления композитных лазерных активных элементов, а также используются в учебном процессе физико-технического факультета СКФУ.

4. Результаты научных исследований были использованы при подготовке 2 патентов (патент на изобретение RU 2700074 C1 12.09.2019 г., авторы Голота А.Ф., Тарала В.А., Чикулина И.С., Малявин Ф.Ф., Шама М.С.; патент на изобретение RU 2705848 C1 12.11.2019 г., авторы: Голота А.Ф., Вакалов Д.С., Евтушенко Е.А., Кичук С.Н., Тарала Л.В., Малявин Ф.Ф., Прокопенко Л.Д., Чикулина И.С., Шама М.С.).

Методы исследования и использованная аппаратура

– морфологию, гранулометрический состав и размер частиц нанопорошков, а также размер зерен исследовали методами растровой электронной микроскопии (*MIRA 3 LMH, Tescan*) и лазерной дифракции (*Analysette 22 MicroTec Plus, FRITSCH*);

– фазовый и элементный состав, параметр решетки и величину области когерентного рассеяния нанопорошков *YSAG:Yb* определяли методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (*AZtecEnergy Standard / X-max 20 (standard), Tescan*) и рентгенофазового анализа (*Empyrean, PANalytical*);

– потери массы и температуры фазового перехода порошков оксигидратов и исходных солей определяли методами термогравиметрии, дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (*TG/DTA/DSC, STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH*);

– для определения величины удельной площади поверхности нанопорошков применяли метод газовой адсорбции БЭТ (*3Flex, Micrometrics*);

– кривые усадки определяли методом дилатометрического исследования (*DIL 402C, NETZSCH*);

- величину светопропускания образцов оптической керамики определяли в диапазоне длин волн 400 – 2500 нм (СФ-56, ФСМ-1211, ЛОМО);
- тепло- и температуропроводность образцов керамики исследовали методом лазерной вспышки (*LFA 467 HyperFlash, NETZSCH*).

Научные положения, выносимые на защиту

1. Методика оценки фактического катионного состава гранатов со скандием в додекаэдрической и октаэдрической позициях керамических порошков иттрий-скандий-алюминиевого (YSAG) и иттербий-скандий-алюминиевого (YbSAG) гранатов, разработанная на основе метода рентгенофазового анализа и моделирования рентгенограмм методом Ритвельда, с учетом баланса масс синтезируемых оксидных композиций.

2. Результаты изучения величины предельной концентрации скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях кристаллических решеток иттрий-скандий-алюминиевого (YSAG) и иттербий-скандий-алюминиевого (YbSAG) гранатов, а также их твердых растворов, с применением разработанной методики оценки фактического состава гранатов.

3. Результаты изучения «спекаемости» компактов нанопорошков на основе твердых растворов YSAG:Yb, синтезированных с различным соотношением скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях, при помощи методов дилатометрии, спектрофотометрии и растровой электронной микроскопии.

4. Результаты изучения теплофизических и оптических свойств образцов керамики YSAG:Yb изготовленных с различным соотношением скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях кристаллической решетки граната при помощи методов лазерной вспышки и спектрофотометрии в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне.

Достоверность результатов

Достоверность результатов экспериментальных исследований обеспечена применением высокоточного оборудования и отработанных методик, проведением серий параллельных и взаимно-дополняющих

экспериментов, а также хорошим согласием между экспериментальными и теоретическими данными, в том числе представленными в литературных источниках.

Апробация результатов

Результаты исследования докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VI ежегодная научно-практическая конференция преподавателей, студентов и молодых ученых Северо-Кавказского федерального университета «Университетская наука – региону» (Актуальные проблемы инженерных наук, г. Ставрополь, 2018); *3rd German Polish Conference on Crystal Growth (GPCCG-3)*, Познань, Польша, 2019 г.; VI, Международная научно-практическая конференция «Проблемы и достижения в науке и технике», г. Омск, 2019; VIII Международная конференция «Наноматериалы и Технологии» (НИТ 2019), пос. Гремячинск, озеро Байкал, 2019; XXV Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», п. Агой, Краснодарский край, 2019); Школа-конференция молодых ученых «Прохоровские недели», 2019, г. Москва.

Публикации

По результатам исследований опубликовано 16 научных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, входящих в международные базы данных *Web of Science* и *Scopus*, получено 2 патента на изобретение.

ГЛАВА 1. Обзор литературных источников

1.1 Общее представление о соединениях со структурой граната

Общая формула гранатов может быть записана как $A_3B_2C_3O_{12}$ или, с выделением анионного комплекса как для природных гранатов – $A_3B_2(CO_4)_3$, где A – иттрий и лантаноиды; B и C – алюминий, галлий, железо и ряд других, преимущественно трехвалентных ионов [4]. К настоящему времени синтезирован широкий ряд легированных и нелегированных гранатов. Наибольшее распространение среди синтетических гранатов получили иттрий-алюминиевые (YAG), гадолиний-галлиевые (GGG) и иттрий-железистые (YIG) гранаты [5]. В последнее время набирают популярность иттрий-алюминий-скандиевые (YSAG) [6,7], а также лютеций-алюминиевые (LuAG) [8] гранаты, легированные редкоземельными элементами.

1.1.1 Кристаллическая решетка граната

Структура кристаллической решетки на примере иттрий-алюминиевого граната, смоделированная с помощью средств программного обеспечения VESTA ver 3.4.7 [9], представлена на рисунке 1.1.

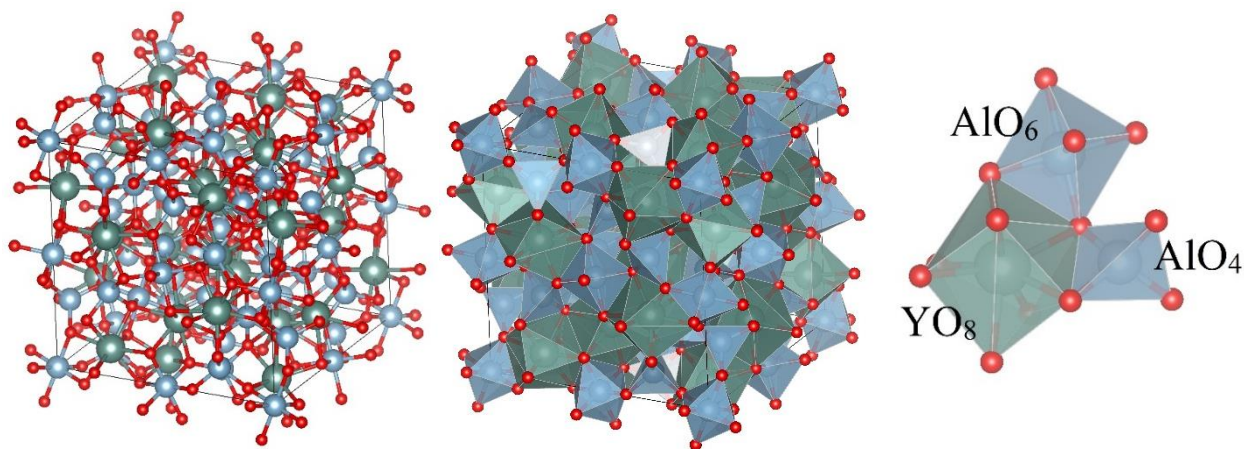


Рисунок 1.1 – Структура кристаллической решетки YAG

Элементарная ячейка соединений со структурой граната состоит из восьми формульных единиц (160 атомов). Соединения со структурой граната принадлежат к пространственной группе $Ia\bar{3}d[10]$. В кристаллографическом представлении формулу гранатов можно записать как $A^{VIII}_3B^{VI}_2C^{IV}_3O_{12}$. А-атомы находятся в додекаэдрических позициях (координация VIII), В и С атомы занимают октаэдрическое (координация VI) и тетраэдрическое (координация IV) положения соответственно. Ионы кислорода расположены в 96 общих кристаллографических позициях; додекаэдр имеет общие рёбра с двумя тетраэдрами, четырьмя октаэдрами и четырьмя другими додекаэдрами (связь кислород-кислород) [11–13].

1.1.2 Взаимосвязь параметра кристаллической решетки граната и его состава

Вопросы теоретического расчета параметров решетки для соединений со структурой граната поднимались разными группами ученых на протяжении многих лет. В монографии Воробьева Ю.П. приведены и детально рассмотрены существующие формулы для расчета кристаллической решетки граната [14]. Среди их множества наибольшего внимания применительно к распространенным синтетическим гранатам заслуживают два выражения: эмпирическая формула, представленная *Strocka B., Holst P. & Tolksdorf W.* в 1978 г. [15], и эмпирическая формула, предложенная в работе Воробьева Ю.П. и Карбань О.В. в 1997 г. [16], далее формулы Строка a_S (1.1) и Воробьева a_V (1.2) соответственно:

$$a_S = 7,029540 + 3,312770r_A + 2,493980r_B + 3,341240r_C - 0,877580r_{ArB} - 1,387770r_{ArC} \quad (1.1)$$

$$a_V = 10,092217 + 0,841118r_A + 0,734598r_B - 2,507813r_C + 3,133970r_{ArC} + 1,946901r_{BrC} \quad (1.2)$$

где r_A , r_B и r_C – эффективные ионные радиусы по Шеннону для атомов в позициях $A(VIII)$, $B(VI)$ и $C(IV)$ соответственно.

Среднее отклонение рассчитанных по формуле Воробьева (1.2) параметров решетки для всего исследуемого многообразия гранатов от экспериментальных не превышает 0,01 Å [16], что значительно лучше, чем для расчетов по формуле Строка. Однако, применительно к области составов YAG , $YbAG$, $YSAG$ и близких к ним по соотношению средних ионных радиусов катионов в различных подрешетках, обе формулы показывают хорошее согласие между расчетными и экспериментальными значениями и могут использоваться при проведении расчетов с сопоставимой величиной погрешности.

В таблице 1.1 приведены данные об эффективных ионных радиусах по Шеннону для алюминия, иттрия и ряда других катионов в додекаэдрической, октаэдрической и тетраэдрической позициях. Как видно из представленных данных, рассматриваемые катионы в большинстве своем теоретически способны встраиваться более чем в одну решетку граната, внося при этом различный вклад в изменение его структуры и, соответственно, величину параметра решетки. Так, например, сообщается о высокой вероятности образования таких антиструктурных дефектов, как Y_{Al} или Yb_{Al} [2,17].

Таблица 1.1 – Эффективные ионные радиусы ряда катионов [18–20]

Координация	Эффективный ионный радиус по Шеннону, Å									
	Al^{3+}	Y^{3+}	Yb^{3+}	Yb^{2+}	Nd^{3+}	Nd^{2+}	Sc^{3+}	Lu^{3+}	Si^{4+}	Mg^{2+}
VIII	–	1,019	0,985	1,140	1,109	1,290	0,870	0,977	–	0,890
VI	0,535	0,900	0,868	1,020	0,983	–	0,745	0,861	0,400	0,720
IV	0,390	–	–	–	–	–		–	0,260	0,570

При легировании граната наиболее распространенными активаторами происходит замещение части додекаэдрической позиции на атомы легирующей примеси ($Re = Yb, Nd, Ce$ и др.). Общая формула легированных гранатов на примере $YAG:Yb$ будет выглядеть следующим образом: $Y_{3(1-x)}Yb_{3x}Al_2Al_3O_{12}$.

В рамках технологии оптической керамики, как правило, используют спекающие или модифицирующие добавки, которые, в зависимости от механизма действия, условий и концентрации, способствуют интенсификации процессов спекания посредством формирования жидкой фазы на границе зерен [21,22], либо внесения искажений в структуру граната при внедрения в его решетку [23,24]. Наиболее распространенными в технологии изготовления керамики *YAG* являются спекающие добавки на основе оксидов магния и кремния [25–27] – гетеровалентных примесей (Mg^{2+} , Si^{4+}) по отношению к катионам граната. Кроме того, те катионы, которые способны изменять свой заряд ($Yb^{3+} \leftrightarrow Yb^{2+}$; $Nd^{3+} \leftrightarrow Nd^{2+}$), могут вносить искажения в решетку граната без изменения своего положения в ней, поскольку эффективный ионный радиус находится в сильной зависимости как от координационного числа, так и от заряда иона (таблица 1.1) [20].

В целом, легирование граната активаторами, применение спекающих добавок, либо образование дефектов, в том числе антиструктурного типа, будет неизбежно оказывать влияние на структуру граната, как следствие, на ряд его свойств. Таким образом, характер изменения величины параметра решетки может служить источником значительного объема информации о структуре граната ввиду существующей разницы эффективных ионных радиусов для различных элементов.

1.1.3 Способы оценки состава оксидных композиций

Оценка фактического состава оксидных композиций со структурой граната является важной задачей как для контроля качества полученных материалов, так и для исследования ранее неизученных композиций.

Применительно к хорошо изученным составам для того, чтобы удостовериться в полученном результате, как правило, достаточно применения одного из методов оценки состава. Например, исследовать материал методом рентгенофазового анализа и удостовериться в отсутствии в составе примесных фаз и соответствии экспериментального параметра

решетки уже известным. Данные об изменении величины параметра решетки часто используют в качестве подтверждения встраивания активатора или иной примеси в ту или иную подрешетку граната [2,28–30], без проведения детального анализа.

Однако, когда речь идет о ранее неизученных составах, необходимо применение дополнительных методов исследования. Так, например, в работе *Lutts G.B., Denisov A.L., Zharikov E.V et al.* [31] были исследованы монокристаллы GSAG и YSAG. Проблема оценки фактического состава выращенных монокристаллов решалась на основе кристаллохимического подхода. Для оценки сопоставляли данные о плотности монокристаллов, полученные методом гидростатического взвешивания, и величине параметра кристаллической решетки. Взаимосвязь устанавливали с использованием формулы Строка (1.1) для расчета параметра решетки граната и уравнения для расчета рентгеновской плотности кристаллических фаз граната (1.3).

$$\rho = 0,0132846M/a^3 \quad (1.3)$$

где ρ – рентгеновская плотность материала, г/см³; M – молярная масса граната заданного состава, г/моль; a – параметр кристаллической решетки граната, нм.

В работе *Petrosyan A.G. et al* [32] для оценки фактического состава при проведении оценки растворимости скандия в монокристаллах LuAG использовали методы рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Адекватность проведенной оценки подтверждали путем сопоставления экспериментальных и расчетных данных о величине параметра решетки с использованием формулы Строка (1.1).

Таким образом, решение вопроса оценки фактического состава полученных материалов должно иметь комплексный характер и проводиться с использованием как экспериментальных, так и теоретических данных.

1.2 Современные представления о природе твердых растворов в системе Re_2O_3 - Y_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3

1.2.1 Диаграммы состояния оксидных систем

В зависимости от количества и типа компонентов отдельные оксидные композиции в системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 в значительной степени отличаются по уровню исследованности. Наиболее изученной на текущий момент является система Y_2O_3 - Al_2O_3 .

На рисунке 1.2 представлена обобщенная фазовая диаграмма Y_2O_3 - Al_2O_3 на основе экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования, представленных в [33–41]. Как видно из рисунка, в системе Y_2O_3 - Al_2O_3 в зависимости от соотношения индивидуальных оксидов могут быть образованы три типа соединений: моноалюминат иттрия (2 : 1 – YAM – $Y_4Al_2O_9$), перовскит (1 : 1 – YAP – $YAlO_3$) и гранат (3 : 5 – YAG – $Y_3Al_5O_{12}$).

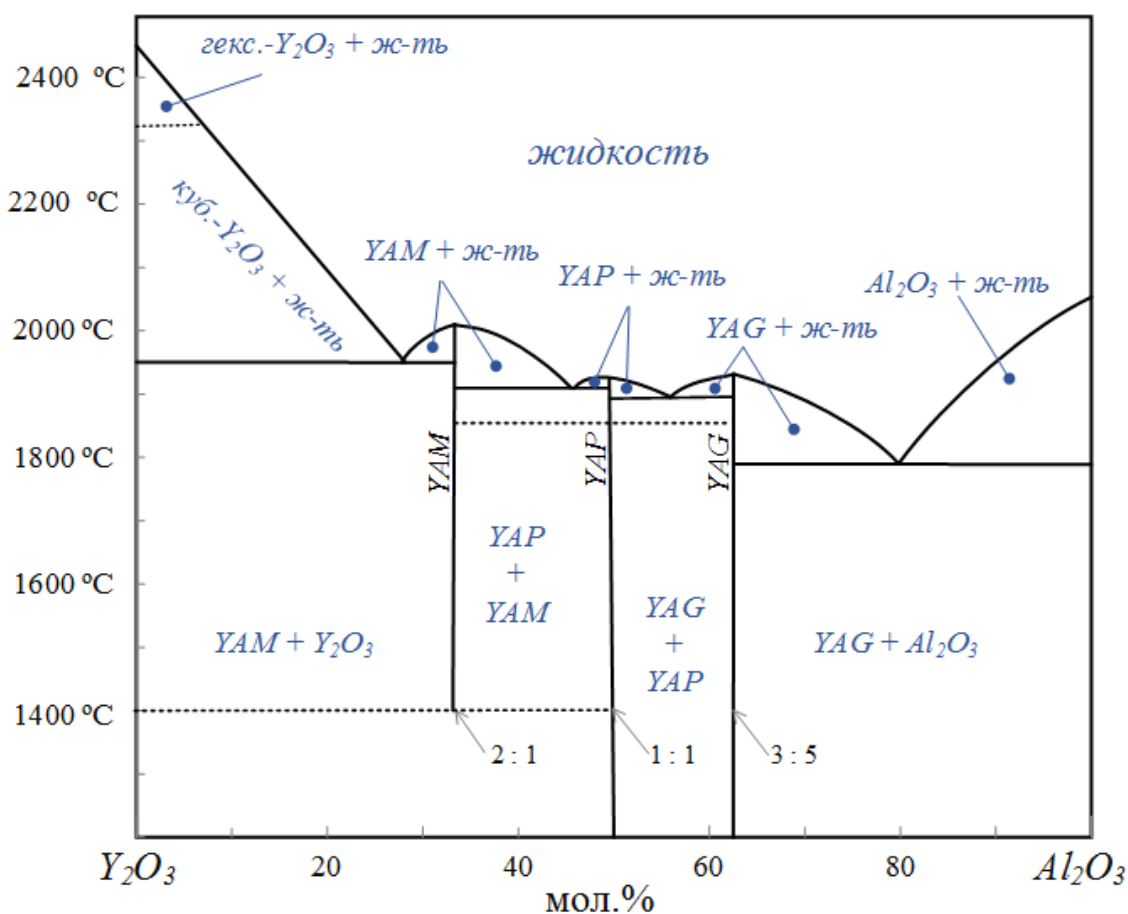


Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма Y_2O_3 - Al_2O_3 [33–41]

Все образуемые соединения представляют собой конгруентно плавящиеся композиции, причем температура плавления индивидуальных оксидов иттрия и алюминия выше, чем у образуемых ими соединений.

В системе $Yb_2O_3-Al_2O_3$, аналогично $Y_2O_3-Al_2O_3$, возможно образование иттербий-алюминиевого граната и моноалюмината иттербия [42–45]. Кроме того, в ряде источников сообщается о возможности образования иттербий-алюминиевого перовскита, однако данные о диапазоне температур, в которых данное соединение стабильно, разнятся.

Для систем $Y_2O_3-Yb_2O_3$, $Y_2O_3-Sc_2O_3$ и $Yb_2O_3-Sc_2O_3$ сообщается о существовании непрерывных рядов твердых растворов с кубической структурой [46–48], переходящих в гексагональную сингонию при температурах, близких к температуре плавления. При этом отмечается, что температура плавления твердого раствора как правило ниже, чем температура плавления индивидуальных оксидов, его образующих.

В системе $Sc_2O_3-Al_2O_3$ отмечается существование концентрационных диапазонов, при которых образуются твердые растворы с кубической (C_{ss}) или ромбической и ромбоэдрической структурой (R_{ss}). Совмещенная фазовая диаграмма $Sc_2O_3-Al_2O_3$ в диапазоне температур 1000 – 1700 °С, построенная на основании данных, представленных в [49,50], изображена рисунке 1.3. Как видно, диапазоны концентраций, соответствующие данным областям, в значительной степени отличаются в различных источниках. В целом, данная система на текущий момент остается малоизученной.

Следует отметить, что в ряде патентов [51–53] упоминается композиция $Sc_3Al_5O_{12}$ со структурой граната, однако условия синтеза и структурные характеристики, подтверждающие существование фазы граната с данным составом, в литературных источниках отсутствуют. Кроме того, в работе [14] упоминалось, что $Sc_3Al_5O_{12}$ лежит на границе структурного поля гранатов, следовательно, обладает пониженной стабильностью и, несмотря на теоретическую возможность получения, синтез данного граната, вероятно, будет затруднен.

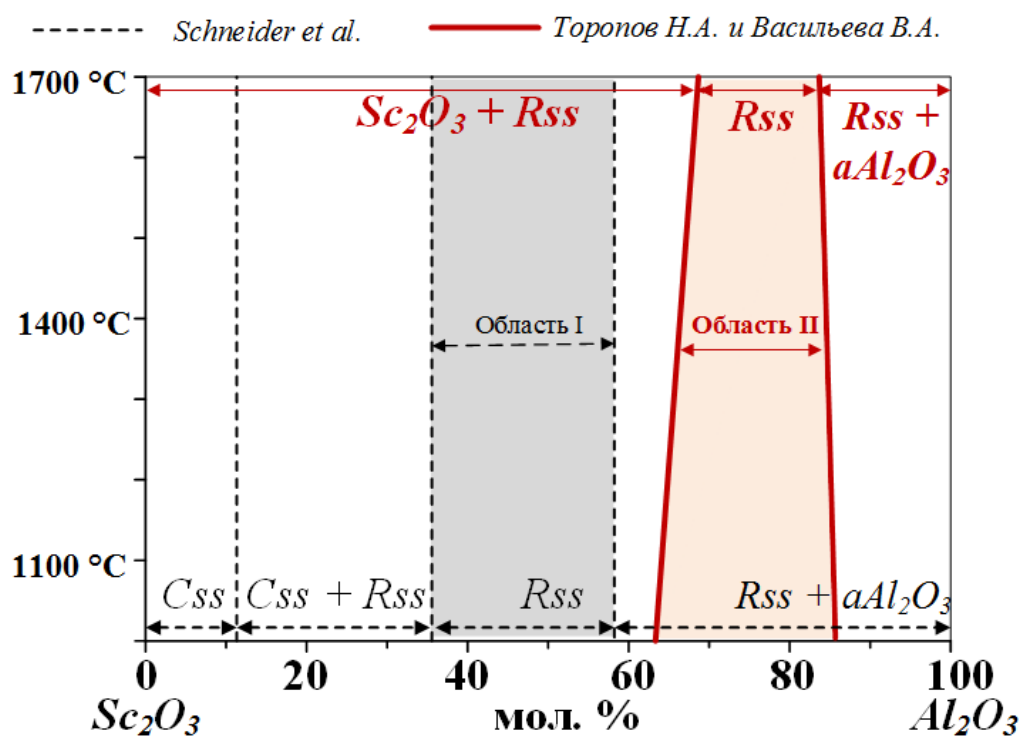


Рисунок 1.3 – Совмещенная фазовая диаграмма Sc_2O_3 - Al_2O_3 в диапазоне температур 1000 – 1700 °C [49,50]

Таким образом, по состоянию на 2020 год, данные о практическом синтезе соединений со структурой граната в системе Sc_2O_3 - Al_2O_3 отсутствуют, что косвенно свидетельствует о том, что растворимость скандия в додекаэдрической позиции гранатов $Re_3Al_5O_{12}$ заведомо меньше 100%.

Информация об областях существования монофазных твердых растворов со структурой граната в системах, состоящих из трех и более оксидов, относительно малочисленна. Хорошо изученной является система Yb_2O_3 - Y_2O_3 - Al_2O_3 , в которой наблюдается существование непрерывного ряда твердых растворов при переходе от YAG к YbAG, что подтверждается линейным изменением параметров решетки в соответствии с правилом Вегарда [54], как это показано, например, в работе Xu X. et al [30].

В системах YAG-YSAG и YAG:Re-YSAG:Re с небольшим содержанием легирующей примеси ($Re < 10$ ат.%) отмечается формирование монофазного материала и линейное изменение параметра решетки вплоть до полного замещения скандием октаэдрической позиции граната [55,56].

При попытках получения соединений типа *ReSAG* (например, $Yb_3Sc_2Al_3O_{12}$, $Tm_3Sc_2Al_3O_{12}$, $Er_3Sc_2Al_3O_{12}$, $Ho_3Sc_2Al_3O_{12}$, $Dy_3Sc_2Al_3O_{12}$ и т.д.) сообщалось о присутствии в составе примесных фаз, причем наблюдалась тенденция к увеличению их количества по мере уменьшения эффективного ионного радиуса редкоземельного элемента (*Re*) [57]. Таким образом, можно сделать предположение, что растворимость скандия в октаэдрической позиции большинства известных гранатов *ReSAG*, во-первых, менее 100 %, во-вторых, зависит от типа катиона, занимающего додекаэдрическую позицию.

1.2.2 Обзор существующих керамик и монокристаллов *YSAG:Re*

Оксидные композиции со структурой граната в системе $Y_{2-x}Re_xO_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ являются предметом исследований на протяжении длительного времени. Изначально, интерес к составам *YSAG:Re* был вызван тем, что внедрение скандия в октаэдрическую позицию граната способствует увеличению растворимости редкоземельных элементов в додекаэдрической позиции граната, как это было показано на примере Nd^{3+} [57]. Со временем фокус интереса сместился в сторону вопросов изготовления материалов *YSAG:Re*, как с точки зрения монокристаллической, так и керамической технологии, а также изготовления активных лазерных тел или люминесцентных материалов и изучения готовых устройств на их основе. Большая часть подобного рода работ посвящена составам $Y_{3-x}Re_xSc_yAl_{2-y}Al_3O_{12}$, где *Re* = *Nd*; *Yb*; *Ce*; *Eu*; *Sm*, *Tm*, а *y* принимает значения 0.5, 1.0, 1.5 или 2.0 [6,7,56,58–74]. Сообщается, что внедрение скандия в октаэдрическую позицию граната приводит к уширению спектров поглощения и излучения в системе *YSAG:Yb* [71,75]. Это приводит к уменьшению длительности импульсов когерентного излучения *YSAG:Yb* по сравнению с *YAG:Yb* [76], что открывает возможности для создания на основе данного материала высокомошных фемтосекундных лазеров [61,77].

На рисунке 1.4 представлены составы монокристаллов и оптической керамики на основе соединений со структурой граната в системе

$Y_{2-x}Re_xO_3$ - Sc_2O_3 - Al_2O_3 . В случае, если точный состав полученных материалов не уточнялся [2], композиции гранатов были косвенно оценены по данным экспериментального раздела и приведенным значениям параметра решетки. Погрешность определения составов в исходных работах не превышала размеры символов на рисунке 1.4. Расшифровка составов представлена в таблице 1.2.

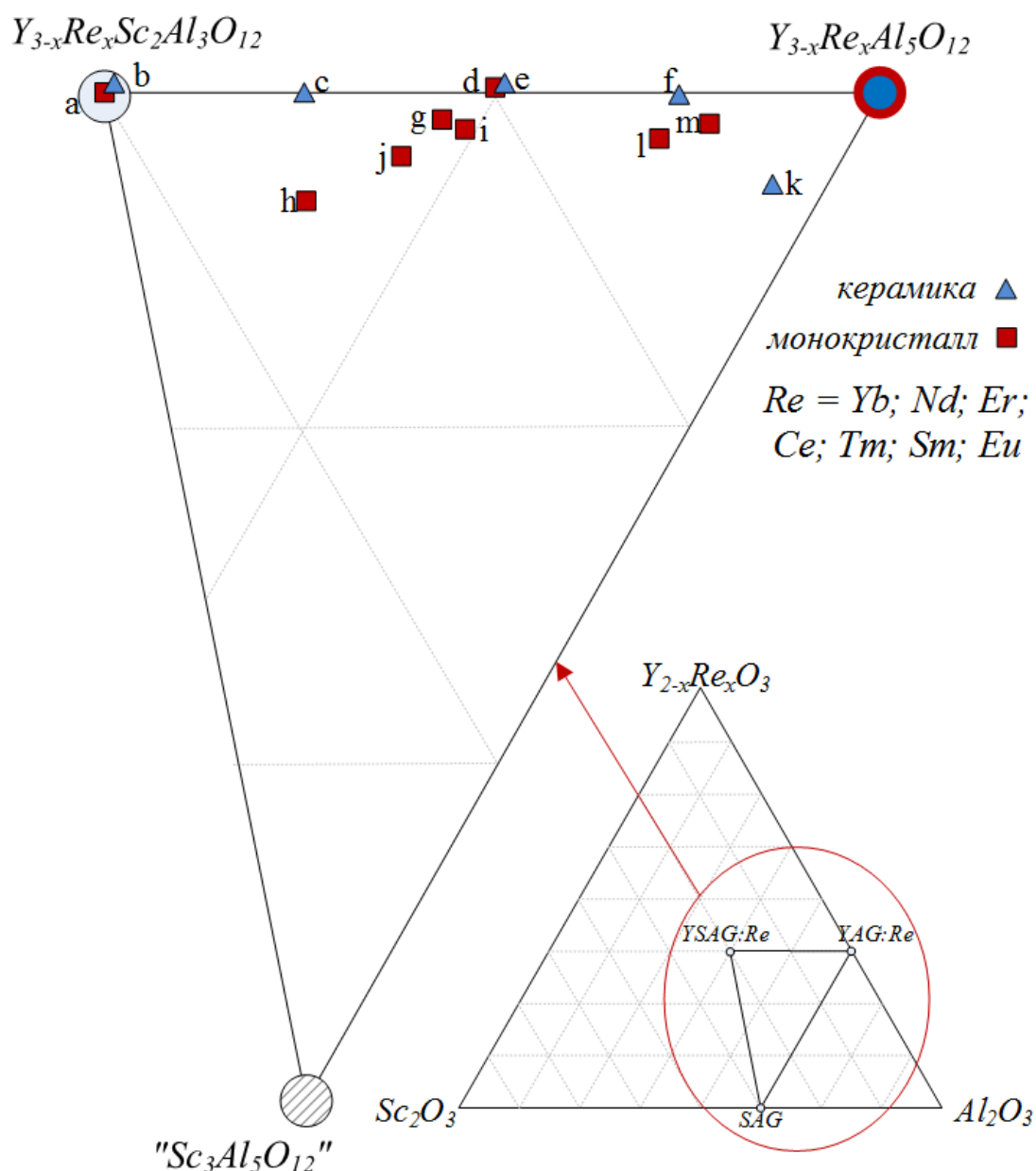


Рисунок 1.4 – Составы полученных монокристаллов и керамики на основе соединений со структурой граната в системе $Y_{2-x}Re_xO_3$ - Sc_2O_3 - Al_2O_3

Таблица 1.2 – Составы монокристаллов и керамики со структурой граната в системе $Y_{2-x}Re_xO_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$

Состав		Тип материала	Источники	Прим.
<i>a</i>	$Y_{3-x}Re_xSc_2Al_3O_{12}$	Монокристалл	[71–74]	$Re = Nd; Yb$
<i>b</i>		Керамика	[6,68–70]	$Re = Nd; Ce; Eu; Sm$
<i>c</i>	$Y_{3-x}Re_xSc_{1,5}Al_{3,5}O_{12}$	Керамика	[56,58–60,68,69]	$Re = Nd; Ce; Eu; Yb$
<i>d</i>	$Y_{3-x}Re_xScAl_4O_{12}$	Монокристалл	[67]	$Re = Nd$
<i>e</i>		Керамика	[7,61–66,68–70]	$Re = Nd; Yb; Ce; Eu; Sm$
<i>f</i>	$Y_{3-x}Re_xSc_{0,5}Al_{4,5}O_{12}$	Керамика	[69,70]	$Re = Sm$
<i>g</i>	$Y_{2,91}Sc_{1,19}Al_{3,9}O_{12}$	Монокристалл	[1]	Нелегированный
<i>h</i>	$Y_{2,67}Sc_{1,67}Al_{3,66}O_{12}$	Монокристалл	[31]	Нелегированный
<i>i</i>	$Y_{2,89}Sc_{1,17}Al_{3,94}O_{12}$			
<i>j</i>	$Y_{2,82}Sc_{1,40}Al_{3,78}O_{12}$			
<i>k</i>	$Y_{2,58}Re_{0,13}Sc_{0,43}Al_{4,88}O_{12}$	Керамика	[2]	$Re = Tm$
<i>l</i>	$Y_{2,86}Sc_{0,68}Al_{4,48}O_{12}$	Монокристалл	[78]	Нелегированный
<i>m</i>	$Y_{2,0}Re_{0,9}Sc_{0,5}Al_{4,6}O_{12}$	Монокристалл	[78]	$Re = Er$

Составы с частичным внедрением скандия не только в октаэдрическую, но и в додекаэдрическую позицию граната, изучались преимущественно с точки зрения монокристаллической технологии [1,31,78], в рамках работ, направленных на поиск конгруентно плавящихся композиций монокристаллов и исследования их свойств. Однако для системы $YSAG:Tm$ были получены монофазные составы керамики с преимущественным внедрением скандия в додекаэдрическую позицию граната [2], что позволило снизить число дефектов Y_{Al} в системе.

В работах [1–3] сообщается об успехах получения гранатов с концентрацией Sc в позиции A до 11 ат.%. При этом остается открытым вопрос о пределах растворимости в данных позициях, а также о его влиянии на спектральные характеристики Re . Кроме того, до конца не ясно, какая предельная концентрация скандия в $YSAG$ и $YbSAG$ может быть достигнута при его одновременном введении в позиции A и B .

1.3 Свойства и применение материалов со структурой граната

Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств, легированные порошки гранатов широко применяются в качестве люминофоров [79], а также прекурсоров для создания керамики широкого ряда применения. Среди порошковых люминофоров наиболее распространены составы, легированные церием [80], европием [12], комбинацией иттербий-эрбий [81].

Соединения со структурой граната, в частности иттрий-алюминиевый гранат, принадлежат к кубической сингонии, следовательно, являются оптически изотропными материалами. Данный факт является одним из основных при выборе матрицы для изготовления оптической керамики с высокой прозрачностью, в том числе, лазерного качества.

В таблице 1.3 приведены свойства нелегированного иттрий-алюминиевого граната на примере монокристалла. Иттрий-алюминиевый гранат и твердые растворы на его основе обладают оптимальным набором оптических, механических и теплофизических характеристик для использования в качестве активных тел лазеров.

Таблица 1.3 – Свойства монокристаллов YAG [82–84]

№ п/п	Характеристика	Значение
1	Область пропускания, мкм	0,21 – 5,3
2	Показатель преломления	1,81633 (1064 км)
3	Параметры элементарной ячейки, Å	12,008
4	Молекулярный вес	593,59
5	Температура плавления, °С	1930 ± 20
6	Плотность, г/см ³	4,55
7	Твердость по Моосу	8,5
8	Твердость по Виккерсу, ГПа	13,2–13,9
9	Прочность на разрыв	10 ³ кгс/см ²
10	Теплопроводность Вт/см·К	0,13
11	Удельная теплоемкость, кал/кг·К	0,145
12	Термическая диффузия, см ² /°С	0,5
13	Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	6,69 ± 0,06

Оптические керамики по спектроскопическим и генерационным свойствам близки к монокристаллам того же состава. Но при этом отмечается, что по своим теплофизическим и механическим характеристикам поликристаллические материалы превосходят аналогичные по составу монокристаллы [85,86].

Легированная эрбием, комбинацией иттербия и эрбия, гольмием или тулием оптическая керамика представляет наибольший интерес для создания лазеров ИК-диапазона, получивших широкое распространение в медицине, а также для создания дальномеров и целеуказателей [77,85,87–89]. Церий используется в качестве активатора в люминесцентной керамике, интерес к которой в последнее время значительно возрос [90–92].

Легированная неодимом или иттербием керамика YAG и YSAG применяется для создания активных элементов лазеров с высокой средней мощностью для микрообработки в полупроводниковой индустрии, в тяжелой и сталелитейной промышленности, для проведения фундаментальных и прикладных научных исследований в различных областях, а также для аддитивных технологий, в частности, в методе селективного лазерного плавления и спекания [84,93–98]. При этом отмечается, что составы, легированные иттербием, более перспективны для лазерного применения, поскольку они характеризуются более широкой полосой поглощения и большей длительностью времени жизни [99].

Современные образцы оптической керамики лазерного качества позволяют получить выходную мощность твердотельного лазера до 100 КВт [93] в квазинепрерывном режиме с полупроводниковой диодной накачкой.

Керамика состава YSAG:Yb представляет интерес для создания активных тел фемтосекундных лазеров с высокой средней мощностью [71,75,76,100]. В основе выбора данной матрицы лежит тот факт, что внедрение скандия в октаэдрическую позицию граната приводит к уширению спектров поглощения и излучения и, как следствие, уменьшению длительности импульсов когерентного излучения YSAG:Yb по сравнению с YAG:Yb [76].

Таким образом, с точки зрения применения в лазерной технологии, наибольший интерес на настоящий момент представляет легированная иттрием керамика на основе YAG. Данные материалы могут использоваться в качестве активных тел твердотельных лазеров с высокой средней мощностью, как в стержневой, так и в дисковой геометрии. Керамика на основе скандиевых гранатов является перспективной матрицей для изготовления активных тел лазеров со сверхкороткой длительностью импульса.

Следует отметить, что в последнее время увеличивается число работ, посвященных созданию многослойных лазерных элементов, в которых легированные слои соединяются в единый композит с нелегированными [40,65,99,101–105]. В связи с этим, разработка нелегированных керамик, параметры которых будут находиться в хорошем согласии с легированными слоями, является актуальной задачей.

Таким образом, систематические исследования оксидных композиций со структурой граната представляют интерес, в том числе, и для технологий многослойной композитной керамики, приходящей на смену традиционным однослойным лазерным элементам.

1.4 Технология получения оптической керамики

Иттрий-алюминиевый и другие синтетические гранаты впервые были получены и исследованы в 50-х годах XX века [106–109]. В 1964 году появилось сообщение о получении лазерной генерации на монокристаллах иттрий-алюминиевого (YAG), иттрий-гадолиниевого (YGG) и гадолиний-галлиевого (GGG) гранатов, легированных неодимом [110]. В дальнейшем наблюдался рост количества работ, посвященных как синтезу гранатов, так и изучению характеристик полученных материалов. В 1995 г. *I. Ikesue* и др. сообщили о том, что керамические активные среды не уступают монокристаллам по уровню мощности генерируемого лазерного излучения

[86], что привело к значительному росту числа исследований, посвященных поликристаллическим оптически прозрачным материалам. Интерес к данному типу материалов обусловлен оптимальным сочетанием их физико-химических, механических и теплофизических свойств.

Наиболее важной задачей технологии керамических оптических материалов является получение высокоплотных изделий (с плотностью, близкой к теоретической), характеризующихся необходимым набором теплофизических, физических, оптических, механических и других свойств.

Технология изготовления керамики по сравнению с технологиями выращивания монокристаллов обладает рядом преимуществ. Керамические материалы могут быть получены в виде образцов большого размера и различной геометрии без потери оптической однородности. Технология получения оптической керамики более гибкая и требует меньших затрат материалов, времени и ресурсов [111,112]. Керамическая технология позволяет вводить повышенную, по сравнению с монокристаллами, концентрацию легирующих примесей при более однородном распределении их по объему, как это сообщается, например, для $YAG:Nd$ [113]. Помимо этого, поликристаллическая технология позволяет получать элементы с градиентом концентрации активатора, что расширяет возможности при проектировании и создании лазерных элементов [103].

Технология получения оптических керамик включает следующие основные стадии: синтез нанопорошков, формование заготовок и их спекание [56,114,115].

Существуют два наиболее распространенных подхода к изготовлению керамики:

1. Твердофазное спекание (рис. 1.5), заключающееся в длительном смешении исходных оксидов (преимущественно коммерческих) в стехиометрическом соотношении с последующим формованием и спеканием заготовок [116–120].

2. Формование и спекание заготовок из высокодисперсных порошков, полученных методами химического соосаждения, золь-гель технологии и др., представляющих собой материал с уже сформированной структурой граната (рис. 1.6) [121–123].

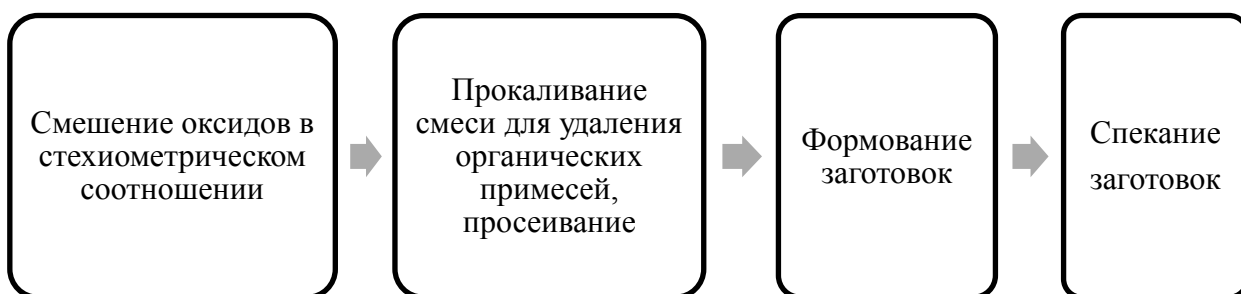


Рисунок 1.5 – Общая схема получения оптической керамики методом твердофазного синтеза

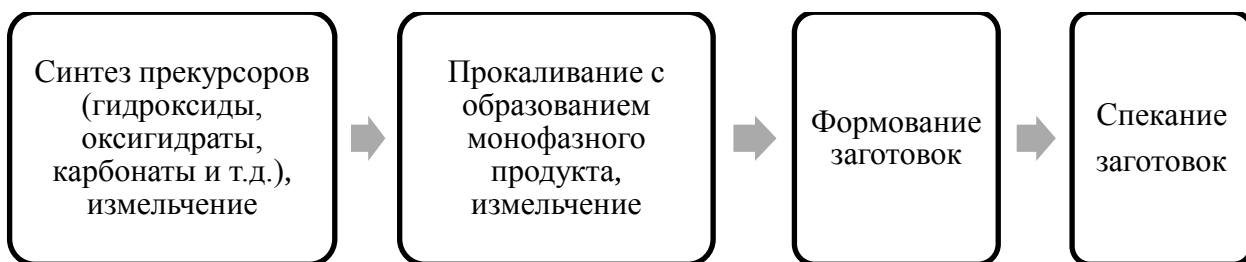


Рисунок 1.6 – Общая схема получения оптической керамики методами соосаждения и золь-гель технологии

Ключевое значение в технологии получения оптической керамики, вне зависимости от применяемых методов, имеет качество исходных порошков. В случае твердофазного синтеза исследователи чаще всего применяют уже готовые коммерческие порошки оксидов с заданными свойствами. В случае использования группы методов химического осаждения существует возможность управлять свойствами прекурсоров и керамических порошков за счет варьирования параметров синтеза, измельчения и термообработки.

Достаточно распространена практика, когда исследователи предварительно синтезируют часть индивидуальных оксидов методами химического осаждения [85] и затем смешивают их с коммерческими

оксидами по методу твердофазных реакций. Как правило, подобное усложнение процесса связано с несовершенством многих коммерческих порошков с точки зрения их дисперсности и развитости поверхности. Наиболее часто исследователи предварительно синтезируют оксиды иттрия и редкоземельных элементов [21,124].

Применительно к этапу формования и спекания заготовок выделяют две основные группы способов изготовления прозрачных керамических лазерных материалов:

- процессы, основанные на горячем изостатическом прессовании заготовок [115,125];
- процессы, основанные на вакуумном спекании заготовок [126,127].

Известны гибридные способы, при которых после вакуумного спекания заготовки подвергаются и горячему изостатическому прессованию для удаления остаточной пористости [21,128].

Получение оптически прозрачной керамики лазерного качества связано с необходимостью минимизации и/или полного избавления от дефектов, приводящих к появлению центров рассеяния света в керамике, к которым относят границы зерен, поры внутри зерен и на их границах, примесные фазы, двулучепреломляющие структуры, а также шероховатость поверхности [97,119].

Для интенсификации процесса спекания применяются различные виды модифицирующих и спекающих добавок. В частности, уплотнению при минимальном увеличении размера кристаллов способствует введение модифицирующих добавок, таких как, например, SiO_2 [129], MgO-SiO_2 [130], $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [131], активирующих процесс жидкофазного спекания и снижения температуры спекания.

Тщательным подбором условий синтеза исходных порошков и спекания заготовок можно снизить количество центров рассеивания до уровня, сравнимого или даже более низкого, чем для дефектов монокристаллов.

1.5 Требования к порошкам для оптической керамики

Анализ литературных источников позволил сформулировать ряд требований к керамическим порошкам для изготовления прозрачной керамики [83,88,90,119,127,132–134].

1. Морфология, форма, размер и распределение по размерам структурных элементов.

Для достижения плотной упаковки распределение частиц по размерам должно быть узким, частицы порошка должны иметь размер 30 – 100 нм и минимальную степень агломерации. Чрезвычайно малый размер кристаллитов нежелателен, так как может привести к неконтролируемому процессу спекания и большому проценту закрытой пористости. Форма кристаллитов должна быть близка к изометрической, что способствует более плотной упаковке частиц при изготовлении компактов. Как следствие, уменьшается расстояние переноса вещества при спекании, что, в свою очередь увеличивает скорости уплотнения керамических заготовок.

При использовании нанопорошков, обладающих высокой удельной поверхностью, достигается интенсивное уплотнение за счет скольжения частиц относительно друг друга и поверхностной диффузии. Влияние величины удельной площади поверхности (S_{BET}) обычно не уточняется, но хорошие результаты по относительной плотности и светопропусканию образцов оптической керамики на основе YAG достигались с использованием порошков с $S_{BET} \sim 5 - 40 \text{ м}^2/\text{г}$ [88,90,127]. Слабоагломерированные порошки позволяют достичь высокой плотности керамики при более низкой температуре обжига.

2. Химическая и фазовая однородность.

Для достижения наилучших результатов процесс получения керамических материалов требует фазовой и химической однородности керамических порошков. Необходимо обеспечить также равномерное распределение активаторов и основных элементов для невелирования

негативного воздействия на лазерные свойства керамики, вызванного сегрегацией элементов на границах зерен [135].

Однородность фазы обеспечивается, главным образом, за счет поддержания стехиометрического соотношения элементов в керамическом порошке. Наличие в порошке даже небольших количеств примесных фаз, особенно с некубической кристаллической решеткой, приводит к значительному снижению светопропускания [116].

3. Отсутствие посторонних примесей.

На свойства керамики могут оказывать влияние как катионные, так и анионные примеси. Катионные примеси могут вызвать появление центров окраски и других точечных дефектов в керамических материалах [136,137]. Влияние анионных примесей мало изучено в современных исследованиях, но в работе [138] сообщалось, что примеси хлора обладают сильной адгезией к поверхности порошков Al_2O_3 , а при его попадании на поверхность пор их дальнейшее закрытие затруднено. Таким образом, примеси хлора могут снижать качество керамических материалов, и количество анионов должно контролироваться при изготовлении прозрачной керамики.

Таким образом, получение керамических нанопорошков, удовлетворяющих заданным требованиям по форме, размеру, распределению структурных элементов, фазовому составу и химической однородности, является сложной задачей, успешное решение которой в значительной степени зависит от выбора метода синтеза.

1.6 Методы синтеза порошков для оптической керамики

На настоящий момент разработан широкий ряд методов изготовления нанопорошков для оптической керамики. Наиболее распространенными среди них, как уже было сказано ранее, являются методы твердофазных реакций и методы, основанные на химическом осаждении.

Твердофазный метод синтеза или твердофазное спекание является наиболее простым в исполнении и используемым на протяжении длительного времени для получения материалов на основе граната [116,139–141].

Поскольку взаимодействие $Y_2O_3 - Al_2O_3$ (или $Re_2O_3 - Y_2O_3 - Al_2O_3$) при температурах, меньших $1600\text{ }^{\circ}C$, протекает с низкими скоростями, твердофазный синтез гранатов ведут при данной температуре и выше [142]. Оксиды Y_2O_3 и Al_2O_3 и выбранную легирующую добавку (Re_2O_3), смешивают в соотношении $v(Y_2O_3 + Re_2O_3) : v(Al_2O_3) = 3 : 5$ и подвергают совместному помолу. Затем полученную смесь прокаливают при температуре $\sim 1600\text{ }^{\circ}C$ (для получения монофазного порошкового продукта), либо формируют из нее заготовки образцов оптической керамики и подвергают вакуумному спеканию при температурах $\sim 1750 - 1850\text{ }^{\circ}C$ с получением монофазного продукта.

Метод твердофазного синтеза имеет ряд недостатков. В частности, при несоответствии качества коммерческих порошков предъявляемым требованиям возможно значительное ухудшение светопропускания керамики. Так, например, в работе [143] методом твердофазного синтеза были получены образцы оптической керамики состава $YAG:Yb$ с различной концентрацией легирующей добавки ($Yb - 0; 1; 5; 10; 15; 20\text{ ат.}\%$). Сообщается, что при увеличении концентрации Yb наблюдалось увеличение числа дефектов структуры оптической керамики и, как следствие, снижение светопропускания в данных образцах. Авторы связывают данный факт со свойствами коммерческого порошка Yb_2O_3 (недостаточно высокая степень чистоты и неправильная морфология частиц), которые приводят к неоднородному распределению Yb в YAG .

Среди других существующих методов можно выделить, например, метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, при котором конечный продукт формируется в результате горения солей или металлоорганических соединений в органическом восстановителе (этиленгликоль, фруктоза, сахароза, гексаметиленetetрамин) [12,144–146]. Несмотря на достаточную простоту, на текущий момент метод не получил

широкого распространения. Вероятно, это связано с рядом ограничений метода, связанных со сложностью формирования высокостехиометричных соединений из-за нерегулируемости температурного поля в зоне реакции, сложностью подбора компонентов смеси, не требующих дополнительной стадии прокаливания после завершения процессов горения, а также высокой стоимостью некоторых из применяемых прекурсоров [142,147,148].

Достаточно распространен золь-гель метод синтеза ультрадисперсных порошков с регулируемым распределением частиц по размерам. К преимуществам данного метода можно отнести высокую химическую и фазовую однородность, а также чистоту синтезируемых материалов. Однако при этом синтезируемые нанопорошки зачастую характеризуются достаточно высокой степенью агломерации. Кроме того, несмотря на достаточную простоту самого метода и применяемого оборудования, масштабирование технологии затруднено ввиду невысокой скорости процесса [83].

Известны методы распылительного пиролиза [149,150], гидротермального синтеза [151,152], сублимационные методы [128] и многие другие, в том числе, представляющие собой различные вариации вышеуказанных методов [153,154].

Наиболее распространена группа методов, основанных на химическом осаждении. В отличие от метода твердофазных реакций, при синтезе керамических порошков путем химического осаждения можно исключить влияние неравномерного распределения легирующих примесей в гранате и получить образцы с более высоким содержанием легирующей добавки без снижения светопропускания. Данный метод характеризуется простотой исполнения и высокой производительностью.

В качестве осадителя наиболее часто используют растворы аммиака, углекислого аммония, щавелевой кислоты, оксалата аммония, в качестве осаждаемых веществ применяют растворимые азотные, сульфатные или хлоридные соли [122,126,155,156]. При осаждении из водных растворов образуется рентгеноаморфный гидратированный осадок основных солей.

К числу преимуществ методов химического осаждения можно отнести:

- простота инструментального контроля катионного состава растворов;
- управление размером и морфологией частиц порошка путем варьирования параметров синтеза;
- возможность достижения высокой степени химической и фазовой однородности.

Осаждение может происходить как традиционным способом (путем приливания раствора осадителя в осаждаемый раствор), так и обратным [157,158].

Несмотря на свою простоту, метод химического осаждения предполагает проведение ряда последовательных технологических операций и применение сравнительно большого числа вспомогательных материалов. В частности, синтез из хлоридов неизбежно ведет к загрязнению порошков прекурсоров хлорсодержащими компонентами. Температуры кипения и сублимации продуктов реакции, образующихся при синтезе порошка прекурсора, ниже применяемых температур термообработки (например, температура сублимации NH_4Cl – основного хлорсодержащего продукта реакции – составляет порядка 338 °С [159]). Несмотря на это, зачастую керамические порошки после термообработки при 1000 – 1200 °С содержат примеси Cl , которые в дальнейшем могут негативно повлиять на качество образцов оптической керамики. Таким образом, возникает необходимость строго контролировать состав промежуточных материалов и керамических порошков и избавляться от возникающих в процессе синтеза примесей [160].

Тем не менее, метод химического соосаждения ввиду своей гибкости и простоты является одним из наилучших для контролируемого синтеза малоагломерированных нанопорошков, удовлетворяющих требованиям к материалам для изготовления оптической керамики.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Анализ литературных источников показывает, что оксидные композиции со структурой граната, принадлежащие системе $YSAG:Re$, представляют интерес для создания люминесцентных и лазерных материалов. В частности, оптическая керамика $YSAG:Yb$ необходима для изготовления активных элементов твердотельных лазеров с высокой средней мощностью и ультракороткой длительностью импульсов.

Наиболее изученными являются составы монокристаллов и керамики $YSAG:Re$ с внедрением скандия в октаэдрическую позицию граната. Составы с частичным внедрением скандия в додекаэдрическую позицию граната ранее изучались преимущественного с точки зрения монокристаллической технологии. В целом, систематические исследования данной системы ранее не проводились. Остается открытым вопрос о пределах растворимости скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях гранатов $YSAG$ и $YbSAG$, в том числе, при его одновременном внедрении в обе позиции. Кроме того, ввиду недостаточной изученности данного вопроса необходимо оценить влияние катионного состава гранатов в исследуемой системе на спекаемость заготовок оптической керамики.

Анализ литературных источников показывает, что для изготовления керамики оптического качества керамические порошки должны удовлетворять ряду требований по форме, размеру, распределению структурных элементов, фазовому составу и химической однородности. Малоагломерированные нанопорошки, характеризующиеся высокой однородностью и активные к спеканию, могут быть получены множеством методов. Методы химического осаждения наиболее перспективны вследствие простоты исполнения и возможностей масштабирования.

Таким образом, на основе анализа литературных данных были сформулированы цели и задачи исследования.

Целью диссертационной работы является синтез и исследование зависимости физико-химических и морфологических свойств нанопорошков, теплофизических и оптических свойств керамики от катионного состава оксидных композиций со структурой граната, принадлежащих системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 .

Для достижения цели были определены следующие задачи:

1. На основе метода обратного осаждения разработать методику синтеза слабоагломерированных керамических порошков $YSAG:Yb$ с высокой химической и фазовой однородностью, обеспечивающую получение оптической керамики со светопропусканием в видимом и ближнем ИК-диапазоне более 80 % без учета полос поглощения иттербия.

2. Разработать методику оценки фактического катионного состава гранатов со скандием в додекаэдрической и октаэдрической позициях иттрий-алюминиевого и иттербий-алюминиевого граната.

3. Установить зависимости предельной концентрации скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях иттрий-алюминиевого и иттербий-алюминиевого граната от температуры синтеза, в том числе при совместном легировании обеих позиций.

4. Исследовать влияние катионного состава граната на морфологию, фазовый состав, рентгеноструктурные параметры керамических порошков и оптические характеристики керамики во взаимосвязи с температурой синтеза и вакуумного спекания образцов.

5. Провести исследование оптических и теплофизических свойств образцов керамики на основе иттрий-скандий-алюминиевого граната, легированного иттербием, полученных в рамках диссертационной работы.

ГЛАВА 2. Методики получения и исследования керамических порошков и оптической керамики

2.1 Исходные вещества и материалы

Основные исходные вещества, материалы и энергоресурсы, используемые в рамках экспериментальных исследований, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика используемых материалов и энергоресурсов

Наименование материала	Ссылочные документы	Показатель по нормативной документации	Регламентируемый показатель
2.1. Основные материалы			
Алюминий хлорид 6-ти водный (<i>Acros Organics</i>)	Сертификат анализа, предоставляемый производителем	Содержание основного вещества $\geq 99\%$	Белые или бледно-желтые кристаллы
Иттрий хлорид 6-ти водный (<i>Chemical Point</i>)	Сертификат анализа, предоставляемый производителем	Содержание основного вещества $\geq 99,9\%$	Белые кристаллы
Иттербий хлорид 6-ти водный (<i>Chemical Point</i>)	Сертификат анализа, предоставляемый производителем	Содержание основного вещества $\geq 99,5\%$	Белые кристаллы
Скандий хлорид 6-ти водный (<i>Chemical Point</i>)	Сертификат анализа, предоставляемый производителем	Содержание основного вещества $\geq 99,5\%$	Белые или желтоватые кристаллы
Аммиак водный 25%	ГОСТ 24147-80	Содержание основного вещества $\geq 25\%$	Прозрачная жидкость с резким запахом
Ацетон	ТУ 2633-039-44493179-00 с изм. 1,2	Содержание основного вещества $\geq 99,75\%$	Бесцветная или желтоватая летучая жидкость с резким характерным запахом
Кислота соляная. Особо чистая 20-4	ГОСТ 14261-77 с изм. №1	Содержание основного вещества $\geq 35\%$	Бесцветная или желтоватая прозрачная жидкость, не содержащая взвешенных частиц
Спирт этиловый	ТУ 9392-010-74666306-2006 с изм. №1	Содержание основного вещества $\geq 95\%$	Прозрачная, бесцветная, летучая жидкость с характерным спиртовым запахом

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
Спирт изопропиловый	ГОСТ 9805-84	Содержание основного вещества $\geq 99,7\%$	Бесцветная прозрачная жидкость, не содержащая механических примесей
Магний хлористый	ГОСТ 4209-77	Содержание основного вещества $\geq 98\%$	Белые кристаллы
Сульфат аммония	ГОСТ 3769 - 78	Содержание основного вещества $\geq 98\%$	Бесцветные прозрачные кристаллы без запаха
Тетраэтилокси- силикат (TEOS)	ТУ 2435-060- 05807983-2007	Содержание основного вещества $\geq 98\%$	Летучая, прозрачная бесцветная жидкость с характерным пряно- сладковатым, несколько схожим со спиртовым запахом
2.2 Энергоресурсы			
Вода деионизованная марка Б	ОСТ 11 029.003-8	Кондуктометриче- ский метод	Удельное сопротивление при $t 20 \pm 2 ^\circ\text{C}$, 17 МОм·см
Сжатый воздух	ГОСТ Р ИСО 8573- 4-2005	Система контроля концентрации твердых частиц, манометр	Концентрация частиц/м ³ , для частиц размерами от 0,5 до 1 мкм не более $8 \cdot 10^3$. Давление в магистрали не менее 6 Бар
Электроэнергия	ГОСТ 13109-97	—	—

2.2 Методика синтеза керамических порошков и изготовления образцов оптической керамики

На основе анализа литературных данных и предварительных экспериментов в качестве метода синтеза нанопорошков на основе $YSAG:Yb$ был выбран метод обратного соосаждения солей хлоридов соответствующих металлов и осадителя.

Общая схема процесса синтеза нанопорошков и изготовления образцов оптической керамики представлена на рисунке 2.1.

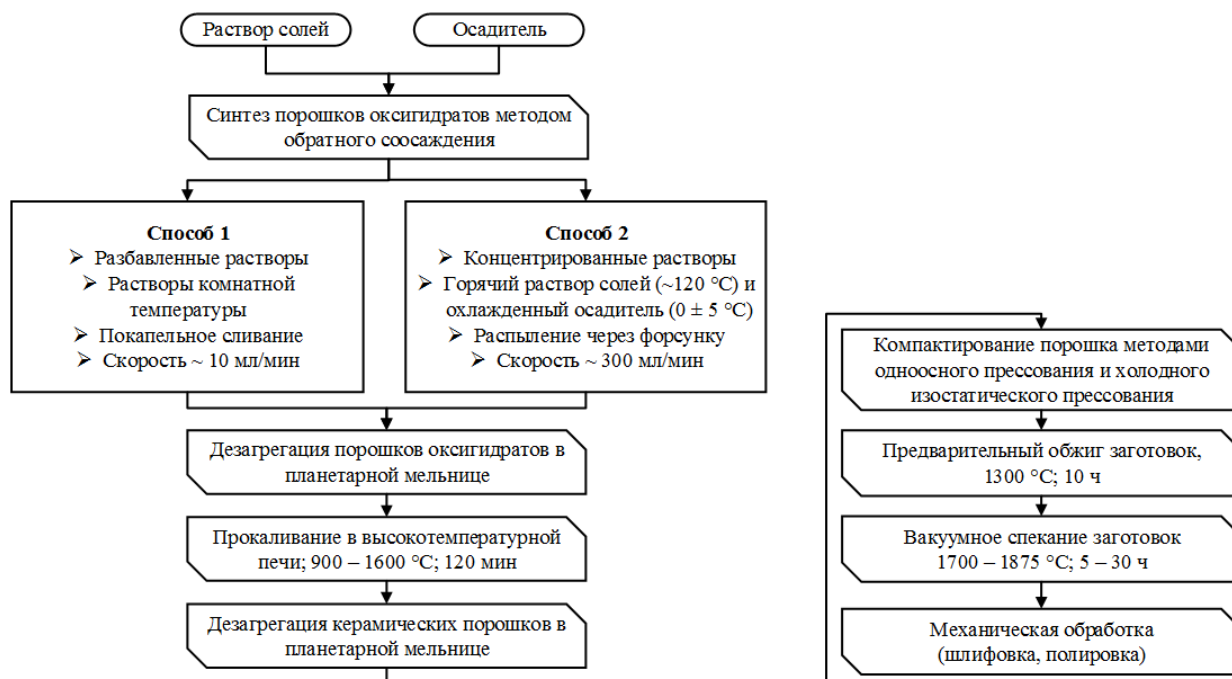


Рисунок 2.1 – Общая схема процесса получения нанопорошков и керамики
YSAG:Yb

2.2.1 Определение потерь при прокаливании

Поскольку в качестве прекурсоров для синтеза нанопорошков в данной работе были использованы кристаллогидраты хлоридов металлов, применение прямого расчета необходимого количества реактивов для синтеза не представлялось возможным. Кристаллогидраты могут иметь переменный состав молекул воды, в связи с этим для осуществления расчета требуется определить содержание соответствующих оксидов в солях методом определения потерь при прокаливании (ППП).

Метод определения потерь при прокаливании основан на определении массовой доли воды и летучих компонентов, входящих в состав анализируемого вещества, путем прокаливания навесок вещества при заданной температуре и последующей оценке потери массы. В основу операции был положен подход, представленный в [161].

Определение ППП проводили путем приготовления для каждой соли 5 параллельных проб с исходной массой навески $3 \pm 0,001$ г в корундовых тиглях с крышкой объемом 30 мл. Согласно данным синхронного

термического анализа солей процессы потери массы за счет удаления влаги, конституционной (кристаллизационной) воды, а также диссоциации основного компонента (хлорида) наблюдались при температурах ниже 1200 °С. В связи с этим, прокаливание навесок осуществляли в нагревательной камере *Nabertherm* 08/18 при температуре 1200 °С в течение 2 часов. Процент потерь при прокаливании для каждой пробы (ППП ($MeCl_3 \cdot 6H_2O$)) для солей ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $YCl_3 \cdot 6H_2O$, $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, $ScCl_3 \cdot 6H_2O$; общая формула – $MeCl_3 \cdot 6H_2O$) рассчитывали по формуле 2.1:

$$\text{ППП } (MeCl_3 \cdot 6H_2O) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100 \% \quad (2.1)$$

где m_0 – масса тигля, г;

m_1 – масса тигля с навеской до прокаливания, г;

m_2 – масса тигля с навеской после прокаливания, г.

Для дальнейших расчетов определяли среднюю величину PPP каждой соли как среднее арифметическое значений PPP для 5 соответствующих проб.

Для обеспечения высокой точности были соблюдены следующие условия:

- перед каждым процессом определения PPP тигли тщательно очищали, сушили при температуре 100 °С и прокаливали при температуре 1000 °С до постоянной массы. При несоблюдении условия постоянной массы (изменение массы тигля после прокаливания на величину более 0,001 г) тигли прокаливали повторно.

- допустимое отклонение фактической величины потерь массы между тиглями с навесками после прокаливания составляло $\pm 0,005$ г. При невыполнении данного условия процесс повторяли.

- процесс определения потерь при прокаливании выполняли ежемесячно либо по мере расходования партии солей (масса фасовки 1 – 1,5 кг). Соли с известным значением величины PPP хранили в двойных полиэтиленовых пакетах в вакуумном эксикаторе.

Для расчета определяли массовую долю оксида $\omega(Me_2O_3)$, % в твердом растворе заданного состава для каждого компонента и предполагаемую массу готового продукта m , г. Затем рассчитывали необходимое количество соли для приготовления раствора по следующей формуле:

$$m(MeCl_3 \cdot 6H_2O) = \frac{\omega(Me_2O_3) \cdot m}{100 - PPP(MeCl_3 \cdot 6H_2O)} \quad (2.2)$$

На рисунке 2.2 представлены результаты измерения ППП солей на протяжении порядка двух лет (временной срез июнь 2016 г. – май 2018 г.).

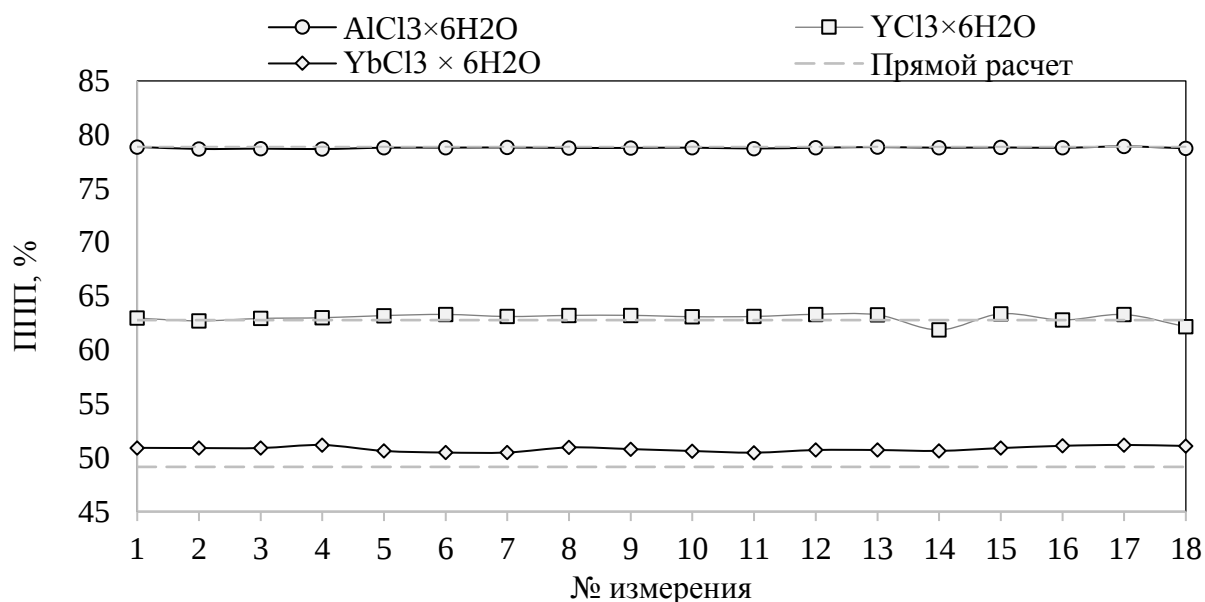


Рисунок 2.2 – Изменение величины потерь при прокаливании исходных солей с течением времени

В таблице 2.2 приведены данные о содержании летучих компонентов и воды в исходных солях, определенные путем прямого расчета и путем определения потерь при прокаливании при температуре 1200 °С. Данные об изменении содержания летучих компонентов и воды в хлориде скандия не представлены, поскольку данный компонент является дорогостоящим и величину ППП для него определяли с меньшей частотой непосредственно перед проведением серии экспериментов.

Таблица 2.2 – Сопоставление данных о величине потерь при прокаливании, полученных двумя методами

Соль		$YbCl_3 \times 6H_2O$	$YCl_3 \times 6H_2O$	$AlCl_3 \times 6H_2O$
Теоретический расчет, содержание летучих компонентов и воды, %		49,1499	62,7820	78,8843
ППП, % (1200 °С)	ср. значение	50,8169	63,0004	78,7860
	<i>max</i>	51,1880	63,3713	78,9149
	<i>min</i>	50,4709	61,8764	78,6719
	σ	0,1985	0,2834	0,0463

Как следует из рисунка 2.2 и таблицы 2.2 состав кристаллогидрата хлорида алюминия наиболее близок к теоретическому и с течением времени изменяется незначительно. Иттрий хлорид 6-водный также характеризуется достаточно хорошим совпадением величины ППП, рассчитанной двумя способами. Однако тот факт, что с течением времени наблюдается отклонение величины ППП как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения, говорит о неравномерности состава солей внутри партии.

В случае кристаллогидрата хлорида иттербия наблюдается превышение экспериментально определенной величины ППП над теоретической, но в целом полученные значения от измерения к измерению изменяются незначительно. Данный факт может быть вызван повышенной гигроскопичностью хлорида иттрия.

Синтез нанопорошков для оптической керамики требует соблюдения заданного состава на всех стадиях его изготовления, поскольку даже незначительное отклонение от стехиометрии приводит к снижению светопропускания образцов. Метод определения потерь при прокаливании позволяет точно рассчитывать исходное количество компонентов при синтезе из кристаллогидратных солей хлоридов. Повышение точности расчета возможно путем предварительного усреднения партии солей, а также соблюдения условий хранения.

2.2.2 Синтез порошков оксигидратов

Синтез порошков оксигидратов осуществляли методом обратного соосаждения. Синтез вели двумя способами:

Способ 1 («капельный способ»)

Процесс осуществлялся путем покапельного добавления разбавленного раствора солей в разбавленный осадитель при постоянном перемешивании. Концентрация раствора солей составляла $\sim 0,038$ моль/л по катионам, в пересчете на стехиометрию граната. В качестве осадителя применяли раствор аммиака водного концентрацией $\sim 0,6$ моль/л. В качестве диспергирующего агента применяли сульфат аммония концентрацией $0,08$ моль/л, введенный в разбавленный раствор солей. Растворы для синтеза брали комнатной температуры. После осаждения и гомогенизации осадок отмывали для удаления продуктов реакции водным или водно-спиртовым раствором путем центрифугирования.

Преимущество данного способа заключалось в возможности синтезировать даже минимальные партии керамического порошка с высокой гомогенностью. Недостатком являлась сильная обводненность осадка, что приводило к необходимости измельчения осадка после сушки в ступке ручным способом и просеивания перед проведением дезагрегации. Кроме того, скорость данного процесса была значительно ниже, чем у способа 2.

Способ 2 («распыление»)

Процесс вели способом распыления насыщенного горячего раствора солей ($C(Al) \sim 2$ моль/л) в охлажденный осадитель (аммиак водный 25%, взятый в 6-кратном избытке, $C(NH_3) \sim 14,5$ моль/л). Водный раствор хлоридов ($MeCl_3 \cdot 6H_2O$, где $Me = Al, Y, Ce, Sc$) готовили путем растворения солей в деионизованной воде с последующим выпариванием до получения высококонцентрированного раствора. Раствор солей использовали горячим (120 ± 5 °C) непосредственно после приготовления. Осадитель перед использованием охлаждали в морозильной камере до температуры 0 ± 5 °C. Диспергирующий агент (сульфат аммония) вводили в раствор осадителя в

концентрации 0,45 моль/л и в промывочный раствор в концентрации 0,045 моль/л. Раствор солей распыляли под давлением сжатого воздуха в осадитель с использованием стеклянного лабораторного распылителя [162]. После гомогенизации в течение 20 минут с использованием магнитной или вертикальной мешалки осадок подвергали вакуумной фильтрации на воронке Бюхнера и отмывали для удаления продуктов реакции промывочным раствором, затем осушали на воронке ацетоном. Общая схема процесса синтеза порошков оксигидратов способом распыления представлена на рисунке 2.3.

Синтезируемый таким способом порошок оксигидратов обладал хорошими технологическими характеристиками, такими как легкость фильтрации, отсутствие жестких частиц, и не требовал дополнительной стадии измельчения в ступке и просеивания, что позволяло сократить временные и трудовые затраты на производство партии керамического порошка.

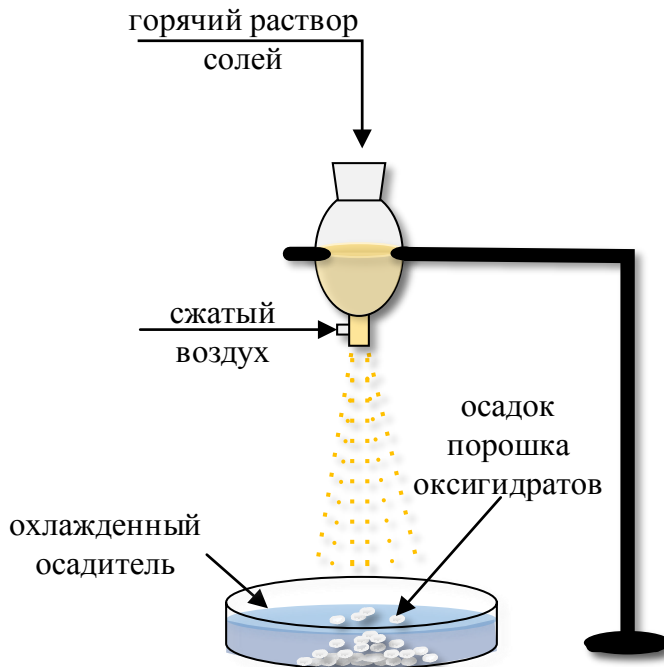


Рисунок 2.3 – Схема процесса обратного осаждения способом распыления

После осаждения и отмывки порошки сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °С до остаточной влажности менее 5% и при необходимости

(«капельный» способ) измельчали в ступке и протирали через сито с размером ячейки 100 мкм.

2.2.3 Дезагрегация порошков оксигидратов

Данная стадия была введена для повышения дисперсности материала и с целью увеличения активности порошков к спеканию.

Высушенные порошки подвергали мокрому помолу размольными шарами из диоксида циркония в планетарной шаровой мельнице *Pulverisette 5* в течение 30 минут. В качестве размольной среды применяли спирт этиловый (дезагрегация порошков оксигидратов, синтезированных капельным способом) или водный раствор сульфата аммония (дезагрегация порошков оксигидратов, синтезированных способом распыления). При использовании спекающей добавки MgO , в размольную среду вводили соответствующее количество хлорида магния шестиводного. После дезагрегации суспензию сушили при температуре 60 °С до остаточной влажности менее 5%, затем протирали порошок через сито с размером ячейки 100 мкм.

На рисунке 2.4 представлены микрофотографии РЭМ нанопорошков $YSAG:Yb$, процедура изготовления которых различалась с точки зрения проведения стадии дезагрегации или ее отсутствия.

Согласно полученным результатам, керамические порошки, полученные путем прокаливании недезагрегированных порошков оксигидратов, содержат в своем составе очень крупные агломераты частиц (рис. 2.4а), форма и размер которых на данном этапе уже не могут быть значительно модифицированы путем дезагрегации керамического порошка (рис. 2.4в) вследствие спекания частиц между собой в ходе прокаливании и образования жестких агрегатов. Керамические порошки, полученные из предварительно дезагрегированных порошков оксигидратов, характеризуются «мягкой» структурой, состояли из легко разрушаемых агрегатов (рис. 2.4б и 2.4г).

Данные растровой электронной микроскопии подтверждаются результатами анализа гранулометрического состава порошков (рис. 2.5).

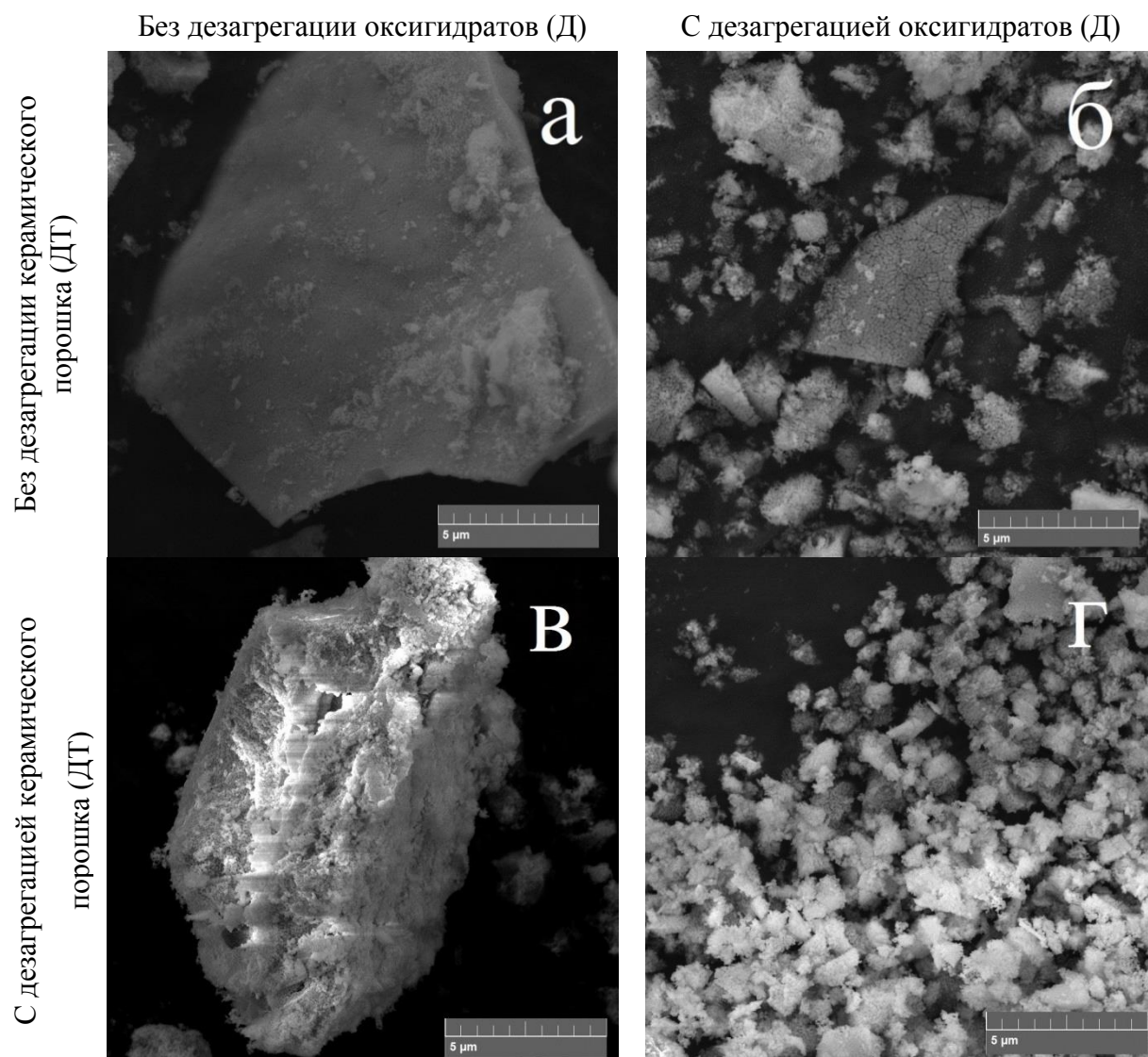


Рисунок 2.4 – Микрофотографии РЭМ нанопорошков $YSAG:Yb$

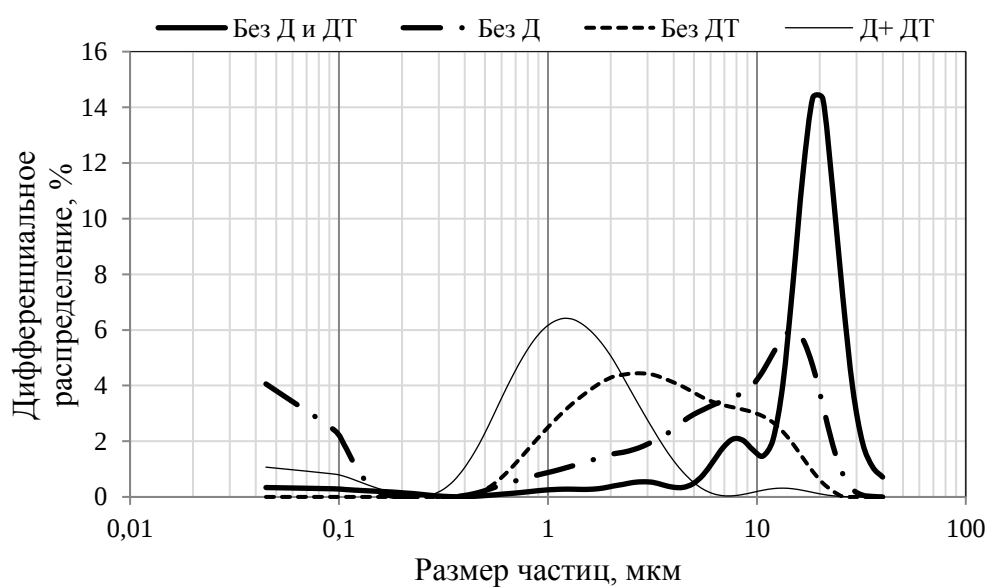


Рисунок 2.5 – Гранулометрический состав нанопорошков $YSAG:Yb$

Нанопорошки $YSAG:Yb$, полученные из недезагрегированных порошков оксигидратов, не соответствовали требованиям к нанопорошкам для оптически прозрачной керамики. Попытки изготовить образцы керамики из данного типа материала приводили к получению высокопористых непрозрачных заготовок. В то же время, образцы, изготовленные из керамических порошков, полученных путем прокаливания дезагрегированных порошков оксигидратов, характеризовались достаточно высокой степенью прозрачности, причем как в случае нанопорошков $YSAG:Yb$, подвергнутых дезагрегации, так и при использовании керамических порошков непосредственно после стадии высокотемпературной обработки.

Данный факт свидетельствует о том, что стадия дезагрегации, предшествующая прокаливанию порошков оксигидратов, имеет большее значение по сравнению с дезагрегацией керамического порошка, и оказывает непосредственное влияние на характеристики керамических порошков и, как следствие, образцов оптической керамики.

2.2.4 Синтез керамических порошков

Керамические порошки $YSAG:Yb$ были получены при прокаливании дезагрегированных порошков оксигидратов при температурах от 900 до 1600 °C в течение 2 часов. Скорость нагрева составляла от 157 до 200 °C/час. Для прокаливания использовали алундовые или циркониевые тигли с крышкой. Термообработка осуществлялась в высокотемпературных печах *Nabertherm 40/17; 08/18; 16/16*.

После прокаливания керамические порошки измельчали мокрым способом в среде этилового спирта или изопропилового спирта в планетарной мельнице *Pulverisette 5* с помощью размольных тел из диоксида циркония в течение 20 минут. При использовании спекающей добавки SiO_2 в размольную среду вводили соответствующее количество *TEOS*.

2.2.5 Изготовление образцов оптической керамики

Заготовки изготавливались непосредственно из дезагрегированного керамического порошка, либо с использованием органического пластификатора. Керамические порошки прессовались в диски одноосным прессованием и холодным изостатическим прессованием. Затем заготовки подвергали обжигу на воздухе в высокотемпературной печи *Nabertherm* при температуре 1300 °С и спекали в вакуумной печи при температуре 1725 – 1875 °С в течение 5 – 30 часов. После спекания заготовки шлифовали и полировали.

2.3 Краткое описание методик и оборудования для исследования свойств порошков оксигидратов, керамических порошков, заготовок и образцов оптической керамики

Исследования характеристик нанопорошков и керамики проводили с использованием ранее разработанных на базе Лаборатории перспективных технологий керамики СКФУ методик проведения измерений (ЛПТК 25000.0051 «Методика измерения коэффициента светопропускания оптической керамики состава *YAG:Re* в диапазоне 400 ÷ 2500 нм»; ЛПТК 25000.0054 «Методика определения концентрации лигатуры и элементного состава порошков оксигидратов, керамических порошков и оптической керамики состава *YAG:Re* на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *Tescan Mira 3 LMH*, с использованием специализированного ПО *AZtec*»; ЛПТК 25000.0055 «Методика измерения температурного коэффициента линейного расширения оптической керамики состава *YAG:Re* на высокотемпературном dilatометре DIL 402С»; ЛПТК 25000.0056 «Методика измерения температуропроводности оптической керамики состава *YAG:Re* на измерителе теплофизических параметров *LFA 467 HyperFlash*»; ЛПТК 25000.0062 «Методика определения плотности оптической керамики состава *YAG:Re* методом гидростатического взвешивания с помощью аналитических

лабораторных весов *HR-250AZG* и комплекта для определения плотности *AD-1654*)». Методики были апробированы в рамках реализации проекта по договору № 6/023/2014-2017 от 15 декабря 2014 года.

2.3.1 Определение гранулометрического состава порошков оксигидратов и керамических порошков

Физической основой метода измерения является лазерная дифракция – явление рассеяния света твердотельной или жидкой частицей, наблюдаемое при освещении их лазерным излучением и зависимость угла рассеяния света от размеров частиц. Метод позволяет определить полидисперсность образца в виде кривой распределения частиц по размерам в диапазоне от 10 нм. В качестве оборудования для лазерного дифракционного анализа использовался лазерный дифракционный анализатор размеров частиц «*Analysette 22 MicroTec Plus*» с блоком диспергирования в жидкости. В качестве программного обеспечения для определения гранулометрического состава использовался пакет *MaScontrol v.1.0.0.016*.

2.3.2 Рентгенодифракционный анализ керамических порошков

Метод основан на измерении дифракционных спектров (угловых координат и интенсивностей всевозможных дифракционных отражений) материалов с помощью рентгеновского дифрактометра и последующем анализе полученных спектров с помощью пакета вычислительных программ. В качестве оборудования для рентгенодифракционного анализа использовался рентгеновский дифрактометр *Empyrean (PANalytical)* с *CuK α* -излучением ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). В качестве программного обеспечения для проведения рентгенодифракционного анализа использовались пакеты: *WinXRD v 2.1-1* и *HighScore Plus v 3.05* с базой данных *ICDD PDF-2 release 2013*.

2.3.3 Измерение удельной площади поверхности керамических порошков

В основе методики измерения удельной площади поверхности керамических порошков и порошков оксигидратов лежит метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Суть метода составляет математическое описание физической адсорбции, основанное на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции. Используемое оборудование – анализатор удельной площади поверхности и пористости *3Flex*. Программное обеспечение для обработки данных – пакет *3Flex v. 3.02*.

Степень агломерации (n , отн. ед.) определяли, используя следующее уравнение [163]:

$$n = \frac{D_{BET}^3}{D_{XRD}^3} \quad (2.3)$$

где D_{XRD} – область когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанная по дифрактограмме с использованием уравнения Шеррера, примерно равна диаметру кристаллита;

D_{BET} – средний диаметр частиц (агрегатов), рассчитанный на основе данных о величине удельной площади поверхности (S_{BET} , м²/г) и рентгеновской плотности образца исследуемого состава (ρ , г/см³)

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad (2.4)$$

2.3.4 Растровая электронная микроскопия и определение элементного состава образцов

Морфологию порошков и поверхность керамических образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа *MIRA 3 LMH* с системой определения элементного состава *AZtecEnergy Standard / X-max 20 (standard)* – *Tescan*, Чехия). Определение элементного состава

осуществляли при помощи метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (*EDX*). Сущность метода состоит в том, что при воздействии сфокусированного высокоэнергетического пучка электронов атомы исследуемого материала возбуждаются и испускают кванты рентгеновского излучения, характерного для каждого химического элемента. В качестве программного обеспечения для проведения качественного и количественного элементного анализа использовался пакет *AZtec v. 3.1*.

2.3.5 Синхронный термический анализ порошков оксигидратов

Измерения осуществляются методами дифференциальной сканирующей калориметрии (*DSC*) и термогравиметрии (*TG*). Сущность метода *TG* заключается в определении изменения массы пробы исследуемого материала при изменении температуры (нагрев или охлаждение). Метод *DSC* заключается в том, что разность тепловых потоков, подведенных к тиглю с испытуемым образцом и эталонному тиглю, измеряется как функция температуры и/или времени в процессе воздействия на исследуемый и эталонный образцы управляемой температурной программы в установленной атмосфере и при использовании симметричной измерительной системы [164]. В качестве оборудования для синхронного термического анализа использовался прибор *NETZSCH STA 449 F5 Jupiter*. В качестве программного обеспечения использовали пакет программ *NETZSCH Proteus-Thermal Analysis v. 6.1.0*.

2.3.6 Измерение светопропускания оптической керамики

Спектральное распределение коэффициента светопропускания исследуемых материалов определяли в диапазоне 0,2 – 2,5 мкм. Измерение осуществляется методом спектрофотометрии. Метод основан на поглощении монохроматического излучения, т. е. излучения с одной длиной волны в видимой, УФ и ближней ИК-области спектра, и сравнении спектров пропускания исследуемого вещества и эталона, в качестве которого

используется воздушная среда. В качестве оборудования для определения коэффициента светопропускания использовали спектрофотометр СФ-56 и Фурье-спектрометр ФСМ-1211. В качестве программного обеспечения для определения коэффициента светопропускания использовался пакет программ СФ-56 и *FSpec v. 4.0.0.2*.

2.3.7 Дилатометрическое исследование керамики

Метод измерения заключается в определении зависимости изменения длины исследуемого образца при нагревании до заданной температуры. Измерение проводили в автоматическом режиме в рамках заданной температурной программы с помощью дилатометра горизонтального с толкателем *DIL 402C*. Анализ полученной кривой $dL/L_0(T)$ осуществляли в программе *NETZSCH Proteus thermal analysis*.

2.3.8 Определение температуропроводности керамики

Принцип действия измерителя теплофизических параметров *LFA 467 HyperFlash* основан на импульсном методе или, иначе, методе лазерной вспышки. Для проведения измерений необходимо использовать плоскопараллельные образцы. Нижняя сторона испытываемого материала нагревается коротким лазерным импульсом. Выделившаяся на поверхности образца теплота распространяется через образец и вызывает увеличение температуры на его задней поверхности. Для измерения возрастания температуры в зависимости от времени используется температурный инфракрасный (ИК) детектор. Анализ полученной температурной кривой позволяет определить температуропроводность образца. Дополнительно существует возможность определения удельной теплоемкости образца при проведении измерения с применением эталона. Затем, на основе полученных данных при необходимости можно произвести расчет теплопроводности образца керамики.

2.3.9 Определение относительной плотности керамики

Плотность образцов керамики определяли методом гидростатического взвешивания. Сущность метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов керамик и деионизованной воды, выступающей в качестве рабочей жидкости. Плотность измеряется по формуле:

$$\rho = \frac{M}{A - B} \cdot (\rho_0 - d) + d \quad (2.5)$$

где ρ – плотность образца (г/см³), M – масса образца, A – вес образца на воздухе, B – вес образца в воде, ρ_0 – плотность воды (г/см³), d – плотность воздуха (0,001 г/см³).

Затем определяли относительную плотность заготовок как отношение плотности образца ρ (г/см³) к рентгеновской плотности граната исследуемого состава ρ_{XRD} (г/см³).

ГЛАВА 3. Определение условий синтеза, обеспечивающих получение керамики оптического качества

Как было рассмотрено в главе 1, для изготовления керамики оптического качества необходимо, чтобы исходные керамические порошки удовлетворяли ряду требований.

Синтез малоагломерированных наноразмерных керамических порошков является важной задачей и решается различными исследователями путем модификации режимов синтеза, применения различных осадителей и использования диспергирующих добавок [121,122,124,155,165–167]. В рамках данного исследования было решено более подробно изучить вопросы, связанные с применением в качестве диспергирующего агента сульфата аммония (раздел 3.1).

Кроме того, оставался актуальным вопрос о поиске путей сохранения изначально заданной стехиометрии на протяжении всего технологического цикла изготовления керамических материалов. Для данных целей было решено оценить влияние добавки оксида скандия на стехиометрию граната, поскольку скандий способен занимать как додекаэдрические, так и октаэдрические позиции граната [20,31] (раздел 3.2).

Температурные режимы синтеза, обеспечивающие формирование граната и не приводящие к существенному ухудшению морфологии порошков с точки зрения степени их агломерации и размера частиц, могут в значительной степени отличаться в зависимости от выбранного метода синтеза, характеристик исходных прекурсоров и их состава. В связи с этим, требовалось оценить влияние температуры прокаливания порошков оксигидратов на фазовый состав, размер частиц, удельную площадь поверхности и морфологию керамических порошков состава $YSAG:Yb$ (раздел 3.3).

3.1 Влияние сульфата аммония на характеристики порошков оксигидратов и керамических порошков

В рамках предварительных экспериментальных исследований и анализа литературных данных в качестве диспергирующего агента был выбран сульфат аммония. Выбор данного дисперсанта обусловлен тем фактом, что о его положительном эффекте на степень агломерации и величину удельной площади поверхности сообщалось во многих работах, посвященных нанопорошкам на основе граната и полуторных оксидов для оптической керамики [121,156,165,168,169], а также ввиду его невысокой стоимости, доступности и легкости последующего удаления. Предварительные пробные эксперименты показали улучшение характеристик нанопорошков и светопропускания керамики при использовании сульфата аммония.

Данные об оптимальных концентрациях и характере изменения степени агломерации, размерах частиц и других параметров при изменении содержания сульфата аммония в литературных источниках значительно отличались. Кроме того, используемый тип осадителя и исходных солей отличался от применяемых в данной работе аммиака водного и хлоридов соответственно. Также, стадия введения диспергирующего агента была ограничена исключительно синтезом прекурсоров.

Таким образом, возникала необходимо установить зависимости характеристик порошков оксигидратов и керамических порошков от концентрации сульфата аммония, а также оценить эффект от его применения на различных стадиях процесса изготовления керамических порошков, в частности в процессе дезагрегации порошков оксигидратов.

3.1.1 Влияние концентрации сульфата аммония на характеристики порошков оксигидратов и керамических порошков

Для синтеза порошков прекурсоров применяли метод обратного соосаждения. Процесс проводили путем покапельного добавления раствора

хлоридов в осадитель при постоянном перемешивании (способ 1, раздел 2.2.2). Сульфат аммония добавляли в раствор солей. Были синтезированы 6 серий образцов с концентрацией сульфата аммония от 0 до 0,15 моль/л (A1 – 0М; A2 – 0,02М; A3 – 0,06М; A4 – 0,08М; A5 – 0,1М; A6 – 0,15М).

Нанопорошки $YAG:Yb$ были получены при прокаливании дезагрегированных порошков оксигидратов при температуре 1100 °С в течение 2 часов. После прокаливания керамические порошки измельчали мокрым способом в течение 20 минут. В качестве размольной среды использовали изопропиловый спирт с добавлением спекающей добавки *TEOS* (0,8 масс.%).

В случаях синтеза порошков прекурсоров из хлоридов неизбежными являются примеси хлора, которые негативно влияют на пористость и оптические свойства керамики [138]. Проведенные исследования позволили обнаружить, что содержание примеси хлора в порошках оксигидратов снижается с увеличением концентрации сульфата аммония в растворе солей (рис. 3.1).

Наблюдаемый эффект предположительно может быть связан с двумя механизмами. Во-первых, с вероятным замещением ионами SO_4^{2-} ионов хлора Cl^- в соответствии с законом адсорбционного замещения за счет большего адсорбционного сродства [170], что подтверждается обратной зависимостью между концентрацией хлора и серы в порошках оксигидратов. Во-вторых, значительную роль может играть морфология порошков оксигидратов. Как видно из рисунка 3.2а, образцы, синтезированные без применения сульфата аммония, преимущественно состоят из крупных агрегатов с ровными гранями и плотной структурой. Для сравнения, образцы, полученные с применением диспергирующего агента (рисунок 3.2б), имеют агрегаты меньшего размера, более округлую форму и менее плотную структуру, что закономерным образом способствует лучшей отмывке порошков оксигидратов от хлорсодержащих примесей.

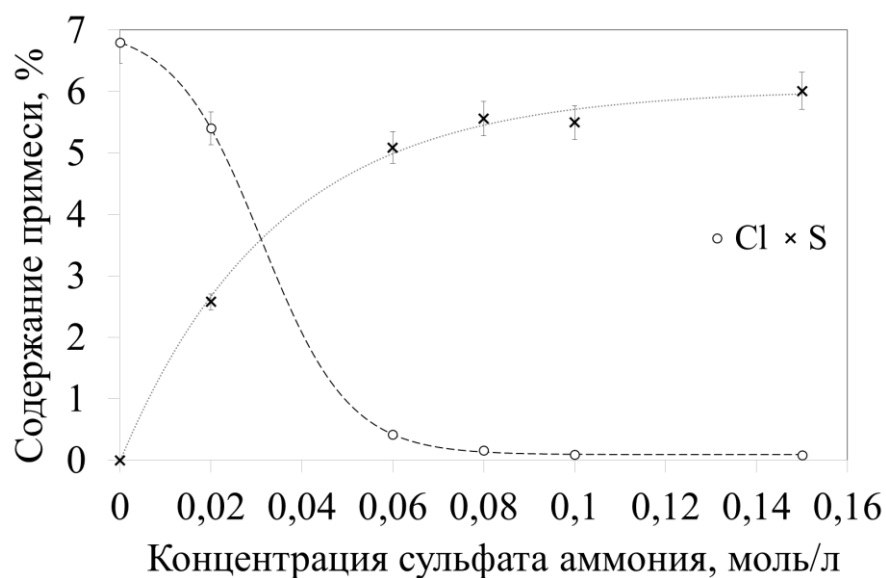


Рисунок 3.1 – Зависимость концентрации примесей в порошках оксигидратов от концентрации сульфата аммония в растворе солей

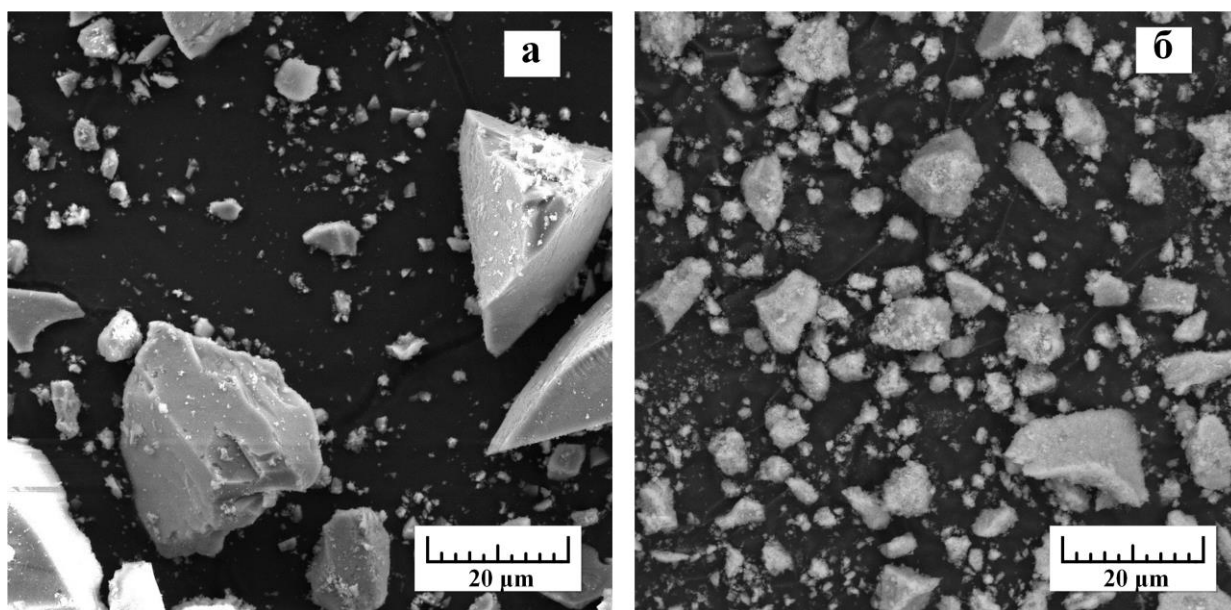


Рисунок 3.2 – Микрофотографии РЭМ порошков оксигидратов, синтезированных капельным способом без сульфата аммония (а) и с сульфатом аммония (б)

Проведенные исследования показывают, что при концентрации сульфата аммония 0,06 моль/л и более, после прокаливания при 1100 °С остаточная концентрация хлора в керамических порошках была ниже предела чувствительности метода энергодисперсионного анализа (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Характеристики исследуемых керамических порошков A1 – A6

Шифр образца	A1	A2	A3	A4	A5	A6
$C((NH_4)_2SO_4)$, моль/л	0	0,02	0,06	0,08	0,10	0,15
S_{BET} , м ² /г	1,33	3,74	12,66	12,71	14,92	15,31
D_{BET} , нм	921	327	97	96	82	80
D_{XRD} , нм	86	70	53	59	55	54
Степень агломерации n , отн. ед.	1227	102	6,1	4,4	3,3	3,2
Содержание Cl , ат.%	0,2	0,05	0	0	0	0
Содержание S , ат.%	0	0,62	0,28	0,24	0,19	0,22

Следует отметить, что после прокаливания порошков оксигидратов при температуре 1100 °С обнаруживали присутствие примеси серы. Как показано в работе [171], присутствие примеси серы в порошках замедляет рост и агломерацию кристаллитов в ходе высокотемпературной обработки. Результаты исследования подтверждают это утверждение (таблица 3.1). Размер кристаллитов керамического порошка без сульфата аммония составлял 80 – 90 нм, а с сульфатом аммония 50 – 60 нм. Данное обстоятельство указывает на то, что наличие примесей серы в оксигидратах оказывает благоприятное влияние на морфологию синтезируемых керамических порошков в отличие от примесей хлора. Дополнительные исследования, проведенные при сопоставимых режимах синтеза (таблица 3.2), показали, что с повышением температуры прокаливания порошков оксигидратов концентрация серы в керамических порошках снижается и при температуре 1250 °С уменьшается до уровней ниже предела обнаружения в методе энергодисперсионного анализа.

Таблица 3.2 – Содержание примеси серы в зависимости от температуры прокаливания порошков оксигидратов

	Порошок оксигидратов	Керамический порошок		
Температура, °С	до прокаливания	950	1100	1250
Содержание S , ат.%	8,47	6,95	0,42	0

Однако известно, что повышение температуры прокаливания приводит к изменению морфологии керамических порошков, в частности, к процессам

роста частиц и формирования крупных агрегатов [123], что может оказать негативное влияние на процессы уплотнения и величину остаточной плотности заготовок оптической керамики.

Поскольку в керамической технологии проявляется явление наследования структуры предыдущей фазы [172], морфология порошков оксигидратов оказывает влияние на процесс формирования керамических порошков, а следовательно, и на их удельную площадь поверхности (S_{BET}). Согласно проведенным исследованиям, данная величина возрастает с увеличением концентрации сульфата аммония (рисунок 3.3).

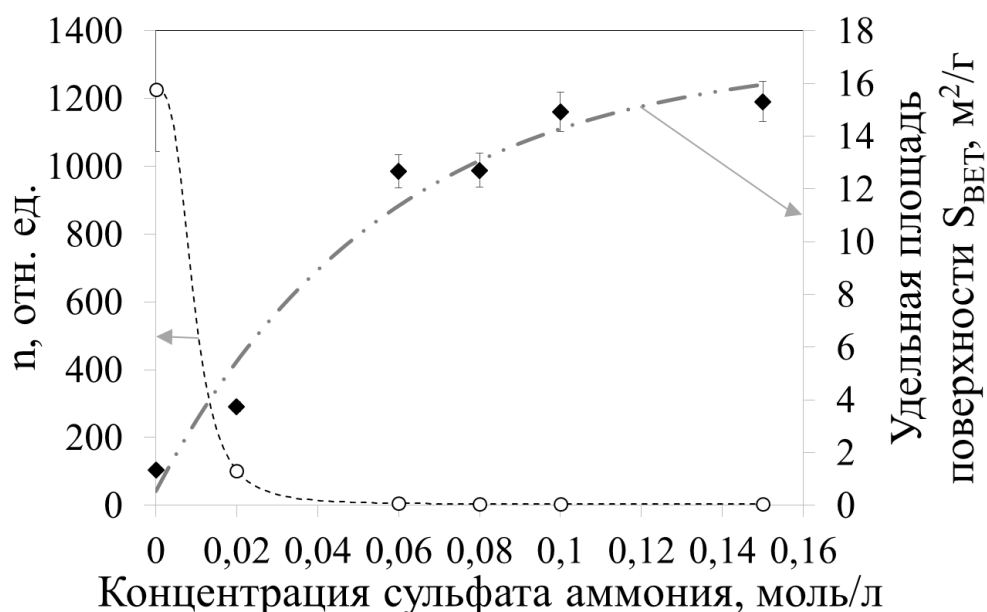


Рисунок 3.3 – Зависимость удельной площади поверхности и степени агломерации керамических порошков, синтезированных при 1100 °С, от концентрации сульфата аммония в растворе солей

Принимая во внимание, что оптическая керамика с высокими значениями светопропускания изготавливается из керамических порошков с удельной площадью поверхности порядка 5 – 40 м²/г [88,90,127], можно предположить, что оптимальная концентрация сульфата аммония для указанных параметров синтеза имеет значение порядка 0,06 моль/л.

Степень агломерации нанопорошков, полученных без применения сульфата аммония, достигала значения более 1000 (A1), что на два порядка выше, чем для образцов A3 – A6. Как показано на рисунке 3.4, образцы, синтезированные без применения диспергирующего агента, содержат значительное число «жестких» агрегатов и агломератов, неразрушаемых при используемых в работе режимах дезагрегации (рис. 3.4а). Керамические порошки, синтезированные с применением сульфата аммония (рис. 3.4б), характеризуются высокой степенью однородности, они содержат в своем составе малоагломерированные наночастицы, а агломераты и агрегаты имеют «мягкую» структуру.

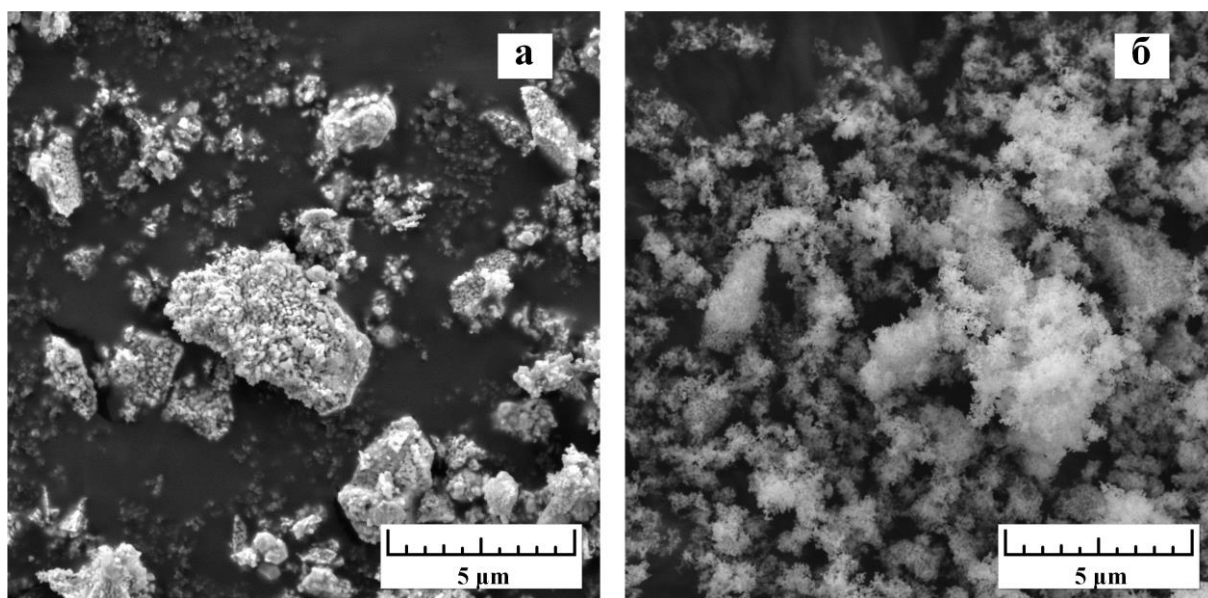


Рисунок 3.4 – Микрофотографии РЭМ керамических порошков, синтезированных без сульфата аммония (а) и с сульфатом аммония (б)

За счет такой морфологии, компакты, изготовленные из керамических порошков A3 – A6, имели низкую относительную плотность ($\sim 40 - 45\%$), что способствовало более эффективному удалению остаточной серы в ходе предварительного обжига. Следов серы после отжига компактов зафиксировано не было, соответственно, влияния данной примеси на процессы вакуумного спекания не ожидается.

3.1.2 Получение нанопорошков способом распыления с применением сульфата аммония на различных стадиях

В рамках данного эксперимента было опробовано несколько приемов получения малоагломерированных нанопорошков с минимальным содержанием примесей: изменение параметров отмывки порошка оксигидратов; применение дисперсанта (сульфата аммония) только на стадии синтеза или комбинированное применение как на стадии синтеза, так и на стадии дезагрегации порошка оксигидратов; удаление высвобожденных на стадии дезагрегации продуктов реакции путем центрифугирования.

Процесс вели способом распыления концентрированного раствора хлоридных солей в охлажденный осадитель (аммиак или раствор сульфата аммония в аммиаке).

В качестве спекающей добавки использовали соль скандия, которую вводили в раствор солей. Относительная концентрация катионов скандия в растворе составляла $[Sc^{3+}]/([Sc^{3+}]+[Y^{3+}]+[Yb^{3+}]+[Al^{3+}]) \cdot 100\% = 4,75$ ат.%, а иттербия – $[Yb^{3+}]/([Sc^{3+}]+[Y^{3+}]+[Yb^{3+}]+[Al^{3+}]) \cdot 100\% = 7,14$ ат.%.

В случае применения метода распыления, введение сульфата аммония в раствор солей приводило к изменению степени насыщения концентрированного раствора. Поэтому, в рамках данного эксперимента диспергирующий агент вводился в раствор осадителя. В качестве осадителя применяли раствор аммиака водного 25%, взятого в 6-кратном избытке. Для ряда образцов в осадитель добавляли сульфат аммония в качестве дисперсанта в концентрации 0,45 моль/л (таблица 3.3, серии ВЗ – В6). Осадитель перед использованием охлаждали в морозильной камере до температуры 0 ± 5 °С.

Выбор данной концентрации сульфата аммония обусловлен тем фактом, что расчетное соотношение сульфат ионов и гранатообразующих катионов (иттрий, иттербий, скандий, алюминий – Me^{3+}) в маточном растворе было сопоставимо с таковым при синтезе оксигидратов капельным способом с добавлением в раствор солей сульфата аммония в концентрации 0,15 моль/л, т.е. $([SO_4^{2-}]/[Me^{3+}])_{расп.} \approx ([SO_4^{2-}]/[Me^{3+}])_{кап.}$.

После синтеза осадок подвергали вакуумной фильтрации на воронке Бюхнера и отмывали для удаления продуктов реакции деионизованной водой (таблица 3.3, серии B1, B2) или водным раствором сульфата аммония с концентрацией 0,045 моль/л (B3 – B6). После отмывки порошки сушили в сушильном шкафу при температуре 50 – 70 °C до влажности менее 5%.

Порошки прекурсоров подвергали мокрому помолу в течение 30 минут. Обычно в качестве размольной среды применяют этиловый спирт, но в рамках данного исследования ряд образцов дезагрегировали в водном растворе сульфата аммония (B4 – B6). Суспензию порошка и размольной среды после дезагрегации отделяли от шаров и сушили при 50 – 70 °C (B1 – B4), либо предварительно отделяли жидкость с помощью операции центрифугирования и затем сушили осадок (B5, B6).

Нанопорошки YSAG:Yb были получены при прокаливании дезагрегированных порошков оксигидратов при температуре 1100 °C в течение 2 часов. После прокаливания порошки измельчали «мокрым» способом в среде этилового спирта. В таблице 3.3 представлены основные параметры эксперимента.

Таблица 3.3 – Основные параметры эксперимента

Серия	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Осадитель (аммиак – А; раствор сульфата аммония в аммиаке (0,45 моль/л) – С)	А	А	С	С	С	С
Состав промывочного раствора (Вода – В; водный раствор сульфата аммония (0,045 моль/л) – С)	В	В	С	С	С	С
Объем промывочного раствора, дм ³ на 100 г готового керамического порошка	3,75	30	3,75	3,75	3,75	10
Размольная среда (Этанол – Э; водный раствор сульфата аммония (0,045 моль/л) – С)	Э	Э	Э	С	С	С
Центрифугирование после дезагрегации	нет	нет	нет	нет	да	да

На рисунке 3.5 представлены результаты исследования элементного состава порошка прекурсора (образец сравнения B1). В составе порошка

оксигидратов, помимо основных компонентов, присутствует значительное количество примеси *Cl* (~5,5 ат.%).

На начальном этапе эксперимента оценивалась возможность полного удаления примесей хлора путем тщательной отмывки осадка. Качество отмывки контролировали путем измерения *pH* промывных вод на выходе из воронки Бюхнера. При увеличении объема промывочного раствора до 10 дм³/100 г (стандартный объем промывочного раствора 3,75 дм³/100 г) *pH* промывных вод был нейтральным. Однако при проведении качественной реакции (выпадение белого осадка при воздействии раствором нитрата серебра) было зафиксировано присутствие ионов хлора в растворе. При дальнейшем увеличении объема промывочного раствора вплоть до 30 дм³/100 (Таблица 3.3, B2) по-прежнему наблюдалось присутствие примеси хлора в растворе (качественная реакция) и в порошке оксигидратов (B2, рис. 3.5).

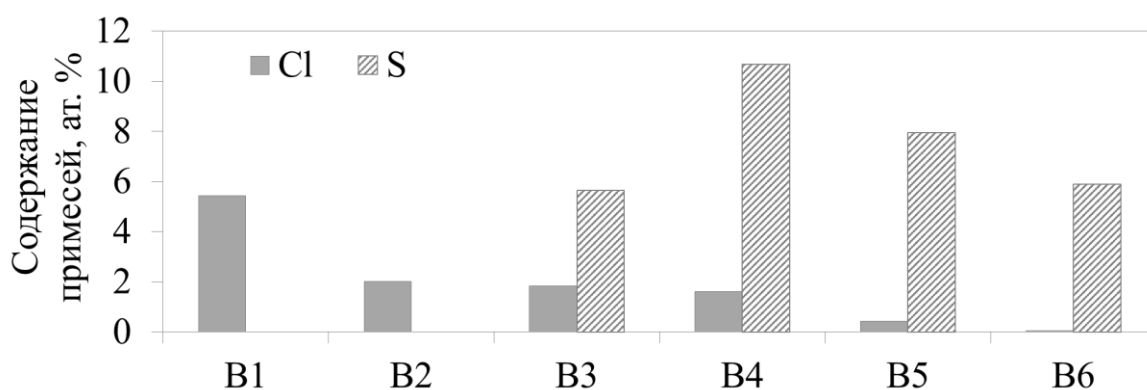


Рисунок 3.5 – Изменение примесного состава дезагрегированных порошков оксигидратов в ходе эксперимента

Невозможность полного удаления примеси хлора из порошков оксигидратов путем отмывки вероятно связана не только с сильной адсорбцией данной примеси на поверхности порошков оксигидратов, но и с формой и размером частиц, полученных при синтезе (рис. 3.6).

Согласно данным лазерного дифракционного анализа (рис. 3.6а), распределение частиц по размерам порошков оксигидратов близко к

монодисперсному, размер агрегатов не превышает 100 мкм. Анализ микрофотографий РЭМ показал, что агрегаты и агломераты имеют преимущественно сферическую форму, либо представляют собой «осколки» сфер (рис. 3.6).

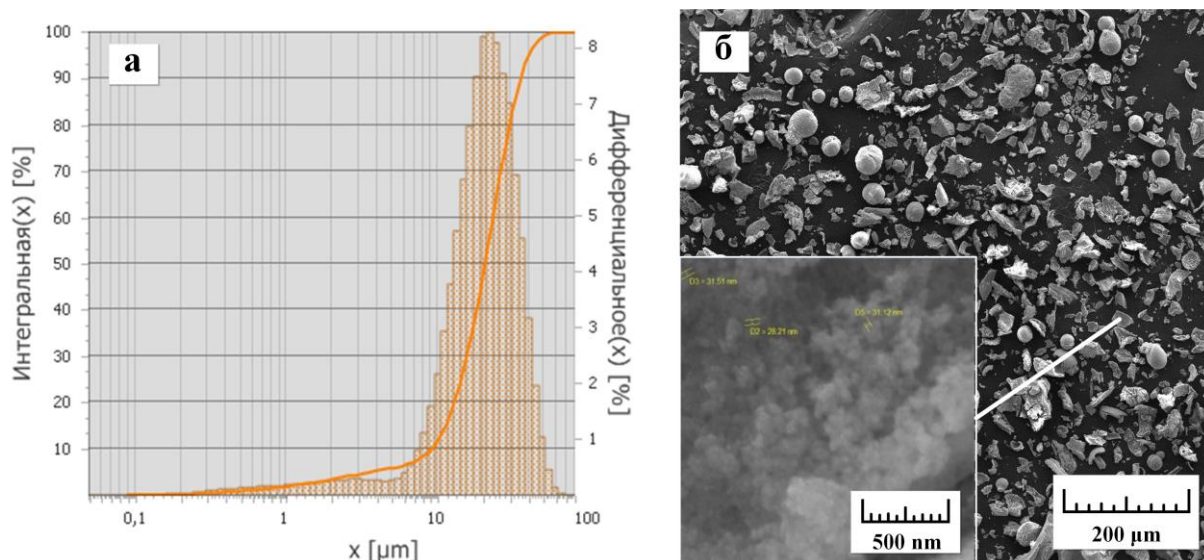


Рисунок 3.6 – Распределение частиц по размерам, полученное методом лазерного дифракционного анализа (ЛДА) (а) и растровая электронная микроскопия (РЭМ) порошков оксигидратов (б) для образца *B1*

Такая форма обусловлена параметрами распыления. Порошок оксигидратов состоял из сильноагломерированных наночастиц со средним размером 30 нм. Сильная агломерация наночастиц препятствовала удалению примесей, находящихся внутри агрегатов. Таким образом, проблема примеси хлора может быть решена только при комплексном подходе к проблеме и требует модификации порошков оксигидратов, заключающейся в снижении степени их агломерации.

Для снижения степени агломерации был использован сульфат аммония. При добавлении сульфата аммония на стадии синтеза как в осадитель, так и в промывочный раствор (*B3*) были получены порошки оксигидратов с более рыхлой структурой (рис. 3.7б) по сравнению с порошками без дисперсанта (рис. 3.7б). В то же время было снижено содержание хлора до примерно того

же уровня, который был достигнут при использовании большого количества промывочного раствора (рис.3.7, В2 и В3).

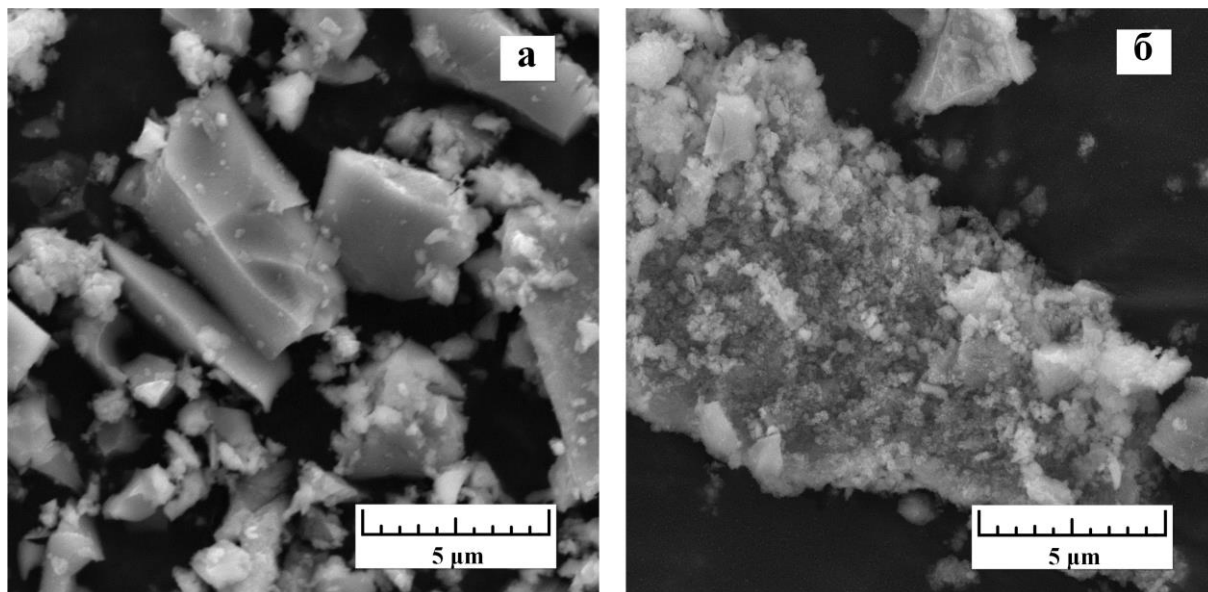


Рисунок 3.7 – Микрофотографии РЭМ дезагрегированных порошков оксигидратов, полученных без применения сульфата аммония (а) и с применением (б)

Поскольку порошки оксигидратов после синтеза содержат в своем составе достаточно крупные агрегаты наночастиц, предположительно именно их внутренняя поверхность обогащена неудаляемыми ранее примесями хлора.

Для того, чтобы насытить сульфат ионами, в том числе и внутреннюю поверхность порошков оксигидратов, а также снизить содержание сильноадсорбированных примесей хлора был опробован способ введения диспергирующего агента на стадии дезагрегации порошков оксигидратов. Добавление сульфата аммония на стадии дезагрегации при сохранении стандартной процедуры сушки не оказало влияния на содержание хлора в порошках оксигидратов. Однако при отделении размольной среды путем центрифугирования были удалены водорастворимые компоненты, содержащие хлор, которые высвобождались с внутренней поверхности порошков во время дезагрегации. Содержание хлора при этом было снижено до $< 0,5$ ат. %.

На завершающей стадии эксперимента был увеличен объем отмывки с 3,75 л до 10 л (B6), что в комплексе с введением сульфата аммония на стадии синтеза и дезагрегации и удалением водорастворимых примесей при центрифугировании позволило снизить содержание примеси хлора более, чем в 100 раз с 5,5 ат.% до 0,05 ат.%. Следует отметить, что применение центрифугирования и дополнительной отмывки позволило удалить избыточное количество сульфата аммония. Его содержание в результате эксперимента было зафиксировано приблизительно на том же уровне, что и при использовании сульфата только на стадии синтеза, однако площадь поверхности, обогащенная дисперсантом в случае применения сульфата аммония дополнительно и на стадии дезагрегации, была выше, что положительно сказалось на свойствах керамических порошков $YSAG:Yb$.

На рисунке 3.8 представлены данные о величине удельной поверхности и степени агломерации керамических порошков. Увеличение количества раствора для отмывки позволило уменьшить степень агломерации нанопорошков (с ~3000 до ~500). Данный факт предположительно связан с тем, что значительное количество примеси хлора в порошках оксигидратов содержится в виде хлорида аммония, который за счет низкой температуры плавления может выступать в роли плавня и способствовать спеканию наночастиц в крупные агрегаты в ходе температурной обработки.

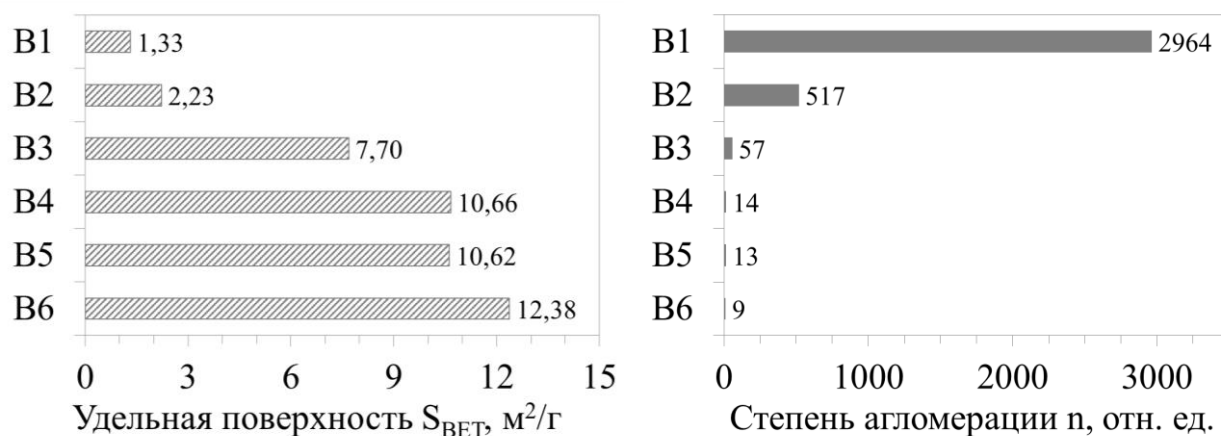


Рисунок 3.8 – Изменение удельной площади поверхности и степени агломерации керамических порошков в ходе эксперимента

Снижение концентрации хлора в составе порошков оксигидратов в ходе тщательной отмывки оказало положительное влияние на морфологию керамических порошков (рис. 3.9, B2).

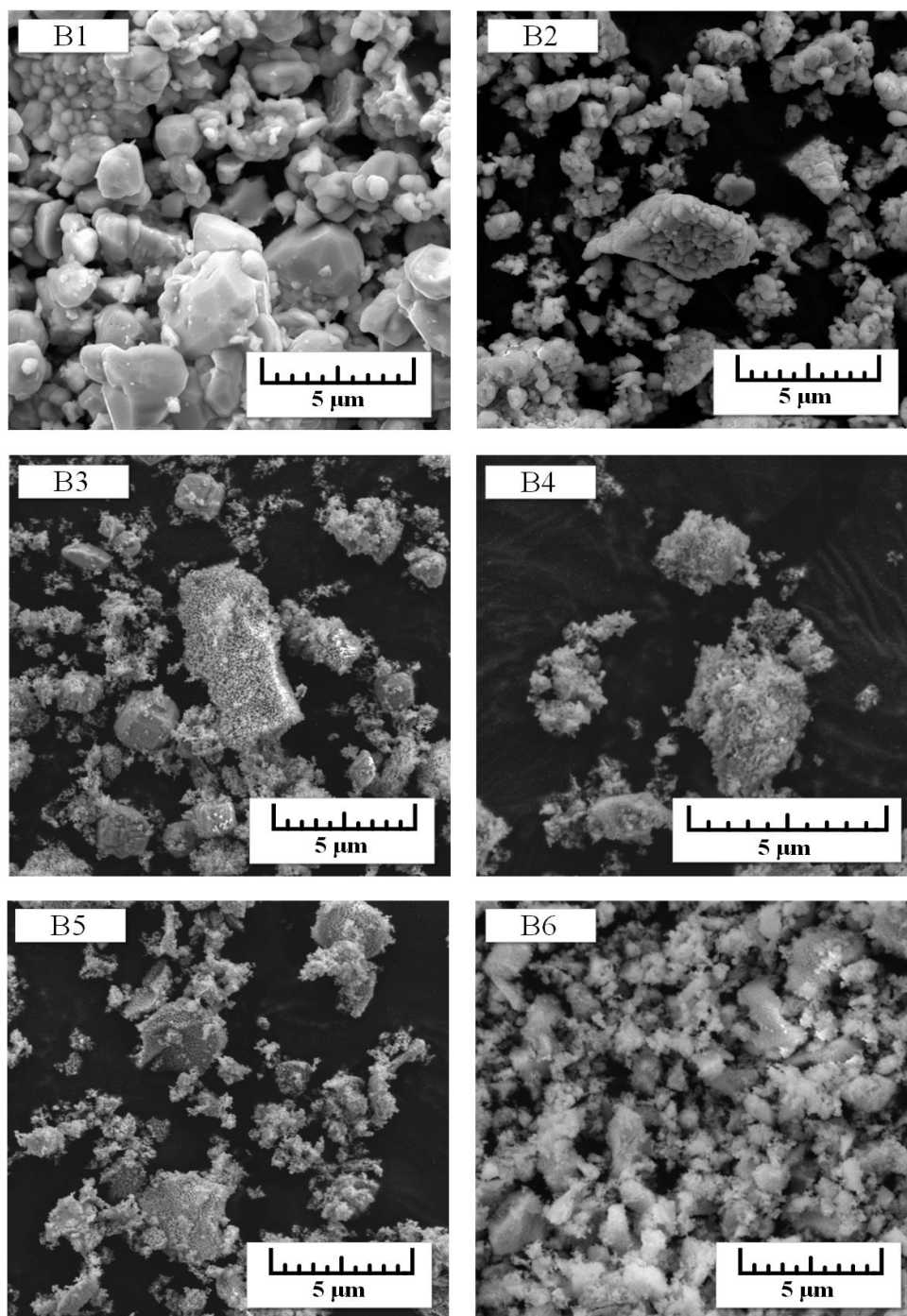


Рисунок 3.9 – Микрофотографии РЭМ керамических порошков B1 – B6

Как видно рисунка 3.9, образец B2 содержал в своем составе агрегаты меньшего размера с более развитой поверхностью и менее плотной структурой

по сравнению с образцом *B1*. Однако полученный результат не удовлетворял требованиям к нанорошкам для оптически прозрачной керамики и существенное улучшение характеристик было достигнуто только при применении диспергирующего агента.

Наибольший эффект был достигнут при добавлении сульфата аммония как на стадии синтеза, так и на стадии дезагрегации порошков оксигидратов. При этом следует отметить, что различий в удельной площади поверхности и степени агломерации образцов *B4* и *B5* обнаружено не было, несмотря на то, что образец *B4* содержал в своем составе большее количество сульфата аммония ввиду отсутствия стадии центрифугирования после дезагрегации. Вероятно, существует предельная эффективная концентрация диспергирующего агента для заданных параметров синтеза. Данный факт хорошо коррелирует с ранее проведенными исследованиями по оценке влияния концентрации сульфата аммония, применяемого на стадии синтеза, на содержание хлора в порошках оксигидратов и удельную площадь поверхности керамических порошков.

На заключительном этапе эксперимента за счет применения сульфата аммония на трех стадиях и увеличения объема отмывки порошков оксигидратов с 3,75 до 10 л удельная площадь поверхности керамических порошков была увеличена до $\sim 12,4 \text{ м}^2/\text{г}$, а степень агломерации снижена до <10 . Полученные на завершающей стадии эксперимента керамические порошки (рис. 3.9, *B6*) характеризовались высокой степенью однородности, они содержали в своем составе малоагломерированные наночастицы со средним диаметров $\sim 50 - 60 \text{ нм}$; агломераты и агрегаты имели «мягкую» структуру.

Изменение характеристик нанопорошков *YSAG:Yb* в ходе эксперимента отразилось на оптических свойствах образцов керамики и позволило достичь уровня светопропускания порядка 80 %, в отличие от образцов, синтезированных с применением сульфата аммония только на стадии синтеза [160].

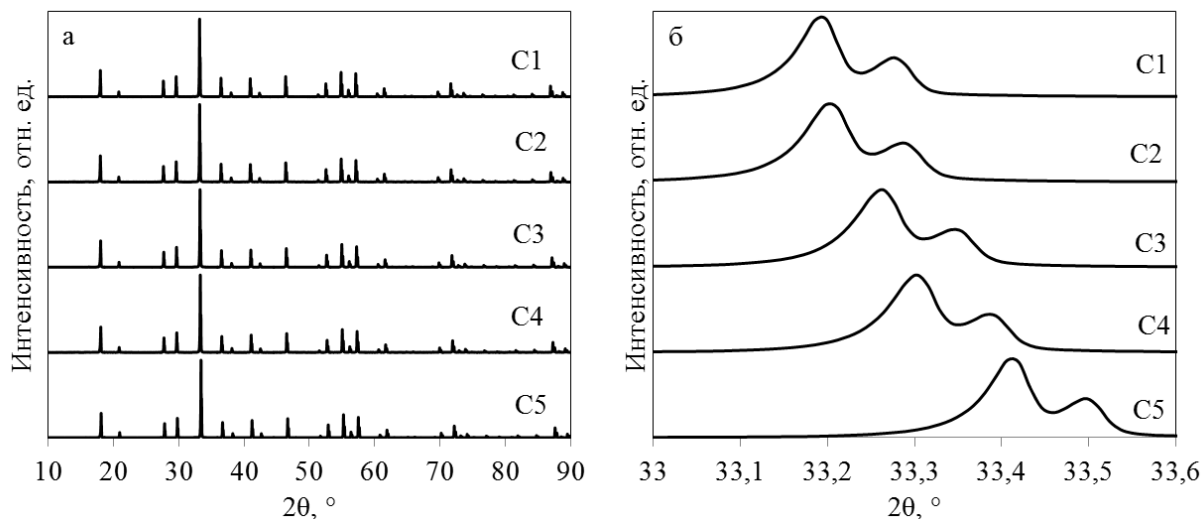
3.2 Сохранение стехиометрии граната при использовании добавки Sc_2O_3

Одним из ключевых факторов, определяющих качество оптической керамики, является отсутствие в исходных керамических порошках примесных фаз, являющихся центрами рассеяния и значительно снижающих светопропускание образцов [116]. Достичь данного требования возможно путем сохранения изначально заданной стехиометрии на протяжении всего технологического цикла получения оптической керамики. Как было рассмотрено в главе 1, в кристаллической решетке граната $A_3B_2C_3O_{12}$ иттрий и ионы редкоземельных элементов занимают додекаэдрические позиции A , катионы Al^{3+} занимают октаэдрические позиции B и тетраэдрические позиции C [173]. Одним из возможных способов сохранения стехиометрии является применение добавки, способной занимать как додекаэдрические (dod), так и октаэдрические (oct) позиции граната в зависимости от отклонения исходного состава. Указанным требованиям удовлетворяет скандий, который к тому же является изовалентной примесью по отношению к иттрию, иттербию и алюминию, и оказывает положительный эффект на процессы интенсификации спекания керамических заготовок [174].

В связи с этим, задачей исследования было провести рентгенодифракционный анализ керамических порошков на основе $YAG:Yb$ и Sc_2O_3 с различным отклонением от стехиометрии ($\nu(Y+Yb)/\nu(Al) \neq 0,6$). Для это были синтезированы 12 составов, в которых скандий должен был занимать как додекаэдрические позиции (Sc_{dod}) иттрия, так и октаэдрические позиции (Sc_{oct}) алюминия в различных соотношениях. Составы образцов варьировались от $Y_{2.7}Yb_{0.3}Sc_{0.4}Al_{4.6}O_{12}$ до $Y_{2.3}Yb_{0.3}Sc_{0.4}Al_5O_{12}$. Керамические порошки были получены путем прокаливании порошков оксигидратов при температурах 1100 и 1600 °C в течение 2 часов.

Анализ фазового состава показал, что в диапазоне составов от $Y_{2.7}Yb_{0.3}Sc_{0.4}Al_{4.6}O_{12}$ (C1) до $Y_{2.37}Yb_{0.3}Sc_{0.4}Al_{4.93}O_{12}$ (C5) при температуре 1600 °C были получены образцы без примесных фаз. Дифрактограммы образцов с

составами, принадлежащими указанному диапазону, представлены на рисунке 3.10. Как видно из рисунка 3.10б, при увеличении содержания скандия в додекаэдрической решетке граната (переход от $C1$ к $C5$) наблюдалось смещение положения основного рефлекса граната в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметра решетки, соответствующего изменению соотношения Sc_{dod} и Sc_{oct} в $YSAG:Yb$.



а – дифрактограммы образцов в диапазоне углов 2θ от 10 до 90°;

б – смещение положения основного пика

Рисунок 3.10 – Дифрактограммы образцов $C1 - C5$, прокаленных при 1600 °С

Как показано на рисунке 3.11, характер изменения параметра решетки был линейным. При увеличении доли скандия, внедренного в додекаэдрическую позицию граната, величина параметра решетки монотонно уменьшалась. Наблюдаемые изменения могут быть объяснены тем, что эффективный ионный радиус скандия в додекаэдрической позиции граната ниже такового у иттрия и иттербия, а в октаэдрической позиции выше, чем у алюминия [18].

Тот факт, что в диапазоне составов $Y_{2,7}Yb_{0,3}Sc_{0,4}Al_{4,6}O_{12}$ до $Y_{2,37}Yb_{0,3}Sc_{0,4}Al_{4,93}O_{12}$ при температуре 1600 °С отсутствовали примесные фазы, свидетельствует о том, что скандий встраивается в те позиции, которые

становятся доступны для него при отклонении состава $YAG:Yb$ от стехиометрического.

В то же время, при попытке синтезировать образец, в котором при температуре синтеза $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ все ионы скандия находились бы только в позиции Sc_{dod} , оказались безуспешными. В данных случаях была обнаружена механическая смесь $YSAG:Yb$ и Al_2O_3 . При этом с учетом данных о фазовом составе и величине параметра решетки было установлено, что предельно стабильным может являться состав, сопоставимый с $C5$, у которого $\sim 85\%$ ионов скандия присутствуют в позиции иттрия и $\sim 15\%$ в позиции алюминия.

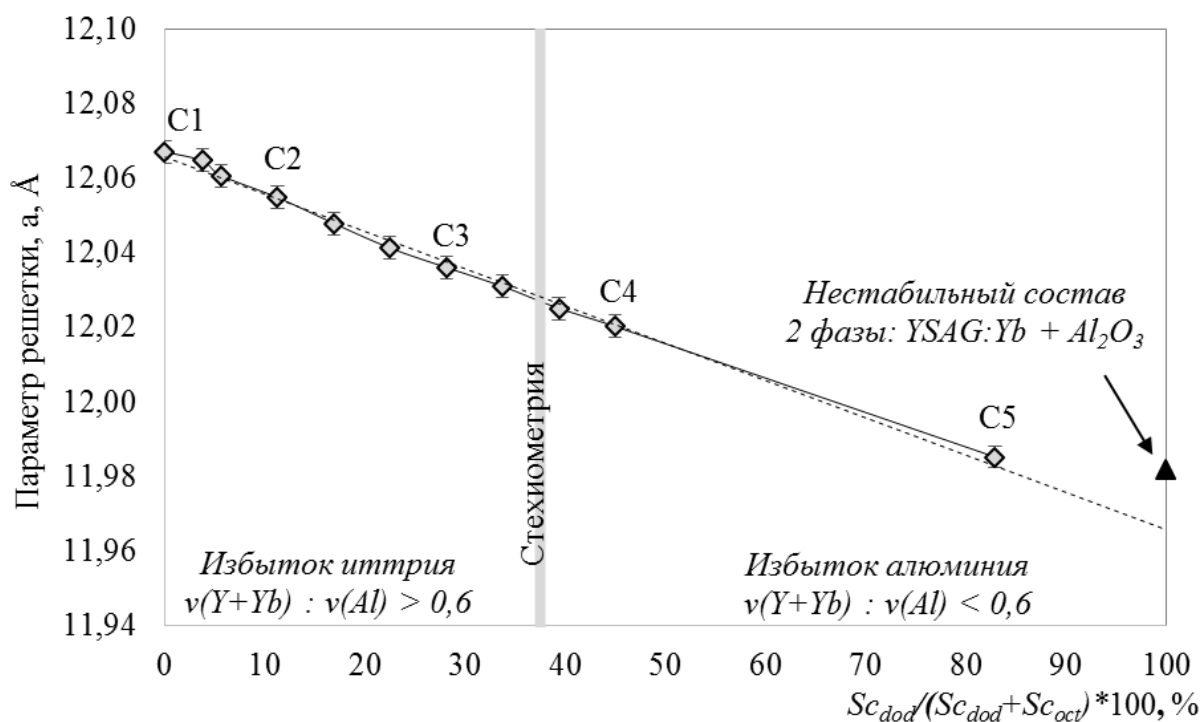


Рисунок 3.11 – Зависимость параметра решетки от доли атомов скандия, внедренных в додекаэдрическую позицию иттрия

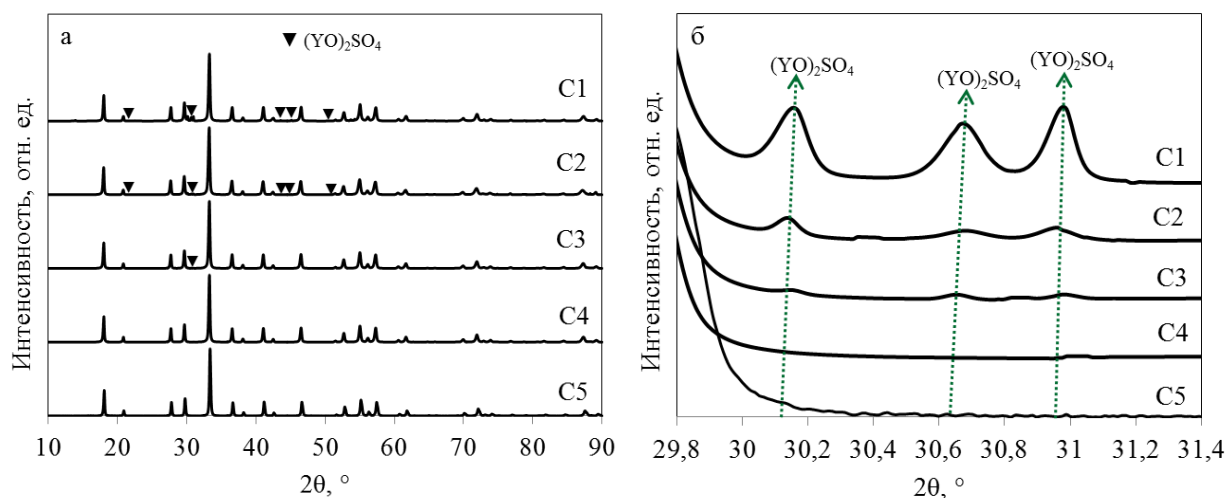
Таким образом, на основании проведенных исследований было установлено, что при температуре синтеза $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ диапазон возможных составов со структурой граната может быть записан следующим образом:

$$[Y_{2,7-x}Yb_{0,3}Sc_x][Al_{2-y}Sc_y][Al_3]O_{12}, \quad (3.1)$$

где x – концентрация скандия в додекаэдрической позиции иттрия,
 y – концентрация скандия в октаэдрической позиции алюминия,
 $x + y = 0,4$; x принимает значения от 0 до 0,34.

В системе $YSAG:Yb$ скандий способен замещать те позиции, которые оказываются вакантными при отклонении состава от стехиометрического. Таким образом, применение данной добавки позволяет нивелировать негативные эффекты, связанные с наличием примесных фаз при несоответствии состава стехиометрическому.

При температуре 1100 °С в образцах, синтезированных заведомо с избытком иттрия, помимо основной фазы граната присутствовало небольшое количество (менее 1 масс.%) оксисульфата иттрия (рис. 3.12). Средний размер кристаллитов при температуре 1100 °С составлял 56 ± 3 нм, в связи с чем установить зависимость параметра решетки от состава не удалось из-за сильного влияния размерного эффекта.



а – дифрактограммы образцов в диапазоне углов 2θ от 10 до 90°;

б – изменение интенсивности рефлекса оксисульфата иттрия

Рисунок 3.12 – Дифрактограммы образцов C1 – C5, полученных при 1100 °С

Однако следует отметить, что даже в образце с максимальным количеством избыточного алюминия при данной температуре не было обнаружено примесной фазы оксида алюминия. Данный факт указывает на то,

что растворимость скандия в додекаэдрической позиции граната при низких температурах выше, следовательно, при температуре 1100 °С состав $Y_{2,3}Yb_{0,3}Sc_{0,4}Al_5O_{12}$ с внедрением всех ионов скандия в додекаэдрическую позицию граната достигим. Однако в связи с тем, что процесс изготовления керамики предполагает проведение спекания при температурах более 1700 °С [24], подобного рода составы практического интереса не представляют.

Необходимо также отметить, что, как видно из рисунка 3.12б, содержание оксисульфата иттрия соотносится с исходным избытком иттрия в составе. Данный факт может быть связан как с тем, что в зависимости от исходного содержания иттрия разное его количество было связано в виде оксисульфата, так и с процессами, происходящими при формировании фазы граната.

Предположительно, имеют место следующие процессы. В образцах, синтезированных с избытком алюминия, скандий изначально занимает свободные додекаэдрические позиции иттрия и не препятствует встраиванию оксида иттрия после разложения оксисульфата. В образцах с избытком иттрия скандий также может частично занимать временно свободные додекаэдрические позиции, в то время как часть иттрия находится в виде оксисульфата. Затем, по мере его разложения иттрий начинает встраиваться в додекаэдрические позиции, а скандий перемещается в октаэдрические позиции с сохранением стехиометрии граната. Поскольку данный процесс требует больших затрат энергии, при одной и той же температуре в образцах с разной стехиометрией присутствует разное количество примесных фаз.

Следует отметить, что в рамках указанного диапазона монофазных составов, иных различий в свойствах керамических порошков выявлено не было. Можно сделать вывод, что положение скандия в решетке граната при малой общей концентрации не влияет на гранулометрический состав, размер частиц, морфологию и величину удельной площади поверхности керамических порошков $YSAG:Yb$.

3.3 Влияние температуры прокаливания на рентгенофазовый состав и морфологию нанопорошков *YSAG:Yb*

Прокаливание прекурсоров граната является важной технологической стадией при получении керамики. В ходе прокаливания протекает множество процессов, включающих в себя разложение оксигидратов и/или гидроксидов прекурсора с последующим формированием фазы граната, десорбцию летучих примесей, рост кристаллитов, увеличение степени агломерации.

В процессе подбора температурного режима синтеза нанопорошков необходимо достижение полноты протекания реакции синтеза и получение малоагломерированных керамических порошков с высокой активностью к спеканию. Для порошков с различными свойствами эта энергия будет различна. В связи с этим, важной задачей является определение оптимальной температуры прокаливания керамического порошка исследуемого состава, синтезированного в соответствии с ранее определенными режимами.

В различных исследованиях [141,175–177] температура прокаливания варьируется в пределах 900 – 1300 °С. В данном эксперименте порошки оксигидратов состава *YSAG:Yb* (10 ат.% *Yb*) были прокалены в диапазоне температур 950 – 1600 °С и исследованы методами РФА, БЭТ и РЭМ (образцы серии *D1 – D7*). Относительная концентрация катионов скандия в оксидной композиции составляла $[Sc^{3+}]/([Sc^{3+}]+[Y^{3+}]+[Yb^{3+}]+[Al^{3+}]) \cdot 100\% = 4,75$ ат.%. Методика синтеза порошков оксигидратов соответствовала процедуре получения образца *B6*, т.е. была основана на способе распыления с применением сульфата аммония на стадиях синтеза, отмывки и дезагрегации. Для сравнения, методом РФА были также исследованы образцы состава *YAG:Yb*, синтезированные аналогичным образом, но без применения сульфата аммония и оксида скандия (образцы серий *E1 – E7*).

Для предварительной оценки температуры фазового перехода порошок оксигидратов исследовали методом синхронного дифференциального термического анализа и термогравиметрии (рис. 3.17).

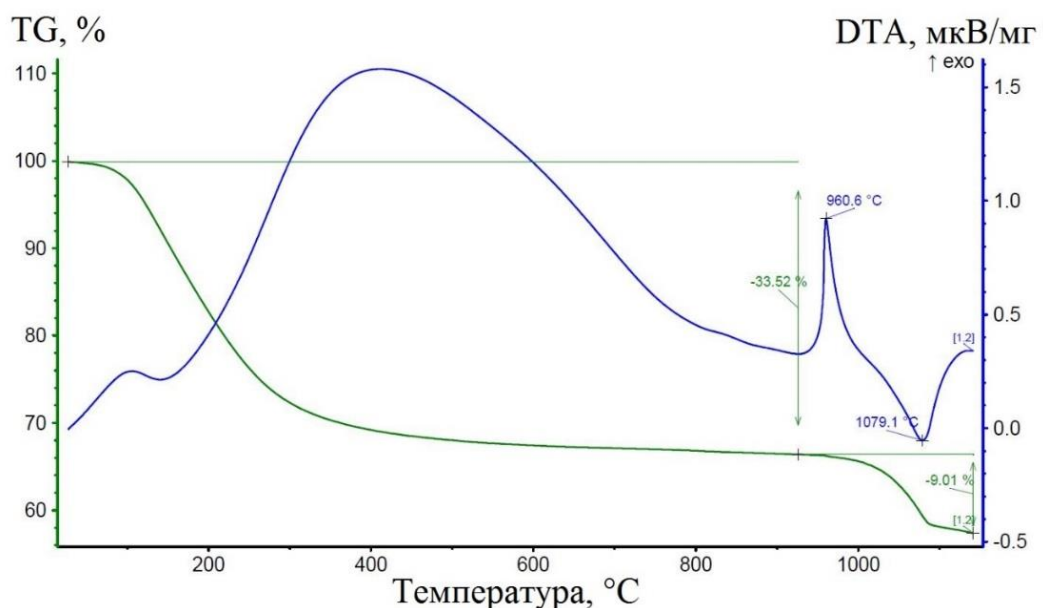


Рисунок 3.13 – Кривые *DTA/TG* порошка оксигидратов серии *D*

Согласно литературным данным [178–181], пик, отвечающий за формирование фазы граната на кривых *DTA* порошков прекурсоров, полученных методами соосаждения, находится в диапазоне 900 – 1000 °C. В исследуемом образце начало пика, отвечающего за фазовый переход граната, приходилось на температуру ~930 °C с максимумом при ~961 °C. Наибольшая потеря массы происходила до ~450 °C, что соответствует процессам дегидратации порошков оксигидратов. Изменение массы в диапазоне 950 – 1150 °C связано с разложением оксисульфата иттрия, присутствие которого объясняется применением на стадии осаждения сульфата аммония в качестве диспергирующего агента.

Дифрактограммы керамических порошков, прокаленных при различных температурах, представлены на рисунке 3.14. Изменение параметра решетки керамических порошков в ходе прокаливания показано на рисунке 3.15.

Как видно из представленных на рисунке 3.14 данных, основная часть фазы граната была сформирована уже при температуре 950 °C. Также при данной температуре наблюдалось присутствие ~5 масс.% оксисульфата иттрия, наличие которого объясняется применением в ходе синтеза сульфата аммония.

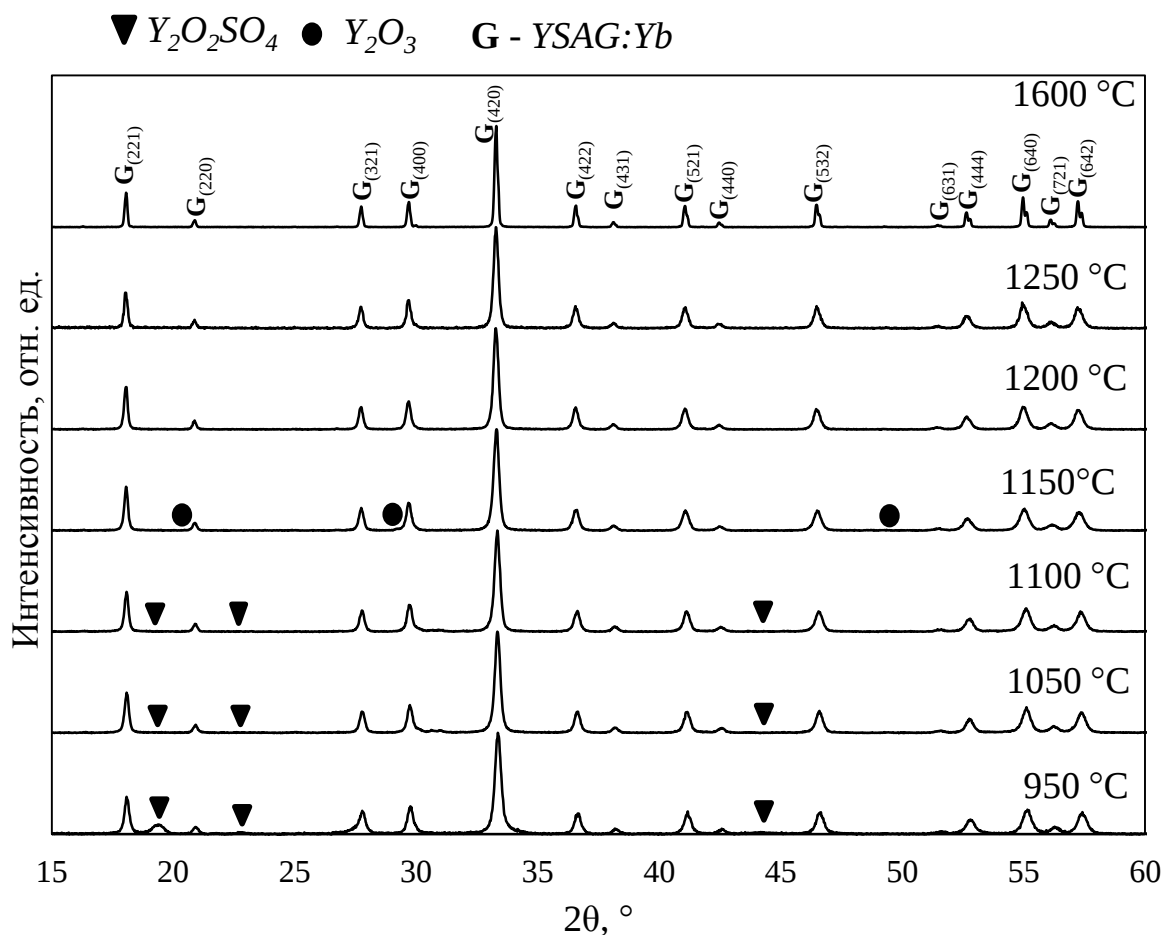


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы керамических порошков YSAG:Yb при различной температуре прокаливания

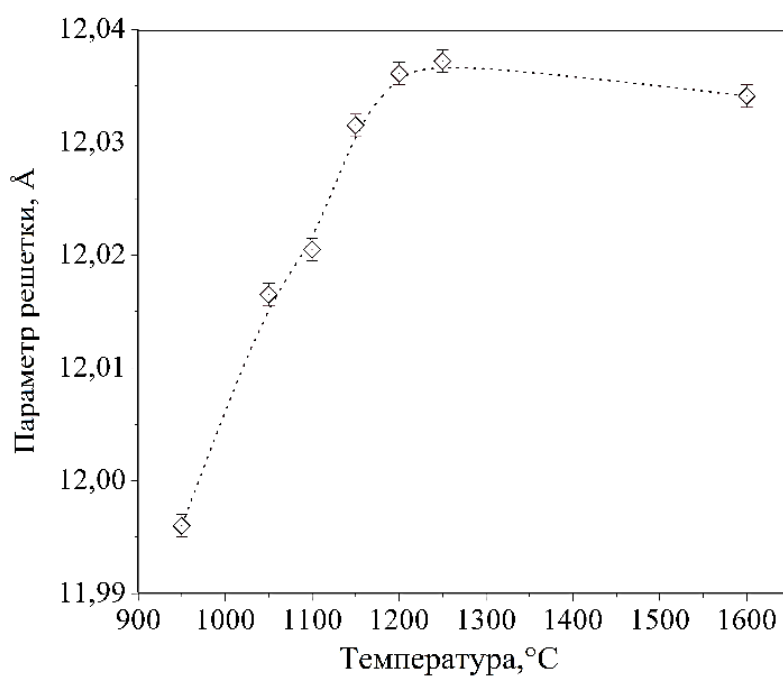


Рисунок 3.15 – Зависимость параметра решетки порошков YSAG:Yb от температуры прокаливания

Присутствие оксисульфата иттрия в количестве ≤ 2 масс.% наблюдалось вплоть до температуры 1100 °С. При температуре 1150 °С было обнаружено присутствие $\leq 0,2$ масс.% оксида иттрия. При более высоких температурах примесных фаз обнаружено не было, что говорит о стехиометричности состава.

Анализ фазового состава и данных о величине параметра кристаллической решетки позволил оценить характер изменений в структуре граната. При синтезе нанопорошка в качестве спекающей добавки был введен оксид скандия, который, как было показано ранее, способен встраиваться как в додекаэдрические позиции иттрия, так и октаэдрические позиции алюминия. В начальный момент времени при температуре 950 °С часть иттрия находилась в виде оксисульфата и его место в решетке граната занимал скандий, о чем свидетельствует заниженное значение параметра решетки (рис. 3.15). Далее по мере увеличения температуры происходило разложение оксисульфата и встраивание иттрия в структуру граната, сопровождающееся миграцией скандия в подрешетку алюминия. При температуре 1200 °С и выше изменения в структуре граната, согласно данным о параметрах решетки, зафиксированы не были. Разница в параметре решетки керамических порошков при 1200 – 1250 °С и 1600 °С объясняется размерным эффектом и не связана с миграцией скандия в подрешетках граната.

В пользу данного предположения свидетельствовали данные об изменении величины параметра решетки керамических порошков, синтезированных без применения скандия и дисперсанта (рис. 3.16). В данном случае наблюдалось только линейное уменьшение величины параметра решетки по мере увеличения температуры синтеза, и, как следствие, роста кристаллитов.

В результате экспериментальных исследований были также установлены также–зависимости удельной площади поверхности, размера агрегатов (d_{BET}), величины ОКР (d_{XRD}) и степени агломерации нанопорошков YSAG:Yb от температуры прокаливания (рис. 3.17).

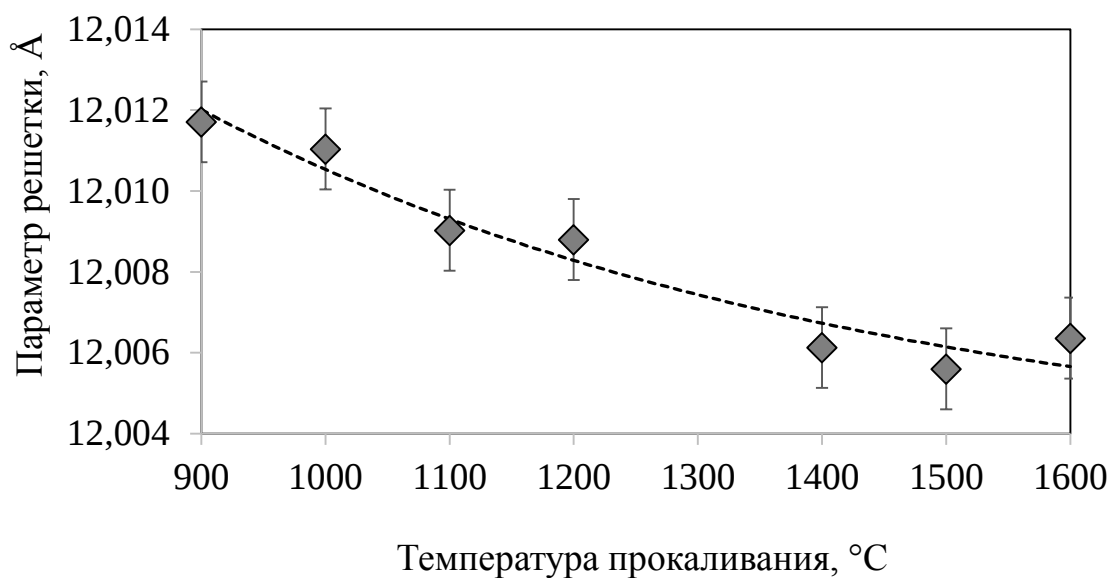


Рисунок 3.16 – Зависимость параметра решетки порошков $YAG:Yb$ от температуры прокаливания

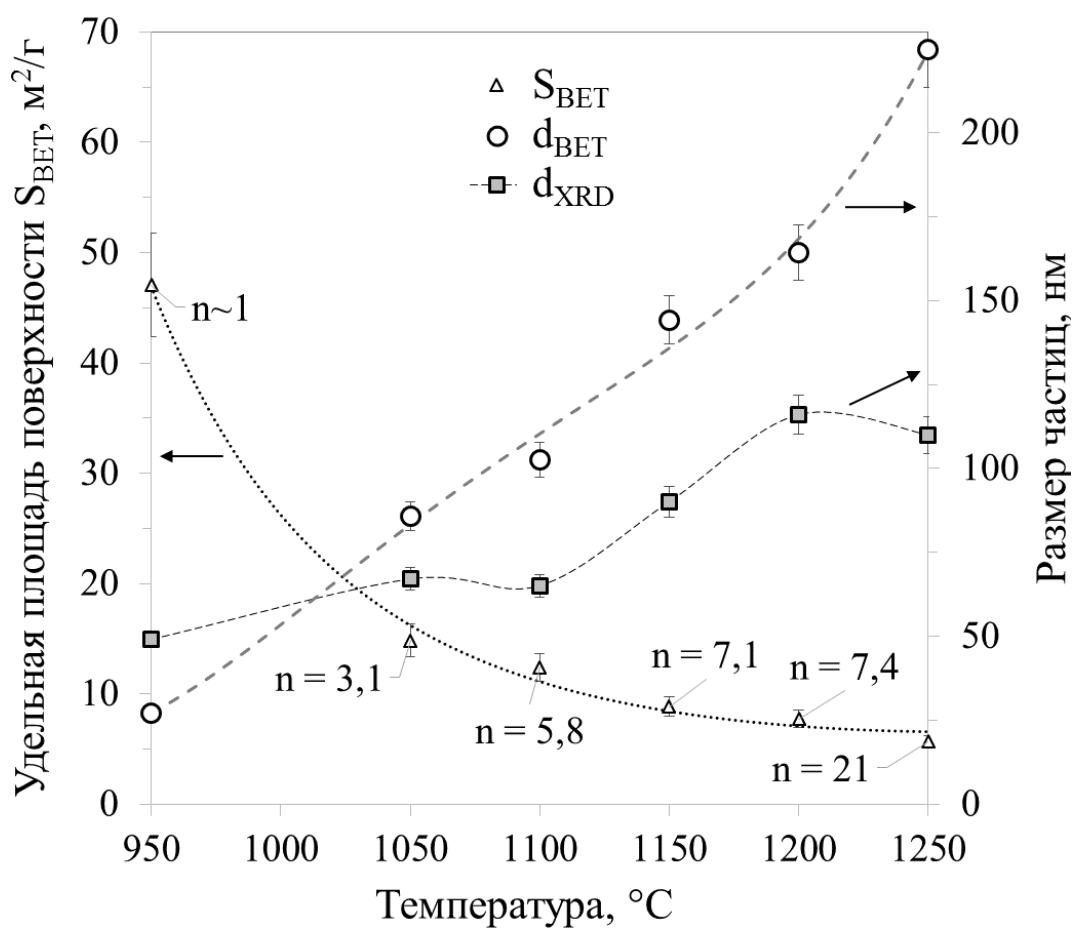


Рисунок 3.17 – Зависимости размера агрегатов (d_{BET}), диаметра кристаллитов (d_{XRD}) и удельной площади поверхности керамических порошков от температуры прокаливания

С увеличением температуры прокаливания происходит линейное увеличение размеров частиц и агрегатов порошка. Данный факт находит отражение в уменьшении величины удельной площади поверхности керамических порошков и увеличении степени агломерации в результате спекания частиц порошка между собой.

Теоретически, нанопорошки $YSAG:Yb$ во всем указанном диапазоне могут быть использованы в качестве материалов для изготовления керамики. Однако из нанопорошков с удельной площадью поверхности, превышающей $15 - 20 \text{ м}^2/\text{г}$, сложно изготовить компакты, удовлетворяющие требованиям по относительной плотности заготовки, и работа с данным типом материала требует более тщательного подбора режимов формования и спекания. Результаты исследования размеров частиц, величины удельной площади поверхности и степени агломерации подтверждаются микрофотографиями РЭМ (рис. 3.18).

Порошки, прокаленные при 950°C , имеют слабо сформированную структуру с размерами частиц $\sim 10 - 20 \text{ нм}$. Присутствуют частицы с игольчатой морфологией, образованные преимущественно оксисульфатом иттрия. При температуре прокаливания 1100°C порошки изменяют свою морфологию, появляются отдельные частицы с размерами порядка 60 нм . При 1250°C размеры частиц возрастают до $80 - 90 \text{ нм}$ и значительно увеличивается степень агломерации: частицы срастаются между собой. При достижении температуры 1600°C происходит еще более сильное укрупнение частиц до размеров $400 - 500 \text{ нм}$ и порошки становятся сильноагломерированными.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее предпочтительными температурами прокаливания являются температуры $1100 - 1200^\circ\text{C}$. Следует отметить, что поскольку в рамках технологического процесса изготовления оптической керамики компакты подвергаются предварительному обжигу при температурах порядка 1300°C , присутствие сульфатных примесей в керамическом порошке не является критичным для получения изделий оптической керамики.

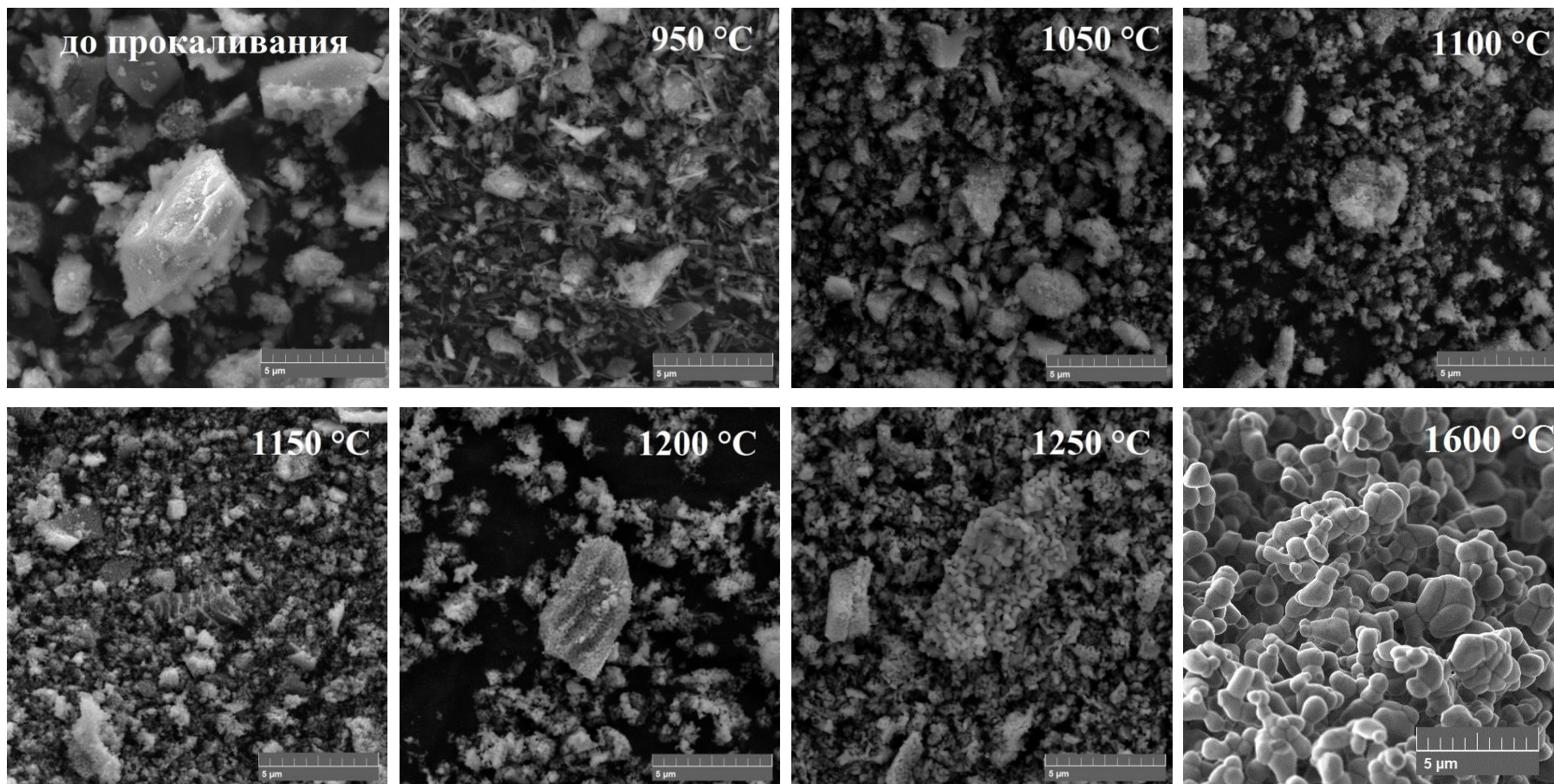


Рисунок 3.18 – Микрофотографии РЭМ порошка оксигидратов и керамических порошков, полученных при прокаливании оксигидратов при различной температуре

3.4 Выбор способа синтеза керамических порошков и изготовление образцов оптической керамики

Керамические порошки были получены из порошков оксигидратов, синтезированных двумя способами.

Способ 1 («капельный», п.2.2.2, шифр *DW*) был основан на покапельном вливании разбавленного раствора солей в раствор осадитель со скоростью ~ 10 мл/мин.

Способ 2 («распыление», п.2.2.2, шифр *SR*) представлял собой распыление горячего концентрированного раствора солей в охлажденный концентрированный раствор осадителя со скоростью ~ 300 мл/мин. Режимы дезагрегации и прокаливания порошков оксигидратов, а также режимы дезагрегации керамических порошков совпадали.

Как показано на рисунке 3.19, на дифрактограммах керамических порошков *YSAG:Yb*, полученных разными способами после прокаливания при температуре $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, отсутствовали примесные фазы, положение максимумов рефлексов соответствовало структуре граната.

Кроме того, для исследуемых образцов, полученных двумя различными способами, положение максимумов основных рентгеновских рефлексов и соотношение их интенсивностей было практически идентично.

Параметры решетки в пределах доверительного интервала ($\pm 0,006\text{ \AA}$) совпадали между собой (способ 1 – $12,031\text{ \AA}$; способ 2 – $12,030\text{ \AA}$) и с расчетными значениями для исследуемого состава ($a_S = 12,033\text{ \AA}$; $a_V = 12,035\text{ \AA}$; $a_{SV} = 12,034\text{ \AA}$). Данный факт свидетельствует о том, что состав полученных образцов соответствовал планируемому. Таким образом, оба способа позволяют получать монофазные керамические порошки заданного состава.

На рисунке 3.20 представлены данные о гранулометрическом составе исследуемых керамических порошков после дезагрегации.

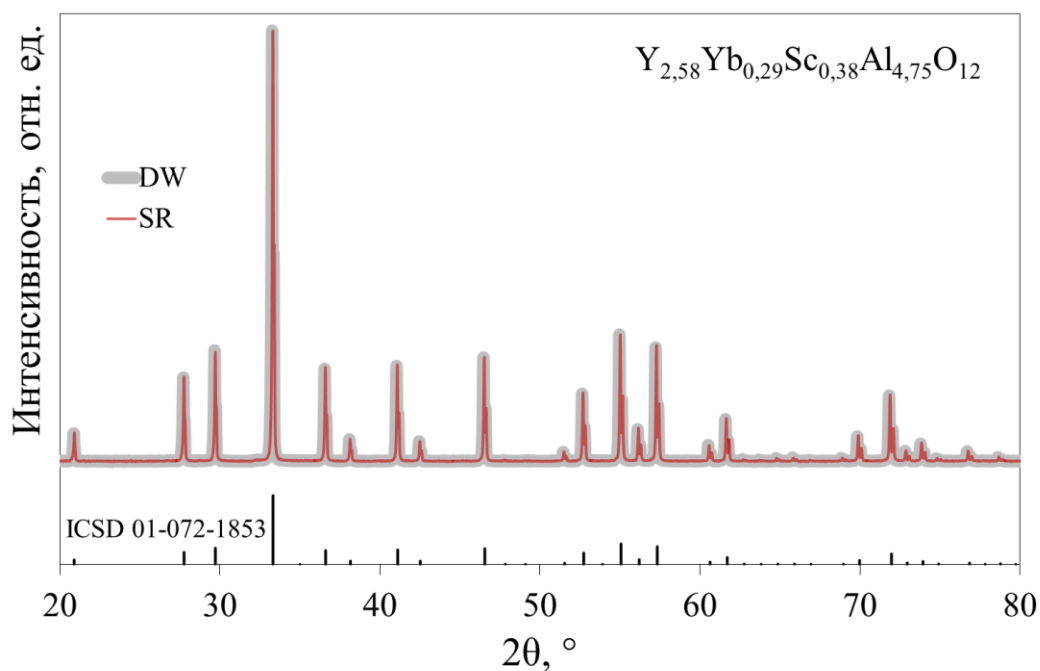


Рисунок 3.19 – Диффрактограммы керамических порошков, синтезированных двумя способами и прокаленных при температуре 1600 °С, и штрих-диффрактограмма для YAG (карточка ICSD 01-072-1853)

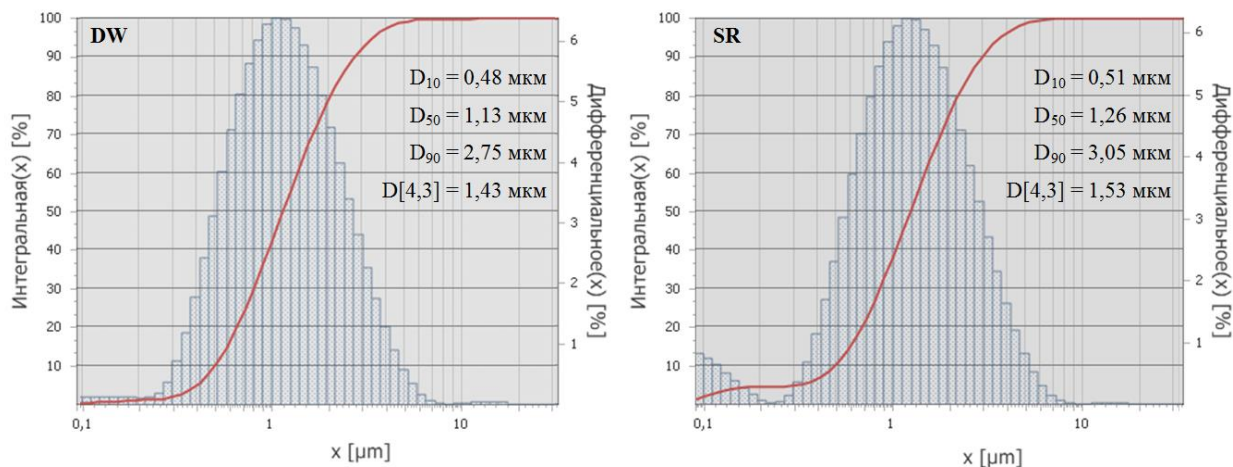


Рисунок 3.20 – Гранулометрический состав нанопорошков YAG:Yb, полученных двумя способами

Как можно видеть, распределение основной доли частиц по размерам в обоих случаях было близко к монодисперсному. При этом для порошков SR наблюдалось наличие второй моды, относящейся к частицам диаметром менее

200 нм, т.е. индивидуальных кристаллитов или агрегатов, состоящих из 2 – 4 кристаллитов. Доля данной фракции составляла ~5%.

В целом, максимальный размер агрегатов в обоих случаях не превышал 10 мкм. При этом следует отметить, что сравнение данных о средневзвешенном диаметре частиц $D[4,3]$ и диаметрах D_{10} , D_{50} , D_{90} показало, что данные величины были немного выше (разница превышает величину погрешности измерения, составляющую $\pm 3\%$) при синтезе способом распыления (SR), что может быть связано с большей степенью агломерации нанопорошков.

Результаты лазерного дифракционного анализа подтверждались микрофотографиями РЭМ, представленными на рисунке 3.21. При одинаковом размере кристаллитов ($d_{XRD} = 57 - 58$ нм) керамические порошки серии DW визуально характеризовались более рыхлой структурой агрегатов и их меньшим размером, крупные спеки отсутствовали. Кроме того, удельная площадь поверхности S_{BET} образцов DW была выше, а расчетная величина степени агломерации n ниже.

Однако в целом, разница в гранулометрическом составе и морфологии исследуемых керамических порошков была несущественной. С использованием обоих способов синтеза были получены малоагломерированные нанопорошки YSAG:Yb, удовлетворяющие требованиям к порошкам для создания оптической керамики.

Тем не менее, величина светопропускания образцов керамики, изготовленных из керамических порошков DW, была недостаточно высокой и в большинстве случаев в видимом и ближнем ИК-диапазоне не превышала 77 % (рис. 3.22). Это объясняется наличием в материале центров рассеяния, связанных с остаточной нано- и микропористостью керамических образцов [182,183].

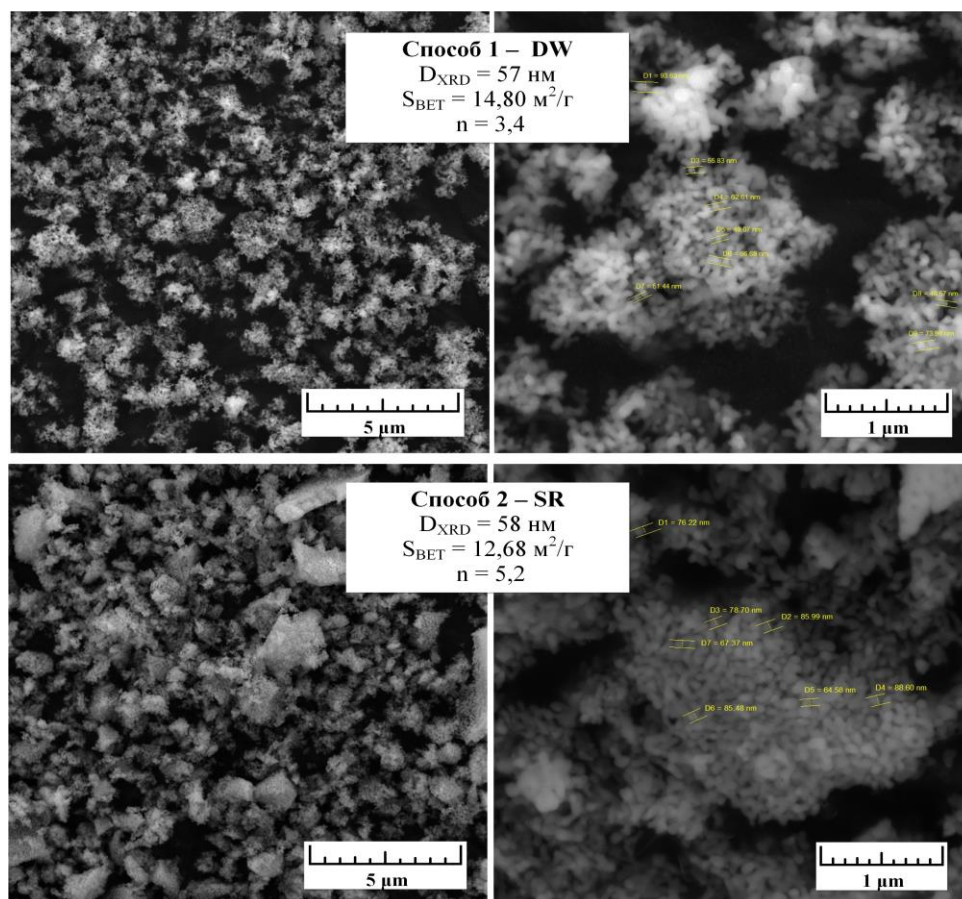


Рисунок 3.21 – Микрофотографии РЭМ керамических порошков *DW* и *SR*

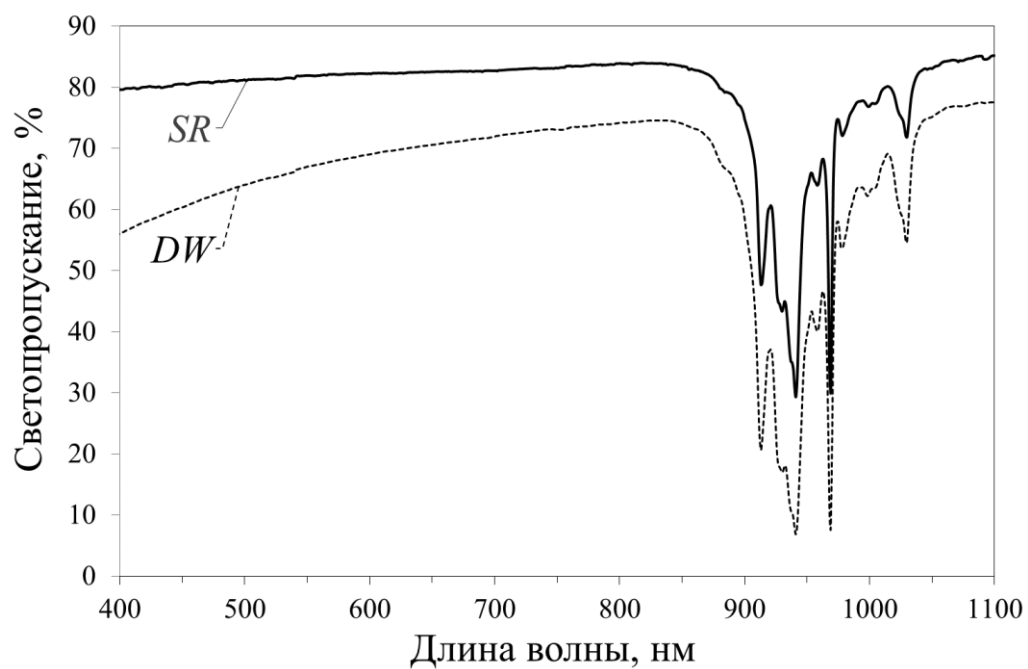


Рисунок 3.22 – Спектры светопропускания образцов керамики *YAG:Yb*, изготовленной из порошков, синтезированных способами *DW* и *SR*

В то же время, образцы оптической керамики, изготовленные из керамических порошков *SR* с использованием таких же режимов компактирования и вакуумного спекания, показывали величину светопропускания в видимом и ближнем ИК-диапазоне 80 – 83 % при толщине образца около 1 мм (рис. 3.22). Исследование поверхности образцов оптической керамики *SR* после термического травления методами РЭМ (рис 3.23) и *EDX* (рис. 3.24) также свидетельствует о высоком качестве полученных на основе способа *SR* образцов.

Как видно из рисунка 3.23, на поверхности керамики отсутствуют включения и поры, размер зерен не превышает 15 мкм. Керамический материал характеризуется высокой степенью однородности, легирующая примесь распределена равномерно, отсутствует сегрегация по границам зерен (рис. 3.24).



Рисунок 3.23 – Внешний вид образцов оптической керамики (способ *SR*) и микрофотография поверхности керамики после термического травления

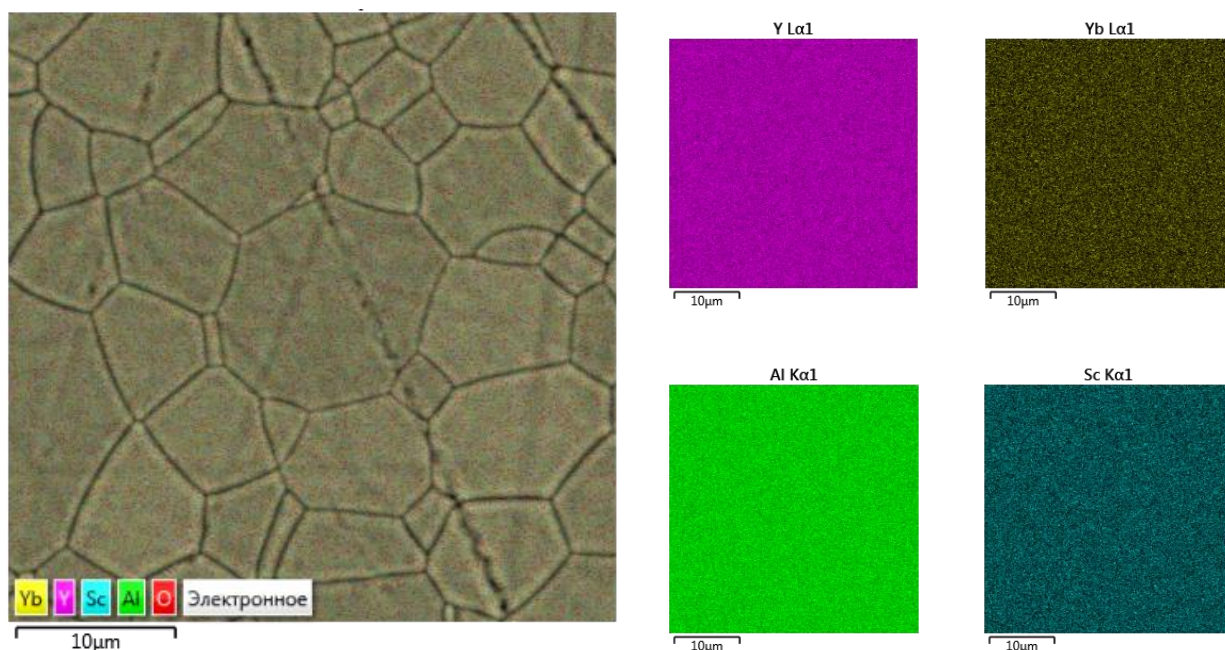


Рисунок 3.24 – Многослойная карта поверхности образца керамики после термического травления

Таким образом, несмотря на идентичный состав и сопоставимые характеристики керамических порошков, спекаемость изготовленных из них заготовок оказалось различной. Вероятнее всего, используемые в рамках данной работы режимы компактирования и вакуумного спекания оказались неоптимальными для образцов типа *DW* и данный вопрос требует дальнейшей проработки, выходящей за рамки текущего исследования.

Следует отметить, оба способа оказались применимы для получения монофазных малоагломерированных нанопорошков заданного состава. При этом капельный способ синтеза (*DW*) позволяет синтезировать небольшие партии керамического порошка (< 10 г) при сохранении высокой степени химической однородности материала и малых технологических потерях на стадии осаждения. Однако процесс осаждения достаточно длительный, увеличение производительности влечет за собой увеличение количества вспомогательного оборудования, в частности применения магнитных мешалок и

перистальтических насосов. Кроме того, осадок после синтеза, как правило, сильно обводнен и его разделение требует применения специального оборудования, например, центрифуги. Высушенный осадок требует измельчения в ступке, что значительно увеличивает длительность процесса синтеза.

Способ распыления позволяет значительно ускорить процесс синтеза. Данный способ имеет свои преимущества по сравнению с капельным способом и применением разбавленных растворов с точки зрения значительно увеличенной скорости осаждения (~ 10 мл/мин – капельный способ; ~ 300 мл/мин – распыление), простоты реализации и хороших технологических характеристик полученного осадка. Получаемый осадок порошков оксигидратов легко фильтруется в отличие от обводненных осадков и/или гелеобразных осадков, получаемых при использовании капельного способа синтеза. Однако изготовление малых партий порошка путем распыления нецелесообразно, поскольку за счет применения сильноконцентрированного раствора возрастают потери раствора из-за его частичной кристаллизации на стенках распылителя и лабораторной посуды. Для партий с расчетной массой керамического порошка ≥ 20 г технологические потери сопоставимы с таковыми для капельного способа синтеза.

Таким образом, при проведении дальнейших исследований руководствовались следующей логикой:

- в случае, если необходимая масса керамического порошка не превышала 20 г и из синтезируемого материала не планировалось изготовление образцов оптической керамики, синтез вели способом 1 (*DW*);

- в случае, если расчетная масса керамического порошка превышала 20 г и предполагалось изготовление образцов оптической керамики из синтезируемого материала, процесс вели способом 2 (*SR*).

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. По результатам исследования образцов, синтезированных с применением сульфата аммония в концентрации от 0 до 0,15 моль/л, было определено, что при синтезе оксигидратов из хлоридов использование сульфата аммония позволяет не только управлять величиной удельной площади поверхности в диапазоне 1,5 – 15 м²/г, но также способствует снижению содержания примесей хлора в порошках оксигидратов и керамических порошках.

2. Обнаружено, что применение сульфата аммония в способе распыления целесообразно не только на стадии синтеза, но и на стадии дезагрегации, поскольку в процессе измельчения процесс насыщения сульфат-ионами поверхности частиц, образующих внутреннюю структуру агрегатов, происходит более эффективно. Также при этом происходит удаление сильноадсорбированных примесей хлора с внутренней поверхности агрегатов.

3. На основе анализа фазового состава и параметров решетки нанопорошков на основе оксидов иттрия, иттербия и алюминия с различным отклонением от стехиометрии граната, синтезированных с применением оксида скандия, установлена возможность сохранения стехиометрии граната за счет способности скандия занимать те положения кристаллической решетки, которые становятся доступны для него при отклонении состава от стехиометрического.

4. Установлено, что для составов $YSAG:Yb$, синтезированных с применением сульфата аммония, в диапазоне температур 950 – 1200 °С происходят структурные изменения, связанные с процессами разложения оксисульфата иттрия и миграцией скандия из додекаэдрической в октаэдрическую позицию граната. При более высоких температурах изменения в фазовом составе образцов с небольшой концентрацией скандия зафиксировано не было, что говорит о стабильности подобных составов. Получены зависимости размеров частиц, удельной площади поверхности и степени агломерации

керамических порошков от температуры синтеза. С учетом полученных результатов установлено, что оптимальные температуры прокаливания порошков оксигидратов при сохранении выбранного времени выдержки и скорости нагрева лежат в диапазоне 1100 – 1200 °С.

5. Разработана методика синтеза, позволяющая получать нанопорошки $YSAG:Yb$, характеризующиеся высокой химической и фазовой однородностью, малоагломерированные, обладающие развитой поверхностью, активные к спеканию. Из полученных в соответствии с данной методикой керамических порошков изготовлены образцы оптической керамики со светопропусканием в видимом и ближнем ИК-диапазоне более 80 % без учета полос поглощения иттербия.

ГЛАВА 4. Определение пределов растворимости скандия в додекаэдрических и октаэдрических позициях *YSAG* и *YbSAG*

Как следует из обзора литературных источников, представленного в главе 1, систематического исследования твердых растворов со структурой граната на основе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 ранее не проводилось. Основной целью экспериментальных исследований, представленных в данной главе, являлась оценка пределов растворимости Sc^{3+} в додекаэдрической и октаэдрической позициях граната в диапазоне температур синтеза 1100 – 1700 °С. Данные исследования необходимы для оценки области существования монофазных твердых растворов; для понимания тенденций изменения растворимости скандия во взаимосвязи с температурой, и для прогнозирования составов оптической керамики, стабильных при стандартных температурах вакуумного спекания.

В разделе 4.1 приведено описание разработанной методики определения пределов растворимости скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях *YbSAG* и *YSAG*. Процедура определения пределов растворимости скандия в *YbSAG* и *YSAG* подробно рассмотрена в разделе 4.2. В разделе 4.3 приведены данные о морфологии и размерах частиц керамических порошков гранатов *YbSAG* и *YSAG* с близкой к максимальной концентрации скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях.

4.1 Методика определения растворимости скандия в решетке граната

4.1.1 Обоснование выбора формулы для расчёта параметра кристаллической решетки

В рамках данной работы для теоретической оценки параметров кристаллической решетки граната были использованы формулы (4.1) – (4.3). Уравнение 4.3 представляет собой усредненное значение эмпирических формул Строка (a_S) [15] и Воробьева (a_V) [16]:

$$a_S = 7,029540 + 3,312770r_A + 2,493980r_B + 3,341240r_C - 0,877580r_{ArB} - 1,387770r_{ArC} \quad (4.1)$$

$$a_V = 10,092217 + 0,841118r_A + 0,734598r_B - 2,507813r_C + 3,133970r_{ArC} + 1,946901r_{BrC} \quad (4.2)$$

$$a_{SV} = (a_S + a_V)/2 \quad (4.3)$$

где r_A , r_B и r_C – ионные радиусы по Шеннону для атомов в позициях A , B и C соответственно, a_S – эмпирическая формула Строка; a_V – эмпирическая формула Воробьева; a_{SV} – усредненное значение формул (2.6) и (2.7) [184].

Как показано в таблице 4.1 параметр кристаллической решетки может существенно изменяться при отклонении фактического состава твердого раствора от стехиометрического [185]. Данный факт обусловлен присутствием вакансионных и антиструктурных дефектов Y_{Al} (Yb_{Al}) и Al_Y (Al_{Yb}), характерных для материалов со структурой граната [186–188].

Кроме того, разница между параметрами решетки материалов с одинаковым заданным составом может быть обусловлена совокупным вкладом инструментальной погрешности прибора и дисперсии керамического порошка по составу.

В целом, максимальная величина отклонения между параметрами решетки материалов с одинаковой исходной стехиометрией не превышала 0,005 Å. В то же время, разница между значениями параметров решетки образцов, соответствующих стехиометрии и синтезированных заведомо с избытком одного из компонентов, могла достигать 0,009 Å. Однако, следует отметить, что поскольку исследуемые составы с отклонением от стехиометрии сформировали механические смеси, состоящие из граната и примесных фаз, наблюдаемое отклонение вероятнее всего соответствует предельному.

Таблица 4.1 – Состав и параметр решетки экспериментальных образцов

Состав граната без учета собственных дефектов	Известные значения параметра решетки, a_{ref} , Å	Расчетные значения параметра решетки по формулам (4.1) – (4.3)			Шифр образца	Исходная стехиометрия	Фаза №1 (гранат) a , Å	Фаза № 2
		a_s , Å	a_v , Å	a_{sv} , Å				
[Yb ₃][Al ₂][Al ₃]O ₁₂	11,938 [30] 11,939 [189]	11,934	11,946	11,940	F ₁	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂	11,935	–
					F ₂	Yb _{3,05} Al ₅ O ₁₂	11,944	Yb ₂ O ₃
					F ₃	Yb ₃ Al _{5,05} O ₁₂	11,929	Al ₂ O ₃
[Y ₃][Al ₂][Al ₃]O ₁₂	12,008 [189,190] 12,011 [143]	12,013	12,016	12,014	F ₄	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	12,011	–
					F ₅	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	12,009	–
					F ₆	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	12,008	–
					F ₇	Y _{3,05} Al ₅ O ₁₂	12,014	YAlO ₃
					F ₈	Y ₃ Al _{5,05} O ₁₂	12,007	Al ₂ O ₃
					F ₉	Y ₃ Al _{5,05} O ₁₂	12,006	Al ₂ O ₃
[Y _{2,7} Yb _{0,3}][Al ₂][Al ₃]O ₁₂	12,001 [30] 12,004 [143]	12,005	12,009	12,007	F ₁₀	Y _{2,7} Yb _{0,3} Al ₅ O ₁₂	12,006	–
					F ₁₁	Y _{2,7} Yb _{0,3} Al ₅ O ₁₂	12,004	–
					F ₁₂	Y _{2,7} Yb _{0,3} Al ₅ O ₁₂	12,005	–
					F ₁₃	Y _{2,7} Yb _{0,3} Al ₅ O ₁₂	12,002	–

Разница между экспериментально определенными параметрами кристаллической решетки стехиометричных гранатов (a) и данными, представленными в литературных источниках (a_{ref}), составляла не более 0,005 Å.

В работе [16] было доказано, что формула Воробьева (4.2) показывает лучшее согласие между теорией и экспериментом для всего многообразия соединений со структурой граната по сравнению с формулой Строка (4.1). В рамках данной главы были изучены оксидные композиции, ограниченные составами: «Sc₃Al₅O₁₂» – Y₃Sc₂Al₃O₁₂ – Y₃Al₅O₁₂ и «Sc₃Al₅O₁₂» – Yb₃Sc₂Al₃O₁₂ –

$Yb_3Al_5O_{12}$. Более детальный анализ данных, представленных в [16], показал, что для указанного диапазона составов, выраженного в виде соотношений средних ионных радиусов r^{IV}/r^{VIII} и r^{VI} , ожидается, что формула (4.1) чаще будет давать заниженные, а уравнение (4.2) завышенные значения параметра решетки относительно экспериментальных. В целом, данный эффект частично проявился для составов, представленных в таблице 4.1. Наилучшее согласие между теорией и экспериментом наблюдалось для усредненных значений (a_{sv}), рассчитанных при помощи формулы (4.3). Максимальная величина отклонения величин a_{sv} от a и a_{ref} для исследуемых монофазных составов не превышала 0,006 Å.

Таким образом, на основании анализа литературных и экспериментальных данных для оценки значений параметров кристаллических решеток твердых растворов на основе YSAG и YbSAG было принято решение использовать формулу (4.3). Величина погрешности в рамках эксперимента была задана как $\pm 0,006$ Å, что соответствует 2 ат.% в каждой из подрешеток граната.

С учетом максимальной величины отклонения исследуемые составы оксидных композиций в системе YSAG:Yb в общем виде могут быть записаны следующим образом (4.4):



где $x + y + z = 3$; $m + n = 2$.

Для удобства в дальнейшем при записи составов величина погрешности была опущена.

4.1.2 Алгоритм проведения оценки пределов растворимости скандия в кристаллической решетке YSAG:Yb

Методика проведения оценки включала в себя ряд последовательных стадий, представленных на рисунке 4.1.

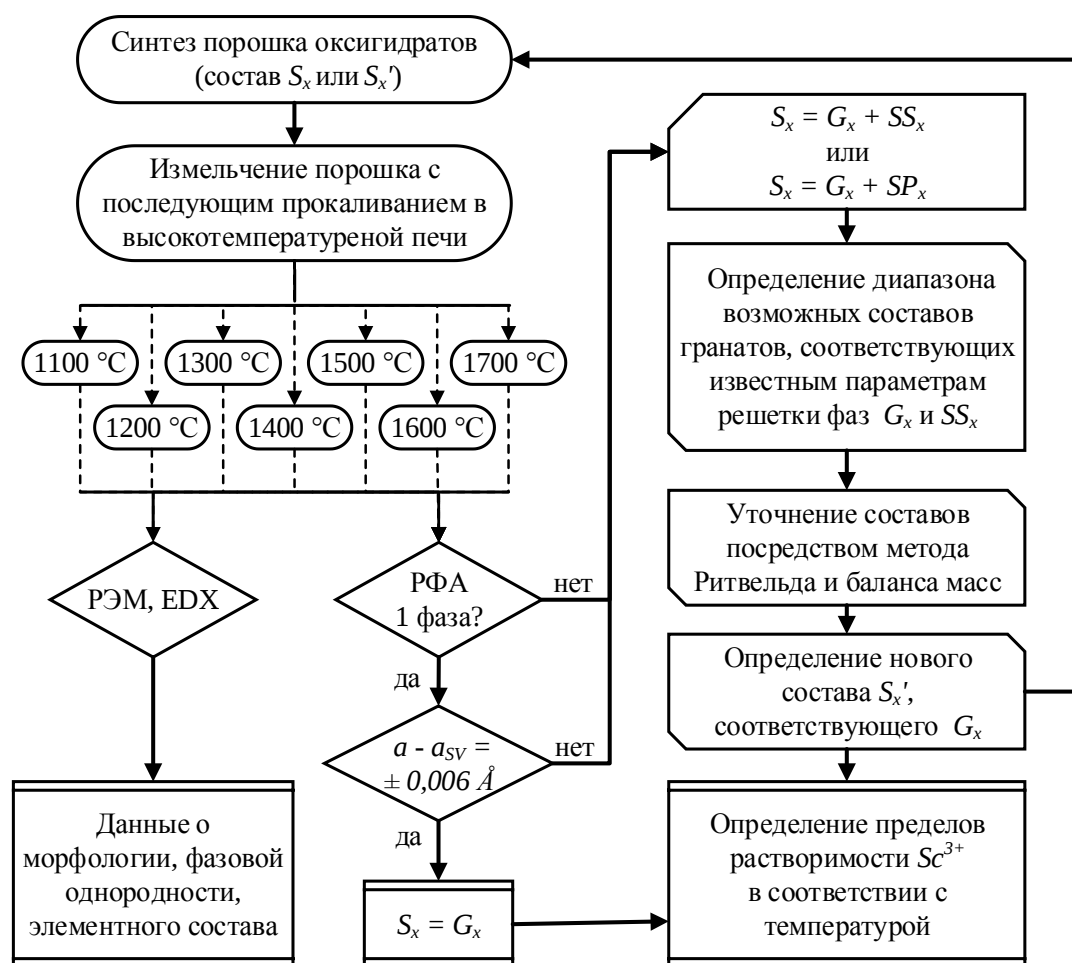


Рисунок 4.1 – Алгоритм оценки пределов растворимости скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях YAG и YbAG

На начальном этапе были синтезированы порошки оксигидратов с заданным катионным составом (S_x), которые затем измельчали и прокаливали в диапазоне температур 1100 – 1700 °C. Путем исследования образцов методами РЭМ и EDX были получены данные об их морфологии, фазовой однородности и элементном составе, которые выступали в качестве источников вспомогательной информации при проведении оценки. В частности, исследование поверхности методом РЭМ в режиме «фазового контраста» позволяло уточнять состав примесных фаз.

В качестве основного метода оценки был использован метод рентгенофазового анализа. В случае, если примесные фазы отсутствовали и

параметр решетки совпадал с расчетным в пределах погрешности, то состав считался монофазным и соответствующим изначально заданному ($S_x = G_x$).

В случае, если в составе были обнаружены примесные фазы, и/или экспериментально определенный параметр решетки отличался от расчетного на величину более $0,006 \text{ \AA}$, то состав граната принимался отличным от изначально заданного состава оксидной композиции ($G_x \neq S_x$). Путем решения обратной задачи для системы уравнений (4.1) – (4.3) определялся диапазон возможных составов, соответствующих известному параметру решетки. Затем состав уточнялся посредством метода Ритвельда и баланса масс. По результатам проведенной оценки определялся фактический состав граната $G_x = S'_x$.

Для проверки синтезировали образец нового состава S'_x и оценивали его фазовый состав и величину параметра решетки при выбранной температуре. При отсутствии примесных фаз и совпадения параметров решетки данный состав фазы граната принимался соответствующим заданному.

4.2 Оценка пределов растворимости скандия в решетке граната

В рамках экспериментальных исследований были синтезированы порошки оксигидратов заданного катионного состава в соответствии со способом синтеза 1. Керамические порошки для оценки пределов растворимости скандия были получены при прокаливании дезагрегированных порошков оксигидратов при температурах 1100°C , 1200°C , 1300°C ; 1400°C ; 1500°C ; 1600°C и 1700°C в течение 2 часов, скорость нагрева составляла 200°C/час . Затем полученные керамические порошки анализировались методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Основные исследуемые составы для систем $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, а также результаты проведенной оценки пределов растворимости скандия в YbSAG и YSAG, представлены в таблицах 4.2 и 4.3 соответственно.

Таблица 4.2 – Стехиометрия и фазовый состав основных исследуемых образцов, принадлежащих системе Yb_2O_3 – Sc_2O_3 – Al_2O_3

Шифр состава	Заданный состав	Т, °С	Фаза №1	Установленный состав фазы граната $[A_3][B_2][Al_3]O_{12}$	Параметр решетки, Å				Фаза №2	Параметр решетки, Å
					$a \pm 0,006$, Å	a_s , Å	a_v , Å	a_{sv} , Å		
S_1	$Yb_{0,3}Sc_{2,7}Al_5O_{12}$	1700	$G_{1-1,7}$	$[Yb_{1,03}Sc_{1,97}][Sc_{0,10}Al_{1,90}]Al_3O_{12}$	11,792	11,778	11,806	11,792	$SP_{1-1,7}$	X
		1600	$G_{1-1,6}$	$[Yb_{1,00}Sc_{2,00}][Sc_{0,10}Al_{1,90}]Al_3O_{12}$	11,783	11,776	11,803	11,789	$SP_{1-1,6}$	X
		1500	$G_{1-1,5}$	$[Yb_{0,41}Sc_{2,59}][Sc_{0,05}Al_{1,95}]Al_3O_{12}$	11,732	11,715	11,749	11,732	$SP_{1-1,5}$	X
		1300	$G_{1-1,3}$	$[Yb_{0,32}Sc_{2,68}][Sc_{0,02}Al_{1,98}]Al_3O_{12}$	11,718	11,700	11,735	11,718	$SP_{1-1,3}$	X
		1100	$G_{1-1,1}$	Предфаза $YbSAG$	X	X	X	X	$SP_{1-1,1}$	X
S_1'	$Yb_1Sc_{2,1}Al_{4,9}O_{12}$	1700	$G_{1-1,7}'$	$[Yb_1Sc_2][Sc_{0,1}Al_{1,9}]Al_3O_{12}$	11,784	11,776	11,803	11,789	–	–
		1600	$G_{1-1,6}'$	$[Yb_1Sc_2][Sc_{0,1}Al_{1,9}]Al_3O_{12}$	11,784	11,776	11,803	11,789	–	–
		1500	$G_{1-1,5}'$	$[Yb_1Sc_2][Sc_{0,1}Al_{1,9}]Al_3O_{12}$	11,786	11,776	11,803	11,789	–	–
		1400	$G_{1-1,4}'$	$[Yb_1Sc_2][Sc_{0,1}Al_{1,9}]Al_3O_{12}$	11,786	11,776	11,803	11,789	–	–
		1300	$G_{1-1,3}'$	$[Yb_1Sc_2][Sc_{0,1}Al_{1,9}]Al_3O_{12}$	11,785	11,776	11,803	11,789	–	–
		1200	$G_{1-1,2}'$	$[Yb_1Sc_2][Sc_{0,1}Al_{1,9}]Al_3O_{12}$	11,785	11,776	11,803	11,789	–	–
		1100	$G_{1-1,1}'$	$[Yb_1Sc_2][Sc_{0,1}Al_{1,9}]Al_3O_{12}$	11,787	11,776	11,803	11,789	–	–
S_3	$Yb_3Sc_2Al_3O_{12}$	1700	$G_{3-1,7}$	$[Yb_{2,92}Sc_{0,08}][Sc_{1,33}Al_{0,67}][Al_3]O_{12}$	12,152	12,155	12,148	12,152	$SS_{3-1,7}$	10,092
		1600	$G_{3-1,6}$	$[Yb_{2,93}Sc_{0,07}][Sc_{1,35}Al_{0,65}][Al_3]O_{12}$	12,159	12,160	12,152	12,156	$SS_{3-1,6}$	10,086
		1500	$G_{3-1,5}$	$[Yb_{2,97}Sc_{0,03}][Sc_{1,42}Al_{0,58}][Al_3]O_{12}$	12,170	12,175	12,166	12,171	$SS_{3-1,5}$	10,080
		1400	$G_{3-1,4}$	$[Yb_{2,97}Sc_{0,03}][Sc_{1,48}Al_{0,52}][Al_3]O_{12}$	12,180	12,185	12,176	12,180	$SS_{3-1,4}$	10,073
		1300	$G_{3-1,3}$	$[Yb_{2,97}Sc_{0,03}][Sc_{1,54}Al_{0,46}][Al_3]O_{12}$	12,190	12,195	12,185	12,190	$SS_{3-1,3}$	10,076
		1200	$G_{3-1,2}$	$[Yb_{2,99}Sc_{0,01}][Sc_{1,58}Al_{0,42}][Al_3]O_{12}$	12,198	12,204	12,193	12,198	$SS_{3-1,2}$	10,077
		1100	$G_{3-1,1}$	$[Yb_3][Sc_{1,59}Al_{0,41}][Al_3]O_{12}$	12,201	12,207	12,196	12,201	$SS_{3-1,1}$	10,074
S_3'	$Yb_3Sc_{1,31}Al_{3,69}O_{12}$	1700	$G_{3-1,7}'$	$[Yb_{2,99}Sc_{0,01}][Sc_{1,30}Al_{0,70}][Al_3]O_{12}$	12,146	12,156	12,149	12,152	–	–
		1600	$G_{3-1,6}'$	$[Yb_{2,99}Sc_{0,01}][Sc_{1,30}Al_{0,70}][Al_3]O_{12}$	12,145	12,156	12,149	12,152	–	–
		1500	$G_{3-1,5}'$	$[Yb_{2,99}Sc_{0,01}][Sc_{1,30}Al_{0,70}][Al_3]O_{12}$	12,144	12,156	12,149	12,152	–	–
		1400	$G_{3-1,4}'$	$[Yb_{2,99}Sc_{0,01}][Sc_{1,30}Al_{0,70}][Al_3]O_{12}$	12,149	12,156	12,149	12,152	–	–
		1300	$G_{3-1,3}'$	$[Yb_{2,99}Sc_{0,01}][Sc_{1,30}Al_{0,70}][Al_3]O_{12}$	12,152	12,156	12,149	12,152	–	–
		1200	$G_{3-1,2}'$	$[Yb_{2,99}Sc_{0,01}][Sc_{1,30}Al_{0,70}][Al_3]O_{12}$	12,153	12,153	12,146	12,150	–	–
		1100	$G_{3-1,1}'$	$[Yb_{2,99}Sc_{0,01}][Sc_{1,30}Al_{0,70}][Al_3]O_{12}$	12,149	12,153	12,146	12,150	–	–
S_3''	$Yb_{2,94}Sc_{1,43}Al_{3,63}O_{12}$	1600	$G_{3-1,6}''$	$[Yb_{2,94}Sc_{0,06}][Sc_{1,37}Al_{0,63}][Al_3]O_{12}$	12,156	12,164	12,156	12,160	–	–
S_5	$Yb_{2,1}Sc_{1,7}Al_{4,2}O_{12}$	1600	$G_{5-1,6}$	$[Yb_{2,16}Sc_{0,84}][Sc_{0,66}Al_{1,34}][Al_3]O_{12}$	11,979	11,975	11,983	11,979	$SS_{5-1,6}$	9,866
		1300	$G_{5-1,3}$	$[Yb_{2,11}Sc_{0,89}][Sc_{0,78}Al_{1,22}][Al_3]O_{12}$	11,993	11,992	11,998	11,995	$SS_{5-1,3}$	9,864

X – параметры решетки не удалось точно идентифицировать или фаза была не полностью сформирована

Таблица 4.3 – Стехиометрия и фазовый состав основных исследуемых образцов, принадлежащих системе Y_2O_3 – Sc_2O_3 – Al_2O_3

Шифр состава	Заданный состав	Т, °С	Фаза №1	Установленный состав фазы граната $[A_3][B_2][Al_3]O_{12}$	Параметр решетки, Å				Фаза №2	Параметр решетки, Å
					$a \pm 0,006$, Å	a_s , Å	a_v , Å	a_{sv} , Å		
S ₂	Y _{0,3} Sc _{2,7} Al ₅ O ₁₂	1700	G _{2-1,7}	$[Y_{1,08}Sc_{1,92}][Sc_{0,08}Al_{1,92}][Al_3]O_{12}$	11,819	11,807	11,832	11,820	SP _{2-1,7}	X
		1600	G _{2-1,6}	$[Y_{1,02}Sc_{1,98}][Sc_{0,08}Al_{1,92}][Al_3]O_{12}$	11,812	11,801	11,826	11,813	SP _{2-1,6}	X
		1500	G _{2-1,5}	$[Y_{0,71}Sc_{2,29}][Sc_{0,05}Al_{1,95}][Al_3]O_{12}$	11,774	11,759	11,789	11,774	SP _{2-1,5}	X
		1400	G _{2-1,4}	$[Y_{0,49}Sc_{2,51}][Sc_{0,05}Al_{1,95}][Al_3]O_{12}$	11,750	11,734	11,766	11,750	SP _{2-1,4}	X
		1300	G _{2-1,3}	$[Y_{0,32}Sc_{2,68}][Sc_{0,02}Al_{1,98}][Al_3]O_{12}$	11,728	11,710	11,744	11,727	SP _{2-1,3}	X
		1100	G _{2-1,1}	Предфаза YSAG	X	X	X	X	-1,1	X
S ₂ '	Y _{1,1} Sc _{2,0} Al _{4,9} O ₁₂	1700	G _{2-1,7} '	$[Y_{1,1}Sc_{1,9}][Sc_{0,1}Al_{1,9}][Al_3]O_{12}$	11,829	11,813	11,837	11,825	–	–
		1600	G _{2-1,6} '	$[Y_{1,1}Sc_{1,9}][Sc_{0,1}Al_{1,9}][Al_3]O_{12}$	11,828	11,813	11,837	11,825	–	–
		1500	G _{2-1,5} '	$[Y_{1,1}Sc_{1,9}][Sc_{0,1}Al_{1,9}][Al_3]O_{12}$	11,829	11,813	11,837	11,825	–	–
		1400	G _{2-1,4} '	$[Y_{1,1}Sc_{1,9}][Sc_{0,1}Al_{1,9}][Al_3]O_{12}$	11,828	11,813	11,837	11,825	–	–
		1300	G _{2-1,3} '	$[Y_{1,1}Sc_{1,9}][Sc_{0,1}Al_{1,9}][Al_3]O_{12}$	11,827	11,813	11,837	11,825	–	–
		1200	G _{2-1,2} '	$[Y_{1,1}Sc_{1,9}][Sc_{0,1}Al_{1,9}][Al_3]O_{12}$	11,822	11,813	11,837	11,825	–	–
		1100	G _{2-1,1} '	Неполное формирование фазы	11,807	X	X	X	–	–
S ₄	Y ₃ Sc ₂ Al ₃ O ₁₂	1700	G _{4-1,7}	$[Y_{2,98}Sc_{0,02}][Sc_{1,95}Al_{0,05}][Al_3]O_{12}$	12,328	12,338	12,320	12,329	SS _{4-1,7}	10,174
		1600	G _{4-1,6}	$[Y_{2,98}Sc_{0,02}][Sc_{1,95}Al_{0,05}][Al_3]O_{12}$	12,332	12,338	12,320	12,329	SS _{4-1,6}	10,171
		1500	G _{4-1,5}	$[Y_{2,98}Sc_{0,02}][Sc_{1,95}Al_{0,05}][Al_3]O_{12}$	12,330	12,338	12,320	12,329	SS _{4-1,5}	10,165
		1400	G _{4-1,4}	$[Y_{2,98}Sc_{0,02}][Sc_{1,95}Al_{0,05}][Al_3]O_{12}$	12,336	12,338	12,320	12,329	SS _{4-1,4}	10,196
		1300	G _{4-1,3}	$[Y_{2,98}Sc_{0,02}][Sc_{1,95}Al_{0,05}][Al_3]O_{12}$	12,335	12,338	12,320	12,329	SS _{4-1,3}	10,283
		1200	G _{4-1,2}	$[Y_{2,98}Sc_{0,02}][Sc_{1,95}Al_{0,05}][Al_3]O_{12}$	12,328	12,338	12,320	12,329	SS _{4-1,2}	10,333
		1100	G _{4-1,1}	$[Y_{2,98}Sc_{0,02}][Sc_{1,95}Al_{0,05}][Al_3]O_{12}$	12,324	12,338	12,320	12,329	SS _{4-1,1}	10,523
S ₄ '	Y _{2,95} Sc _{1,9} Al _{3,15} O ₁₂	1700	G _{4-1,7} '	$[Y_{2,95}Sc_{0,05}][Sc_{1,85}Al_{0,15}][Al_3]O_{12}$	12,307	12,318	12,301	12,310	–	–
		1600	G _{4-1,6} '	$[Y_{2,95}Sc_{0,05}][Sc_{1,85}Al_{0,15}][Al_3]O_{12}$	12,307	12,318	12,301	12,310	–	–
		1500	G _{4-1,5} '	$[Y_{2,95}Sc_{0,05}][Sc_{1,85}Al_{0,15}][Al_3]O_{12}$	12,307	12,318	12,301	12,310	–	–
		1400	G _{4-1,4} '	$[Y_{2,95}Sc_{0,05}][Sc_{1,85}Al_{0,15}][Al_3]O_{12}$	12,309	12,318	12,301	12,310	–	–
		1300	G _{4-1,3} '	$[Y_{2,95}Sc_{0,05}][Sc_{1,85}Al_{0,15}][Al_3]O_{12}$	12,311	12,318	12,301	12,310	–	–
		1200	G _{4-1,2} '	$[Y_{2,95}Sc_{0,05}][Sc_{1,85}Al_{0,15}][Al_3]O_{12}$	12,316	12,318	12,301	12,310	–	–
		1100	G _{4-1,1} '	Неполное формирование фазы	12,302	X	X	X	–	–
S ₆	Y ₂ Sc _{1,9} Al _{4,1} O ₁₂	1600	G _{6-1,6}	$[Y_{2,03}Sc_{0,97}][Sc_{0,84}Al_{1,16}][Al_3]O_{12}$	12,050	12,047	12,048	12,048	SS _{6-1,6}	9,8372
		1300	G _{6-1,3}	$[Y_{2,02}Sc_{0,98}][Sc_{0,94}Al_{1,06}][Al_3]O_{12}$	12,067	12,063	12,063	12,063	–	–

X – параметры решетки не удалось точно идентифицировать или фаза была не полностью сформирована

4.2.1 Определение пределов растворимости скандия в додекаэдрической позиции YbSAG

Для предварительной оценки пределов растворимости скандия в додекаэдрической позиции YbSAG был выбран состав S_1 ($Yb_{0.3}Sc_{2.7}Al_5O_{12}$, таблица 4.2). Особенностью выбранного состава являлась его близость к составу « $Sc_3Al_5O_{12}$ » (SAG) с теоретически предельной концентрацией скандия в додекаэдрической позиции граната. Несмотря на то, что в ряде источников допускается возможность образования фазы граната в системе $Sc_2O_3-Al_2O_3$ [14,53], на настоящей момент информация о режимах получения или характеристиках подобного материала в литературных источниках отсутствует.

Исследование порошков состава $S_{1-1.1}$ методом РЭМ показало (рис. 4.2), что синтезированный при 1100 °С материал является неоднородным, состоит из частиц неправильной формы, а также «псевдосферических» включений.

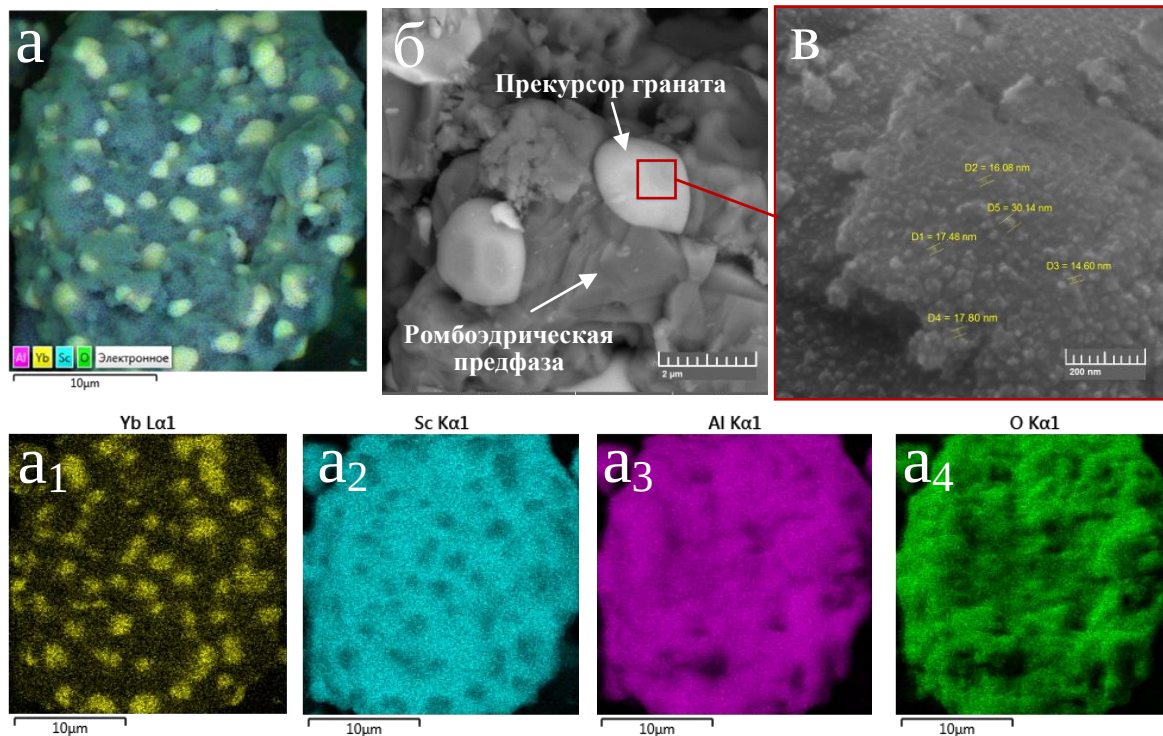


Рисунок 4.2 – Микрофотографии РЭМ и многослойная карта элементного состава образца $S_{1-1.1}$

Исследование образца в режиме *BSE* («фазовой контраст») показало присутствие в составе материала двух фаз (рис. 4.2б). Согласно данным *EDX* (рис. 4.2а), включения состоят из *Yb*, *Sc* и *Al*, то есть представляют собой прекурсор граната, а окружающие их частицы состоят преимущественно из *Sc* и *Al* и практически не содержат *Yb*. Размер первичных кристаллитов в среднем не превышал 30 нм (рис. 4.2в).

На рисунке 4.3 представлены результаты исследования образцов S_1 методом РФА. При температуре 1100 °С исследуемый материал был не полностью сформирован, пики граната не выражены, наблюдались широкие галообразные полосы, которые свидетельствовали о нанокристаллическом состоянии материала [191]. После отжига при температуре 1300 °С в составе образца были обнаружены 3 фазы (рис. 4.3): гранат состава $G_{1-1.3}$, небольшое количество второй фазы $SP_{1-1.3}$ и незначительное количество фазы оксида алюминия.

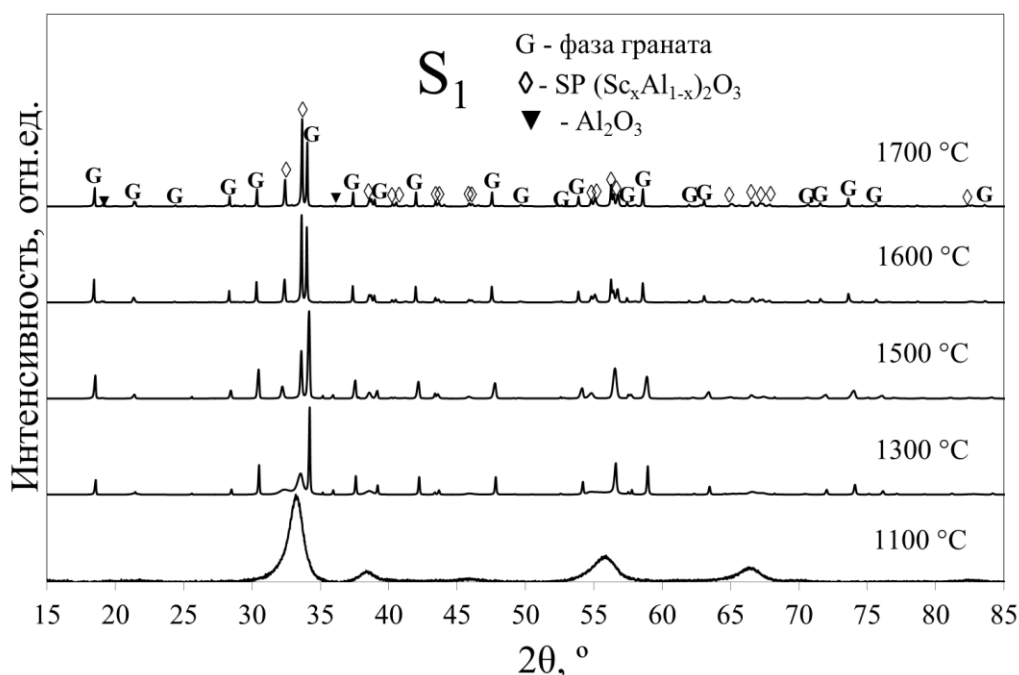


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы керамических порошков состава S_1

При дальнейшем увеличении температуры синтеза наблюдалось снижение интенсивностей пиков, отвечающих за фазу граната, и увеличение

интенсивности рефлексов второй фазы, что говорит о снижении содержания фазы граната в материале. Кроме того, было обнаружено, что параметр решетки граната ($G_{1-1.3} - G_{1-1.7}$) увеличивался с ростом температуры (рис. 4.4), что свидетельствовало об изменении состава твердого раствора YbSAG.

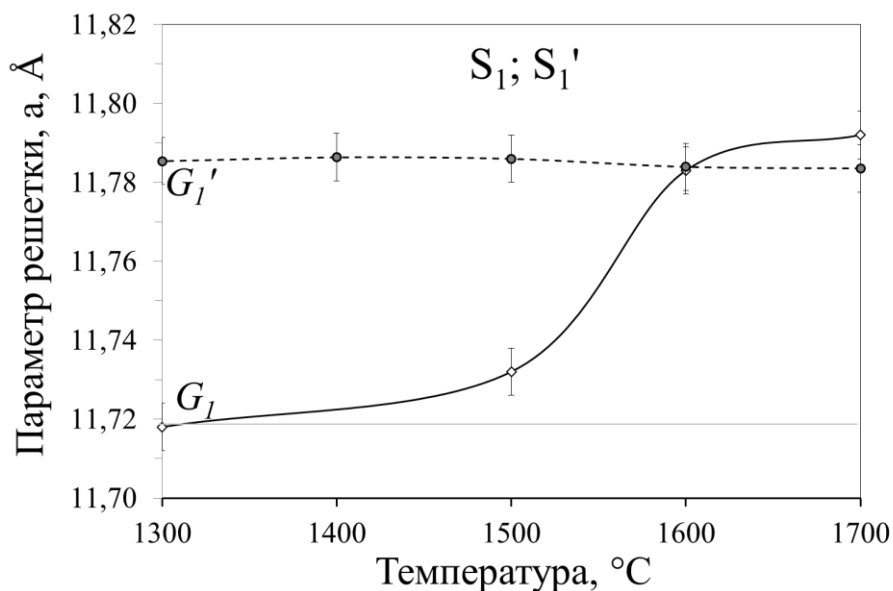


Рисунок 4.4 – Зависимость параметра решетки образцов S_1 и S_1' от температуры синтеза

Основываясь на анализе относительных интенсивностей рентгеновских пиков и их положения на дифрактограммах (рис. 4.5) было обнаружено, что фаза (SP_1) подобна твердому раствору $Al_{1,15}Sc_{0,85}O_3$ [192] с ромбоэдрической сингонией. Наблюдаемые отличия в значении углов 2θ , соответствующих пикам для данного твердого раствора и для фазы SP_1 , очевидно являются следствием различий их составов.

Анализ фазовых диаграмм для системы Al_2O_3 - Sc_2O_3 [46,193] показал, что указанные оксиды могут образовывать твердые растворы с ромбической и/или ромбоэдрической структурой (рис. 4.6). Имеющиеся данные о диапазонах составов этих растворов противоречивы. В частности, приводятся следующие значения составов: $(Al_{1-x}Sc_x)_2O_3$, где $x \sim 0,4 - 0,6$ [49] (область I) или $x \sim 0,18 - 0,34$ [50] (область II). Основываясь на полученных экспериментальных данных, можно сделать предположение, что именно фазовая диаграмма Al_2O_3 -

Sc_2O_3 , представленная в *Schneider et al.* [49], хорошо описывает фазовые превращения, наблюдаемые в рамках данного эксперимента.

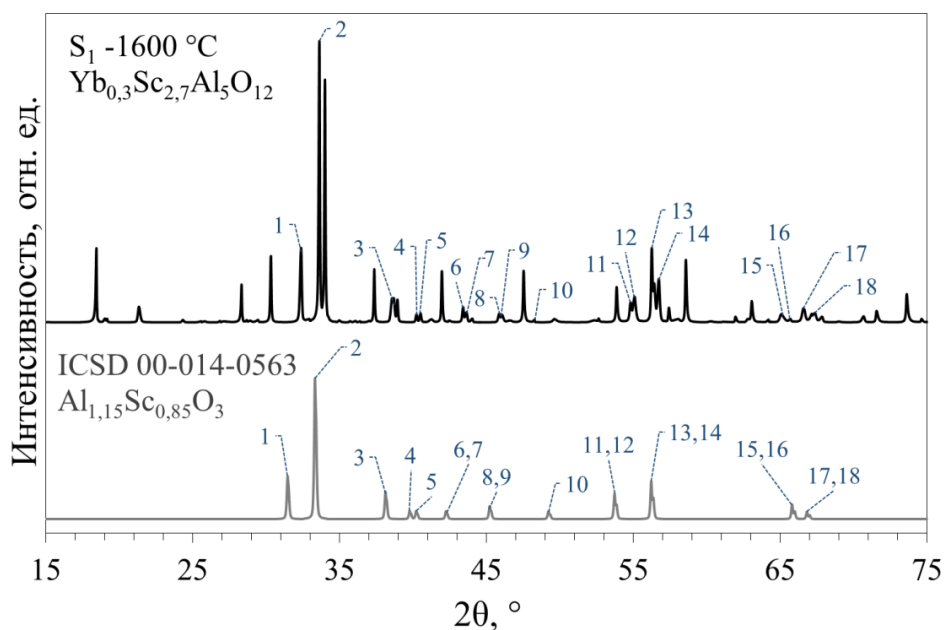


Рисунок 4.5 – Дифрактограммы керамического порошка состава S_1 , прокаленного при температуре 1600 °C, и соединения $Al_{1.15}Sc_{0.85}O_3$

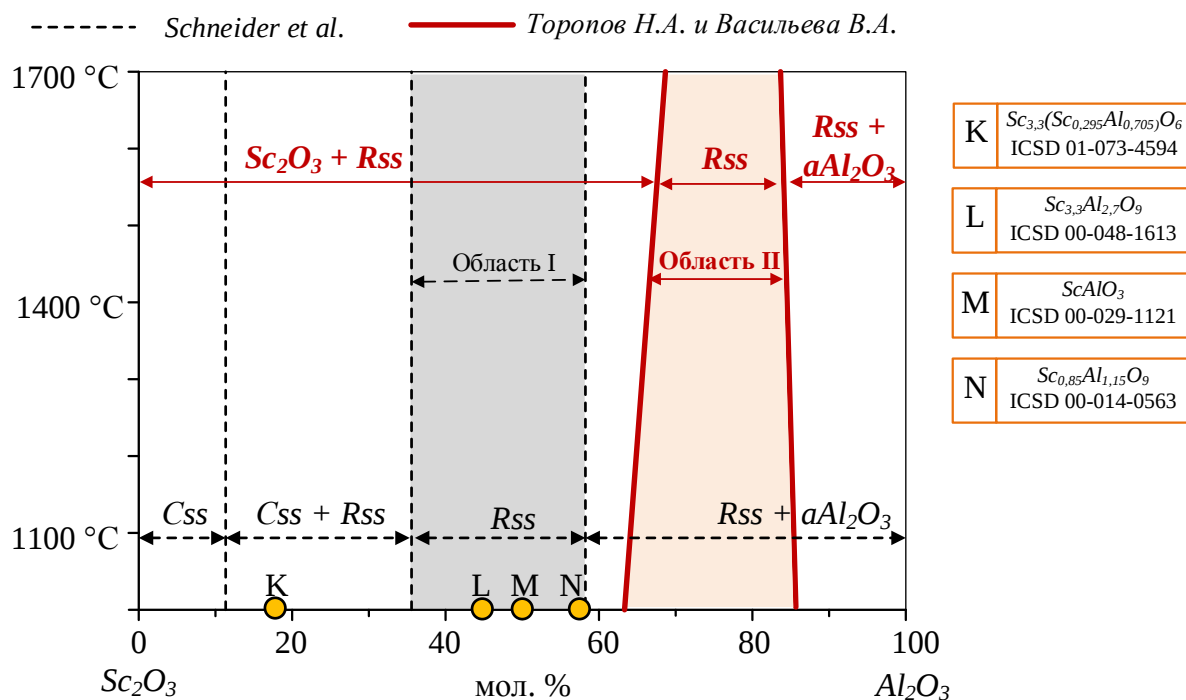


Рисунок 4.6 – Совмещенная фазовая диаграмма $Sc_2O_3-Al_2O_3$ в диапазоне температур 1000 – 1700 °C [49,50] и положение известных соединений, принадлежащих данной системе

В пользу этого предположения говорит тот факт, что соединение $Al_{1.15}Sc_{0.85}O_3$ [192], характеризующиеся набором рефлексов, аналогичных SP_1 , а также ряд других известных соединений оксидов скандия и алюминия принадлежат области I. Кроме того, для образцов S_1 , отождествленных при температурах 1500 °C и 1300 °C, на дифрактограммах наблюдалось присутствие малоинтенсивных рефлексов, соответствующих оксиду алюминия. Такая ситуация возможна, если состав механической смеси, состоящей из фазы SP_1 и оксида алюминия, принадлежит области $R_{ss} + aAl_2O_3$, вблизи границы области I. Следует также отметить, что в диапазоне 1300 – 1700 °C положение рефлексов SP_1 на дифрактограммах не зависело от температуры синтеза, следовательно, данный состав являлся стабильным.

Таким образом, на основании результатов исследования образцов методами РФА, РЭМ и EDX, а также анализа фазовых диаграмм [46,193] было сделано заключение, что вторая фаза является твердым раствором типа $(Al_{1-x}Sc_x)_2O_3$, где $x \sim 0,37 - 0,38$, принадлежащего к ромбоэдрической сингонии. Для дальнейшей оценки степени растворимости скандия в додекаэдрической позиции решетки граната было сформулировано утверждение, что в составе материала композиции S_1 присутствовали: фаза граната G_1 с предельно возможной концентрацией скандия для соответствующей температуры синтеза, а также фазы $Al_{1,25}Sc_{0,75}O_3$ и Al_2O_3 .

Поскольку ионный радиус Sc^{3+} в додекаэдрической позиции A (0,87 Å) меньше такового у Yb^{3+} (0,985 Å), а в октаэдрической позиции B (0,745 Å) больше такового у Al^{3+} (0,535 Å) [18], то наблюдаемое увеличение параметра решетки фазы G_1 (рис. 4.4) может быть связано со снижением концентрации Sc^{3+} в позиции A или увеличением в позиции B.

Решение обратной задачи для формулы (4.3), направленной на установление состава по известному параметру кристаллической решетки, позволило предварительно оценить области вероятных составов фазы граната. В частности, было установлено, что для фазы G_1 при температуре 1600 °C область вероятных составов описывалась выражением (4.4):

$$[Yb_{3-x}Sc_x][Al_{(2,9206-0,4884x)}Sc_{(0,4884x-0,9206)}]Al_3O_{12}, \text{ где } 1,89 < x < 2,53 \quad (4.4)$$

Столь широкий диапазон возможных составов обусловлен способностью скандия занимать как додекаэдрические, так и октаэдрические позиции граната. Для визуализации на рисунке 4.7 соответствующие выражению (4.4) составы оксидных композиций обозначены пунктирным отрезком 1-1*: 1 – $Yb_{1,13}Sc_{1,89}Al_5Al_3O_{12}$; 1* – $Yb_{0,47}Sc_{2,53}Sc_{0,32}Al_{1,68}Al_3O_{12}$.

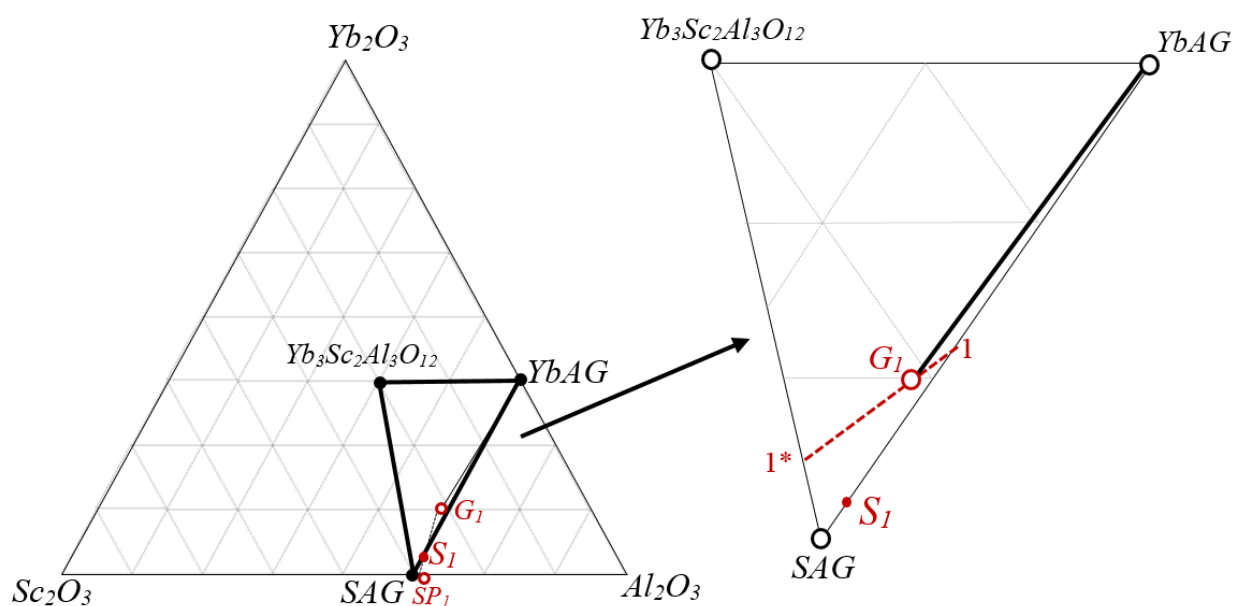


Рисунок 4.7 – Схематическое изображение состава S_1 и диапазона возможных составов гранатов G_1 в системе Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 при температуре 1600 °C

Затем, опираясь на полученные данные, проводилось уточнение состава фазы G_1 методом Ритвельда, с помощью которого область вероятных составов удалось сузить до диапазона, описываемого выражением (4.5):

$$[Yb_{3-x}Sc_x][Al_{2-y}Sc_y]Al_3O_{12}, \text{ где } 1,9 < x < 2,1 \text{ и } 0 < y < 0,2 \quad (4.5)$$

Дальнейшее уточнение состава фаз выполняли посредством баланса масс. Итоговые результаты для всего исследуемого диапазона температур представлены в виде схемы превращений на рисунке 4.8 и в таблице 4.2.

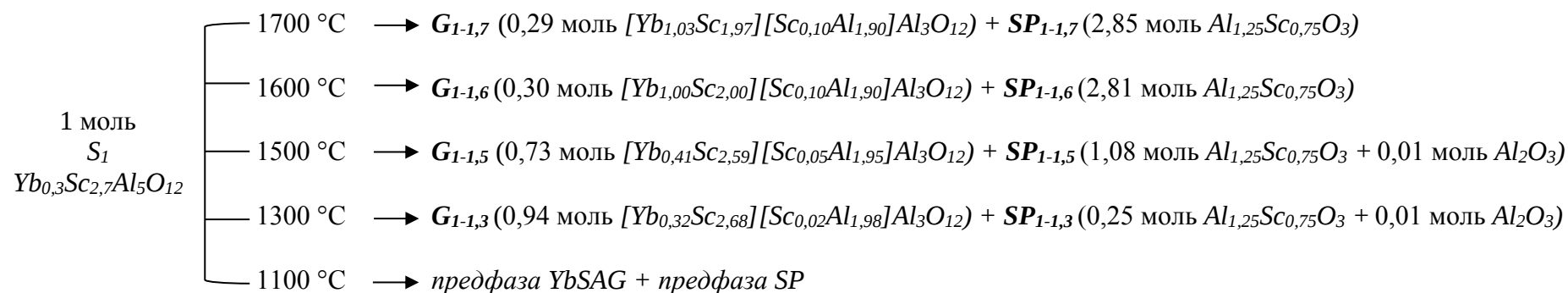


Рисунок 4.8 – Схема фазовых превращений оксидной композиции при различных температурах синтеза

Как видно из рис. 4.8, при температуре 1300 °C состав синтезированного граната $G_{1-1,3}$ был близок к составу S_1 . По мере роста температуры наблюдалось значительное уменьшение растворимости скандия в додекаэдрической позиции скандия с ~90 ат.% до ~65 ат.%, сопровождающееся снижением содержания фазы граната в механической смеси и увеличением количества второй фазы.

Для проверки проведенной оценки пределов растворимости скандия был синтезирован образец S_1' , состав которого соответствовал экспериментально определенному составу фазы $G_{1-1,6} - Yb_1Sc_{2,1}Al_{4,9}O_{12}$.

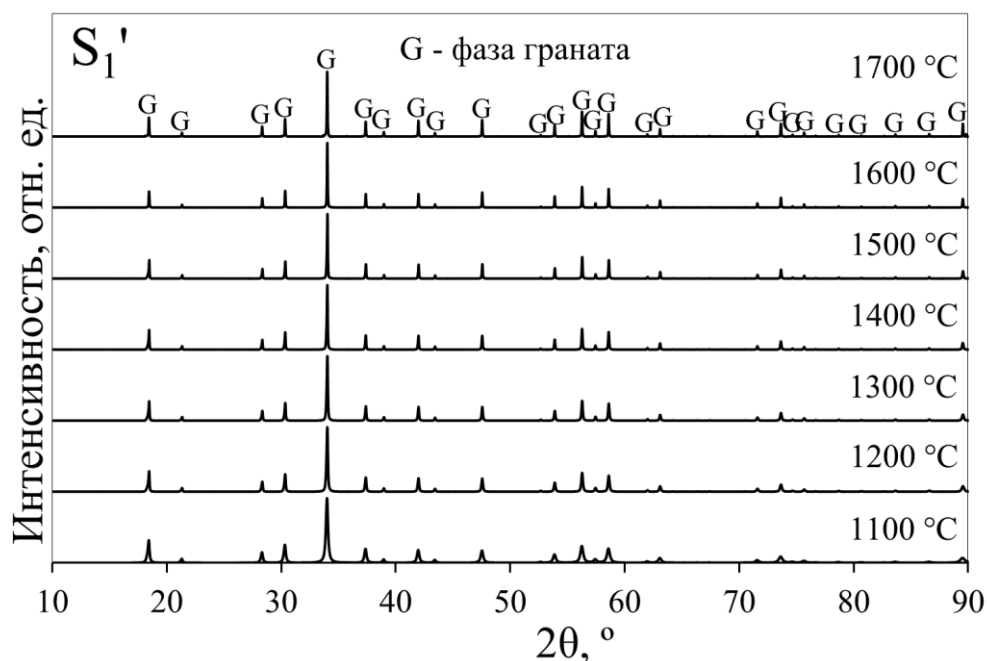


Рисунок 4.9 – Дифрактограммы образцов состава $S_1' = G_{1-1,6}$, прокаленных при 1100 – 1700 °C

Как видно из рисунка 4.9, на дифрактограммах образцов отсутствовали примесные фазы. При этом величины параметров решетки образцов в пределах погрешности эксперимента не зависели от температуры синтеза (рис. 4.4).

Следовательно, можно утверждать, что данный состав является стабильным во всем исследуемом диапазоне температур. Кроме того, величины параметров решетки образцов S_1' и $G_{1-1,6}$ совпадали в пределах погрешности, что подтверждает достоверность проведенной оценки пределов растворимости.

4.2.2 Оценка пределов растворимости скандия в додекаэдрической позиции YSAG

На рисунке 4.10 представлены результаты исследования образцов S_2 ($Y_{0,3}Sc_{2,7}Al_5O_{12}$) с теоретически предельной концентрацией скандия в додекаэдрической позиции в системе YSAG. Состав S_2 является аналогом состава S_1 , но для системы YSAG.

Как и в системе $YbSAG$, при внедрении скандия в додекаэдрическую позицию $YSAG$ в образце S_2 , помимо основной фазы граната было обнаружено значительное количество примесной фазы. С ростом температуры наблюдалось снижение интенсивности рефлексов фазы граната и увеличение интенсивности рефлексов второй фазы (рис. 4.10), а также увеличение параметра решетки фазы граната (рис. 4.11). Таким образом, можно утверждать, что предельная концентрация скандия в додекаэдрической решетке $YSAG$ снижается с увеличением температуры синтеза.

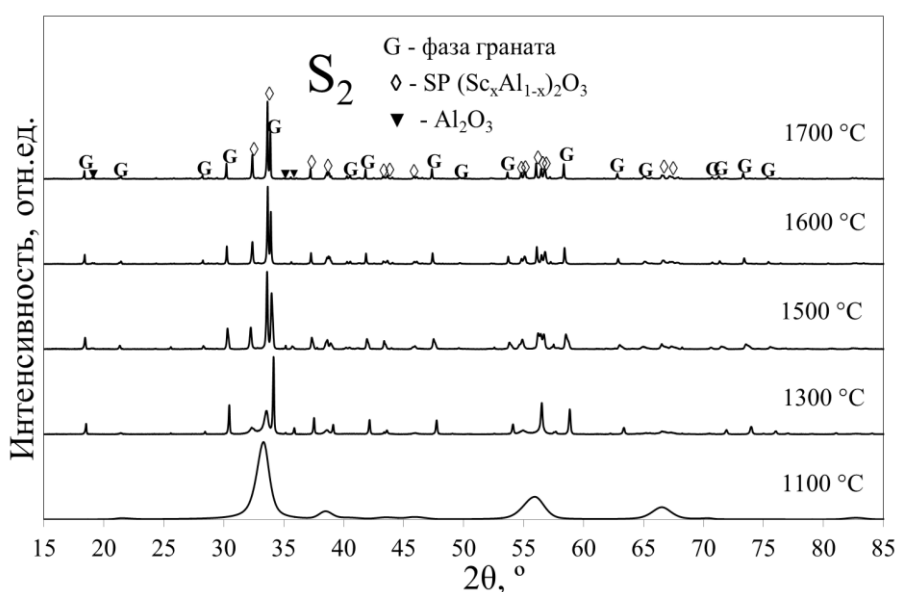


Рисунок 4.10 – Дифрактограммы керамических порошков состава S_2

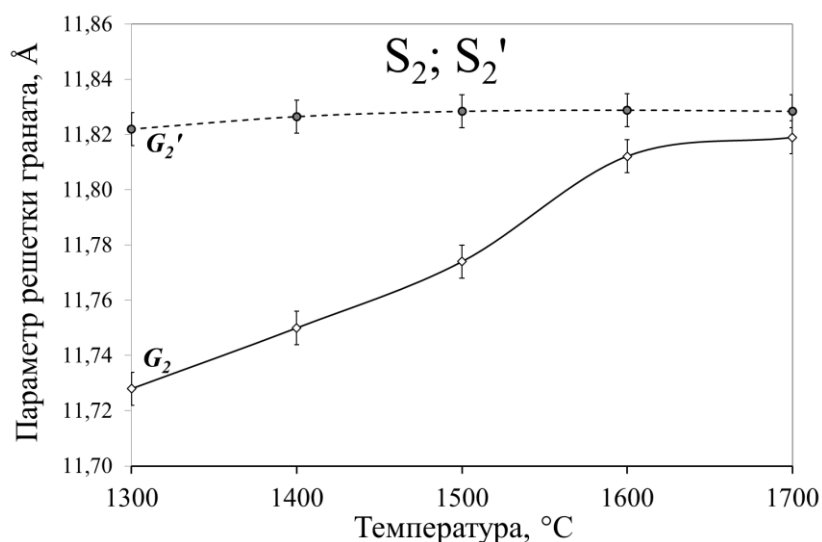


Рисунок 4.11 – Зависимость параметра решетки образцов S_2 и S_2' от температуры синтеза

Следует отметить, что в образцах S_1 и S_2 составы и структура фаз SP_1 и SP_2 были практически идентичны. В основе данного утверждения лежит тот факт, что связанные с этими фазами рентгеновские рефлексy характеризовались аналогичными положениями максимумов углов 2θ и их сопоставимыми относительными интенсивностями, как это показано на примере образцов, прокаленных при 1600 °C (рис. 4.12).

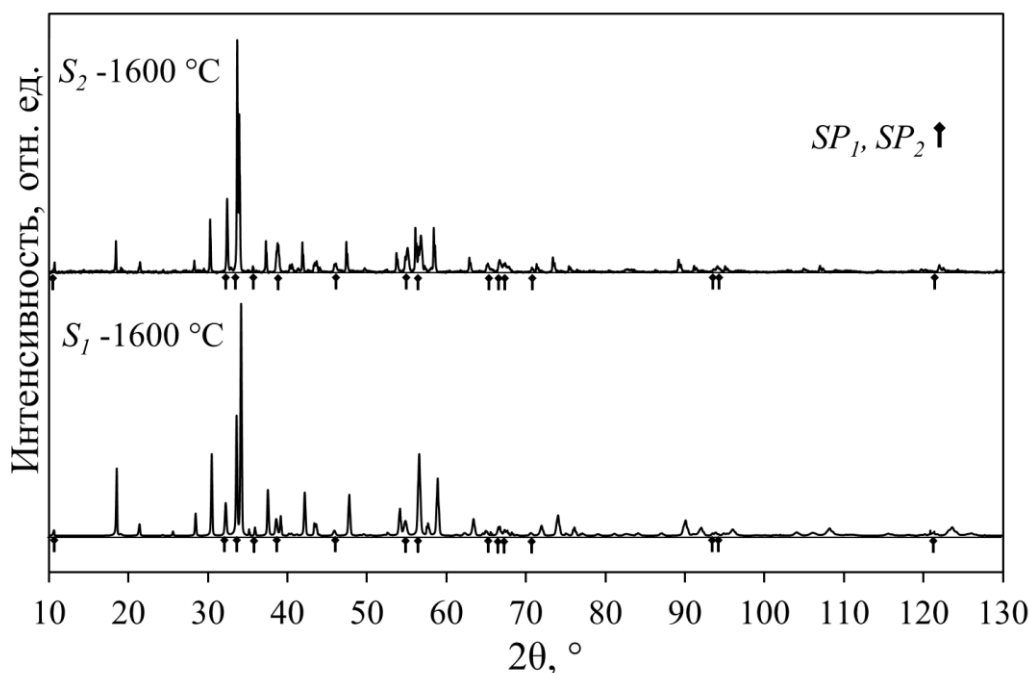


Рисунок 4.12 – Дифрактограммы керамических порошков составов S_1 и S_2 , прокаленных при температуре 1600 °C

Данное обстоятельство дополнительным образом свидетельствует в пользу достоверности оценки составов твердого раствора оксидов скандия и алюминия и фаз граната.

Синтез и исследование образцов S_2' с составом, сопоставимым с $G_{2-1.7}$, показали, что данный материал при температуре 1100 °C еще не был полностью сформирован (рис. 4.13).

В диапазоне температур 1200 – 1700 °C примесных фаз обнаружено не было, состав является стабильным. Параметр решетки (рис. 4.11) в диапазоне 1300 – 1700 °C колебался в пределах погрешности измерения и соответствовал расчетному.

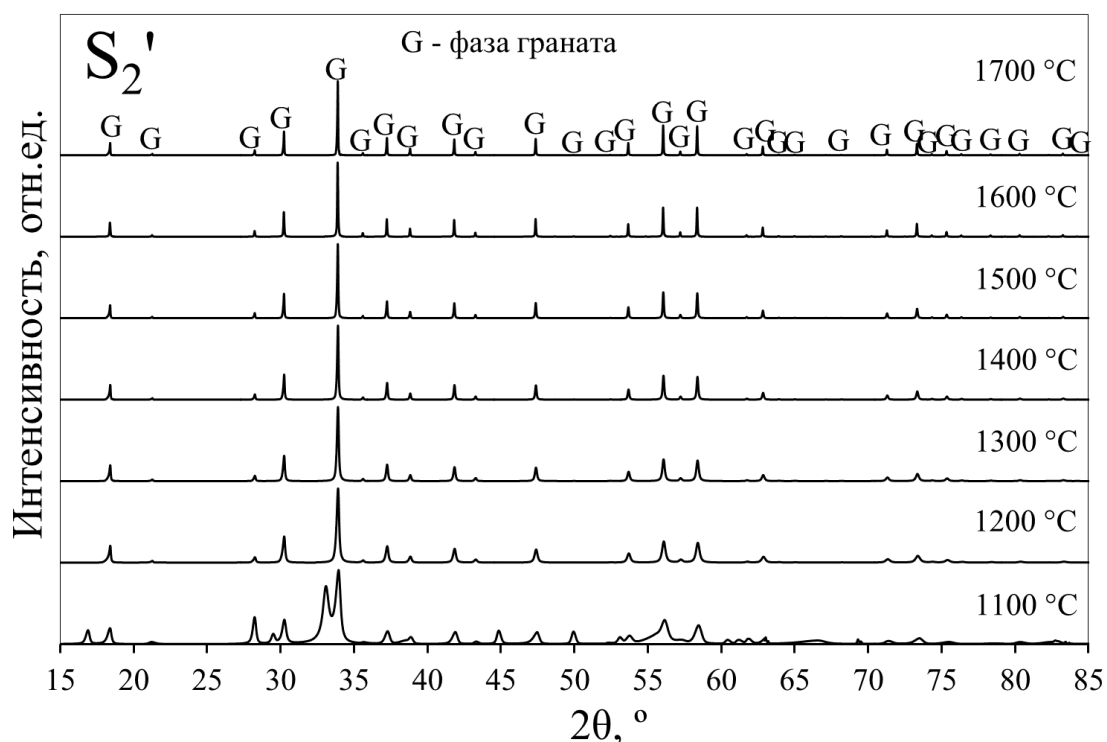


Рисунок 4.13 – Дифрактограммы керамических порошков состава S_2' , прокаленных в диапазоне температур 1100 – 1700 °C

Таким образом, на основе полученных результатов было установлено, что предел растворимости скандия в додекаэдрической позиции граната уменьшается с ростом температуры как для $YbSAG$, так и для $YSAG$. При этом величина растворимости скандия в данных системах при температурах 1600 и 1700 °C изменялась незначительно и составляла 65 ± 2 ат. %.

4.2.3 Оценка пределов растворимости скандия в октаэдрической позиции $YbSAG$

Для оценки предела растворимости скандия в октаэдрической позиции $YbSAG$ были синтезированы и исследованы образцы состава S_3 ($Yb_3Sc_2Al_3O_{12}$, таблица 4.2). Следует отметить, что в работе [57] сообщалось об образовании механической смеси граната и примесных фаз при попытке синтезировать состав $Yb_3Sc_2Al_3O_{12}$. Как следует из результатов настоящих исследований, все попытки получить однофазный $YbSAG$ с концентрацией скандия 100 ат. % в октаэдрической позиции также не привели к ожидаемому результату. Анализ

дифрактограмм (рис. 4.14) позволил установить, что данные образцы сформировали механические смеси, состоящие из фаз граната G_3 , а также вторых фаз SS_3 с кубической кристаллической решеткой.

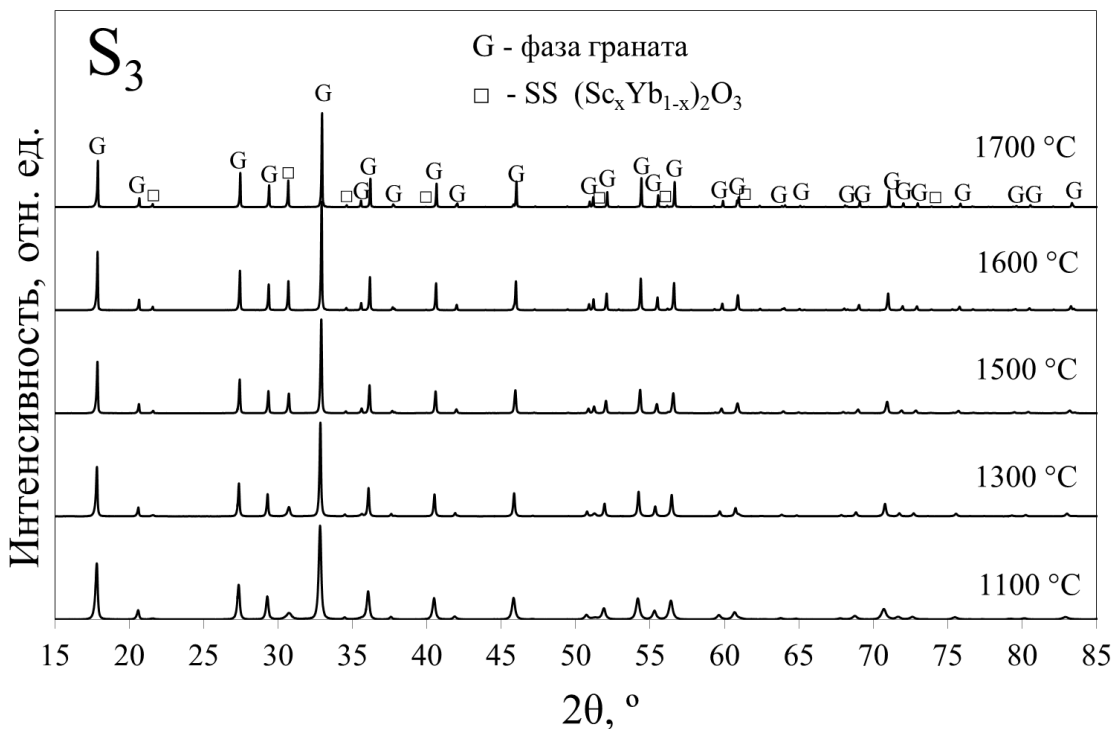


Рисунок 4.14 – Дифрактограммы керамических порошков состава S_3 , прокаленных в диапазоне температур 1100 – 1700 °C

Представленные на рисунке 4.15 зависимости показывают, что с ростом температуры прокаливания параметр решетки фазы граната уменьшался. Данное обстоятельство указывает на снижение концентрации скандия в октаэдрической позиции граната, так как для ионных радиусов справедливо неравенство ($Sc^{3+}_{oct} > Al^{3+}_{oct}$) [18]. Кроме того, наблюдалось увеличение параметра решетки SS_x , что свидетельствует также и об изменении состава примесной фазы.

Было установлено, что фаза SS_3 представляет собой твердый раствор $Sc_2O_3 - Yb_2O_3$, о существовании которого сообщается в работе [46].

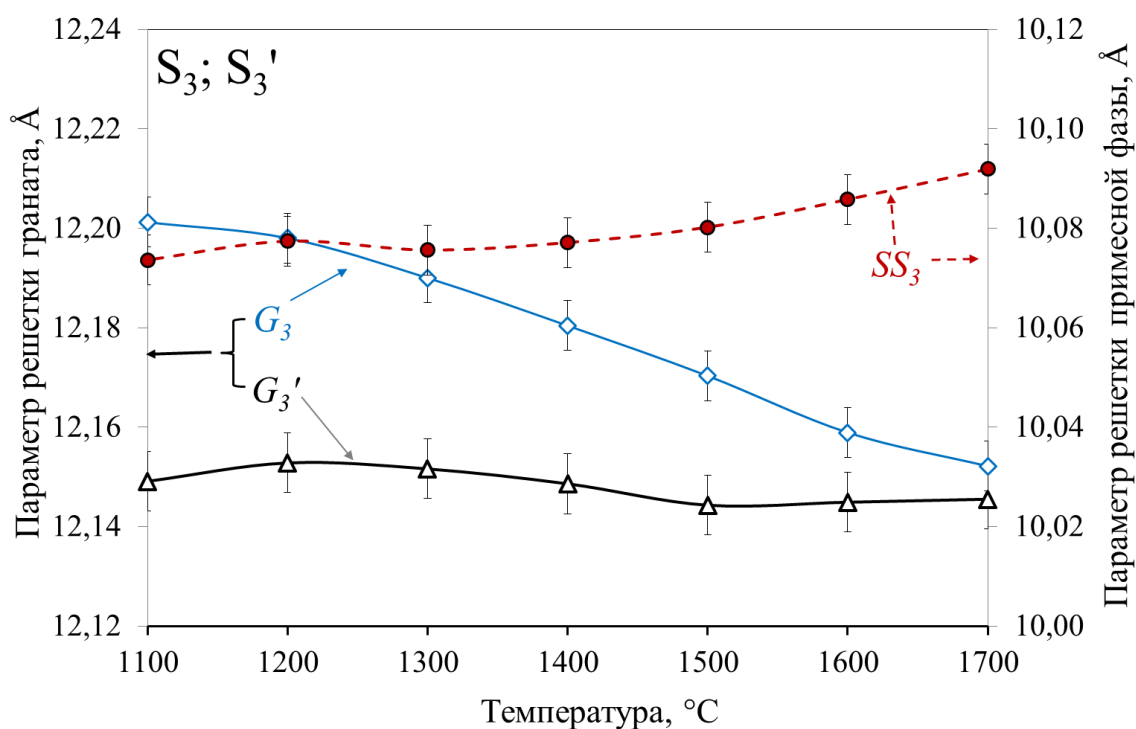


Рисунок 4.15 – Зависимость параметра решетки образцов S_3 и S_3' от температуры синтеза

В соответствии с правилом Вегарда [54] и с учетом известных параметров кристаллических решеток индивидуальных оксидов Sc_2O_3 – 9,835 Å [194] и Yb_2O_3 – 10,432 Å [195] была определена зависимость между составом твердого раствора $(Sc_xYb_{1-x})_2O_3$ и известным параметром решетки a , Å в виде выражения 4.6.

$$x = \frac{10,432 - a}{0,597} \quad (4.6)$$

Таким образом, с учетом выражения (4.6) были установлены составы твердых растворов $(Sc_xYb_{1-x})_2O_3$ в исследуемом диапазоне температур. Так, например, было определено, что при температуре 1600 °C фаза SS_3 с параметром кристаллической решетки 10,086(6) Å имеет состав $(Yb_{0,42}Sc_{0,58})_2O_3$. Опираясь на эти данные и принимая во внимание существование механической смеси двух фаз, было сделано предположение,

что для соблюдения баланса масс состав фазы $G_{3-1,6}$ должен описываться выражением:

$$[Yb_{(2,7846+0,1077q)}Sc_{(-0,1077q+0,2154)}][Al_{2-q}Sc_q]Al_3O_{12}, \text{ где } 0 < q < 2 \quad (4.7)$$

В то же время, оценка диапазонов составов фазы G_3 при помощи формулы (4.3) дала выражение:

$$[Yb_{(5,7587-2,0963q)}Sc_{(2,0963q-2,7589)}][Al_{2-q}Sc_q]Al_3O_{12}, \text{ где } 1,316 < q < 1,650 \quad (4.8)$$

На рисунке 4.16 всё многообразие соответствующих выражению 4.8 составов гранатов обозначено отрезком 3-3*: 3 – $Yb_3Sc_{1,316}Al_{0,684}Al_3O_{12}$; 3* – $Yb_{2,3}Sc_{0,7}Sc_{1,65}Al_{0,35}Al_3O_{12}$.

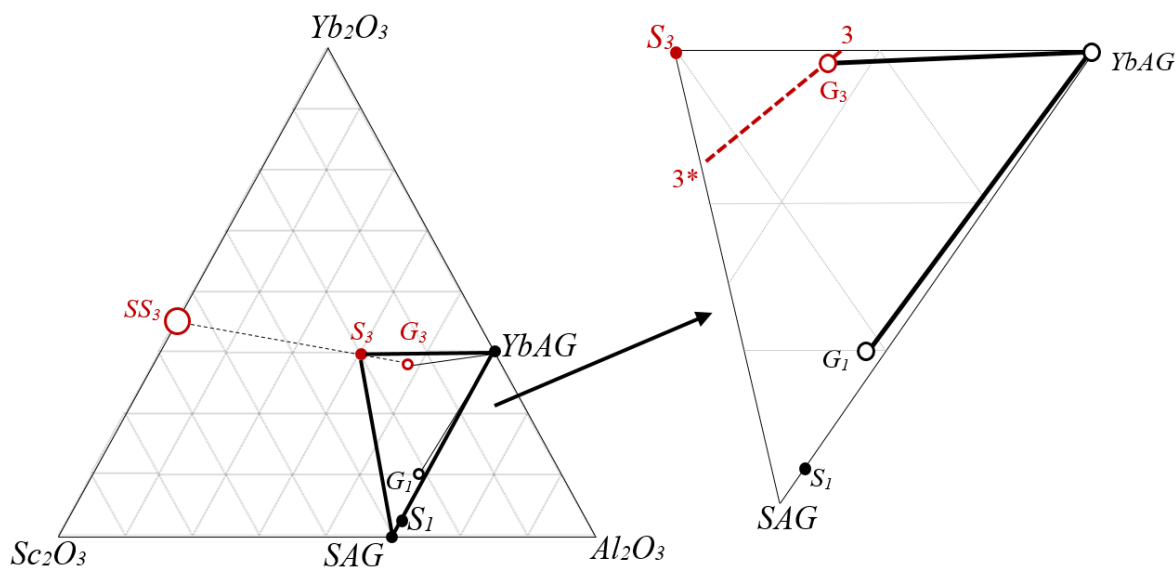


Рисунок 4.16 – Схематическое изображение состава S_3 и диапазона возможных составов гранатов G_3 в системе Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 при температуре 1600 °C

Решение системы уравнений 4.7 и 4.8, а также аналогичных систем для других температур, позволило записать баланс масс в образце S_3 в виде схемы, представленной на рисунке 4.17.

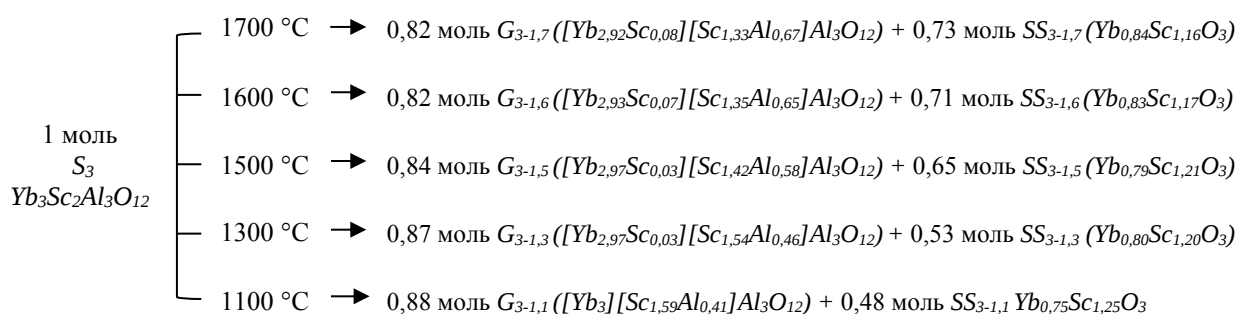


Рисунок 4.17 – Схема фазовых превращений оксидной композиции S_3 при различных температурах синтеза

На рисунке 4.18 представлены экспериментальные (I_{obs}) и смоделированные с использованием метода Ритвельда (I_{calc}) дифрактограммы для образца состава S_3 , прокаленного при температуре 1600 °C, а также разница между указанными дифрактограммами ($I_{difference}$).

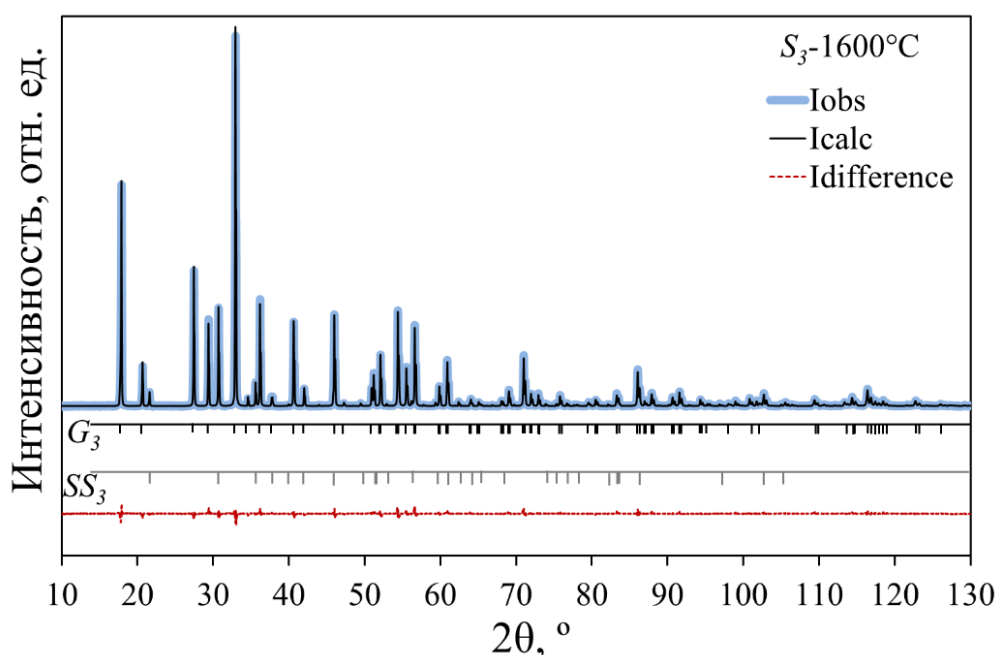


Рисунок 4.18 – Экспериментальные и смоделированные дифрактограммы для образца состава S_3 , прокаленного при температуре 1600 °C

Как видно из рисунка 4.18, моделирование рентгенограмм методом Ритвельда подтверждает адекватность составленного баланса масс, в пользу

чего, в частности, свидетельствует небольшая разница между экспериментальными и смоделированными дифрактограммами (*Idifference*).

Аналогично разделам 4.2.1 и 4.2.2 была проведена проверка предела растворимости скандия в октаэдрической позиции. Для этого был синтезирован образец с составом S_3' ($Yb_3Sc_{1,31}Al_{3,69}O_{12}$). Во всем исследуемом диапазоне температур примесных фаз обнаружено не было (рис. 4.19).

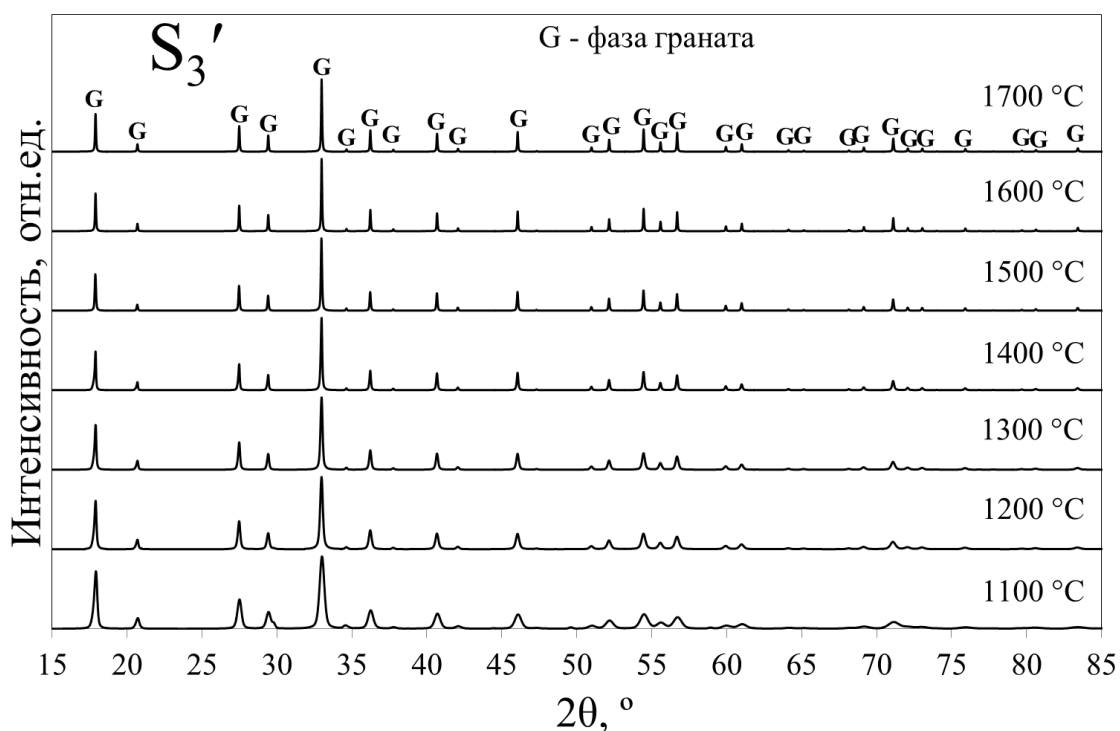


Рисунок 4.19 – Дифрактограммы керамических порошков состава S_3'

Также был синтезирован образец S_3'' ($Yb_{2,94}Sc_{1,43}Al_{3,63}O_{12}$), состав которого был близок к таковому у $G_{3-1,6}$. Параметры решетки указанных образцов совпадали с расчетными в пределах погрешности измерений (таблица 4.2), что подтверждает достоверность полученных в ходе оценки результатов.

Значения параметров кристаллических решеток фаз граната $G_{3-1,6}$, $G_{3-1,7}$, $G_{3-1,1}' - G_{3-1,7}'$, $G_{3-1,6}''$ были близки к значениям для $YbSAG$ [57], что дополнительным образом свидетельствует в пользу достоверности оценки предела растворимости.

4.2.4 Оценка пределов растворимости скандия в октаэдрической позиции YSAG

Для оценки растворимости скандия в октаэдрической позиции граната был синтезирован образец S_4 ($Y_3Sc_2Al_3O_{12}$, таблица 4.3) с теоретически предельной концентрацией скандия в октаэдрической позиции граната. Во всем исследуемом диапазоне температур (1100 – 1700 °C), помимо основной фазы граната, в составе образцов было обнаружено присутствие примесной фазы с кубической кристаллической решеткой состава $(Y_{1-x}Sc_x)_2O_3$ (рис. 4.20).

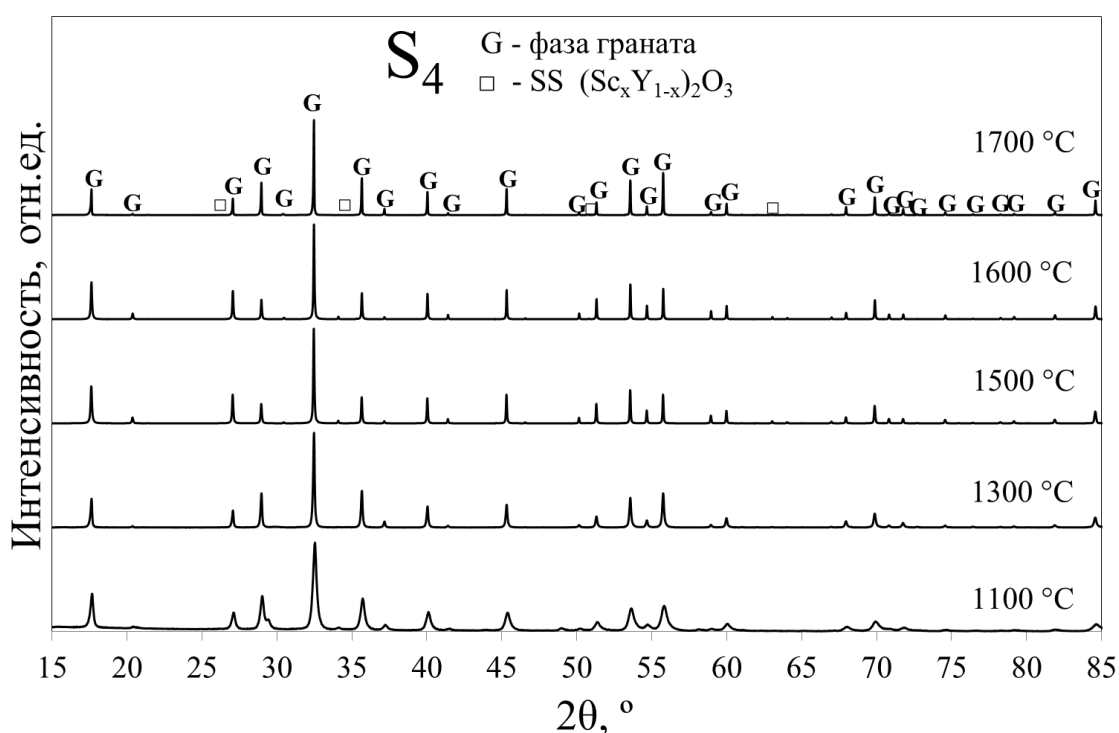


Рисунок 4.20 – Дифрактограммы керамических порошков состава S_4

Как показано на рисунке 4.21, параметр решетки фазы SS_4 имел сильную зависимость от температуры синтеза, что указывает на изменение ее состава по причине увеличения концентрации скандия. Однако из-за малой массовой доли фазы SS_4 изменение ее состава не могло существенным образом отразиться на составе фазы граната. В пользу данного предположения говорит тот факт, что параметр решетки G_4 в пределах погрешности эксперимента не зависел от температуры синтеза.

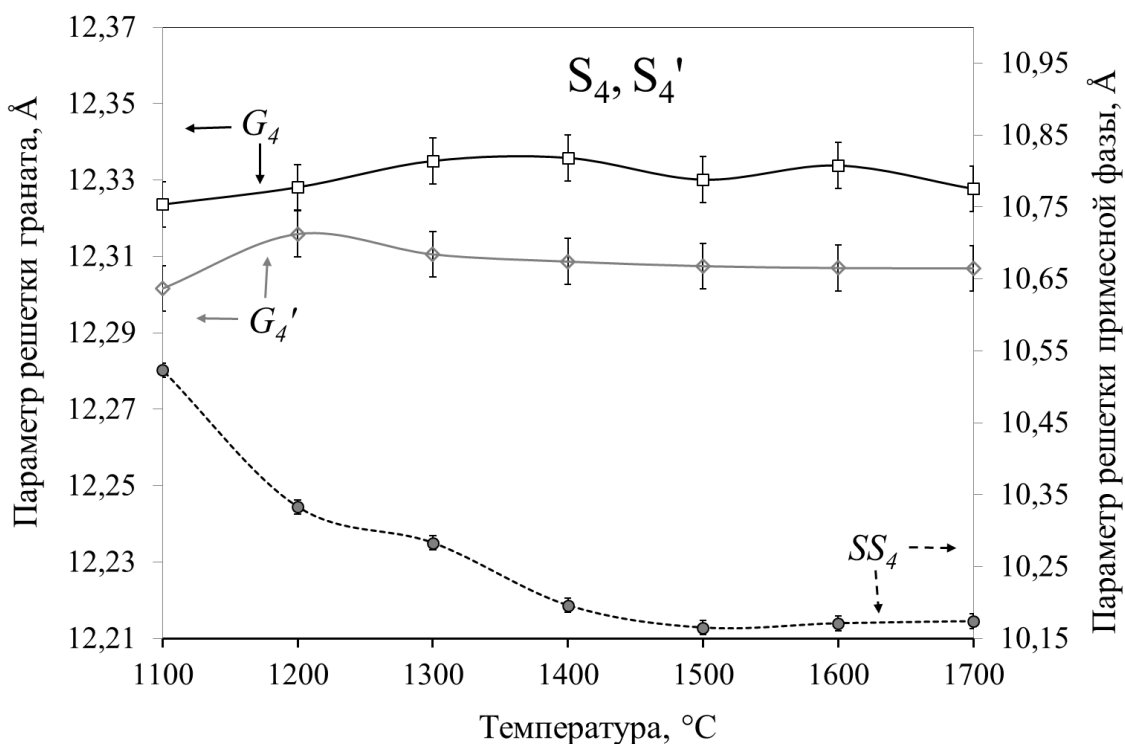


Рисунок 4.21 – Зависимость параметров решетки фаз граната G_4 , G_4' и примесной фазы SS_4 от температуры синтеза

При этом сам факт существования фазы SS_4 указывает на то, что составы фазы граната и оксидной композиции S_4 не совпадают, и предельная концентрация скандия в октаэдрической позиции должна быть менее 100%. На основании проведенной оценки состава фаз граната G_4 было установлено, что предел растворимости скандия в октаэдрической позиции $YSAG$ составляет порядка $97,5 \pm 2$ ат.%. При этом, в отличие от ранее исследованных составов $S_1 - S_3$, зависимости пределов растворимости скандия в октаэдрической позиции $YSAG$ от температуры выявлено не было.

Важно отметить, что в ряде источников сообщается о получении монокристаллов состава $Y_3Sc_2Al_3O_{12}$ со значениями параметра решетки 12,271 Å [72]; 12,324 Å [57]. Эти значения ниже тех, что были получены в рамках данной работы (12,330(6) Å). Заниженные значения, очевидно, обусловлены или неполным заполнением октаэдрической позиции или частичным внедрением скандия в додекаэдрическую позицию граната. В любом случае, в оксидной композиции $Y_3Sc_2Al_3O_{12}$ должны присутствовать

примесные фазы, о чем сообщалось в работе [57]. При синтезе состава с пониженным содержанием скандия в октаэдрической позиции граната (S_4' , ~93 ат.%) удалось получить стабильный однофазный материал, значение параметра решетки составляло 12,312(6) Å и было выше, чем у монокристалла в работе [72]. Дифрактограммы образцов S_4' приведены на рисунке 4.22.

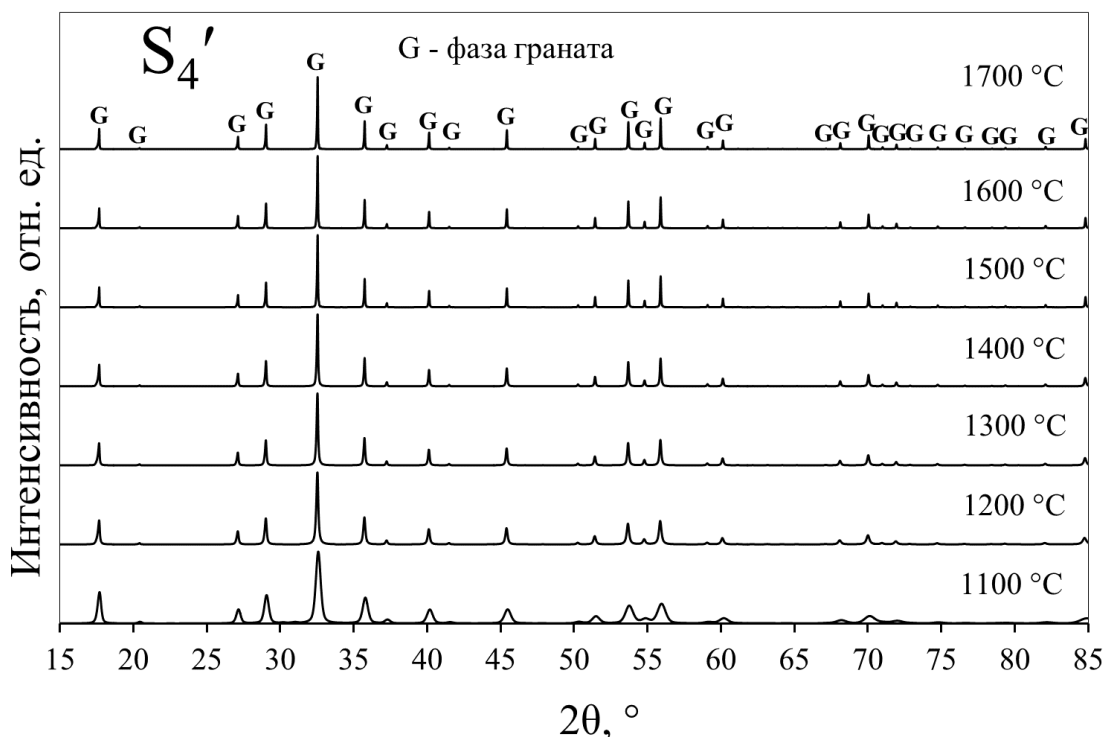


Рисунок 4.22 – Дифрактограммы образцов состава S_4'

Следовательно, для получения YSAG без примесных фаз следует выбирать составы, обеспечивающие неполное заполнение скандием октаэдрической позиции.

4.2.5 Оценка пределов растворимости скандия при легировании по обеим позициям граната

Для оценки влияния взаимного легирования по позициям A и B на предел растворимости скандия в YbSAG был синтезирован и исследован образец S_5 ($Yb_{2,1}Sc_{1,7}Al_{4,2}O_{12}$, таблица 4.2). В основе выбора состава S_5 была близость общей концентрации оксида скандия к промежуточным значениям данной

величины в образцах $G_{1-1,6}$ и $G_{3-1,6}$. Положение выбранного состава в системе Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 показано на рисунке 4.23.

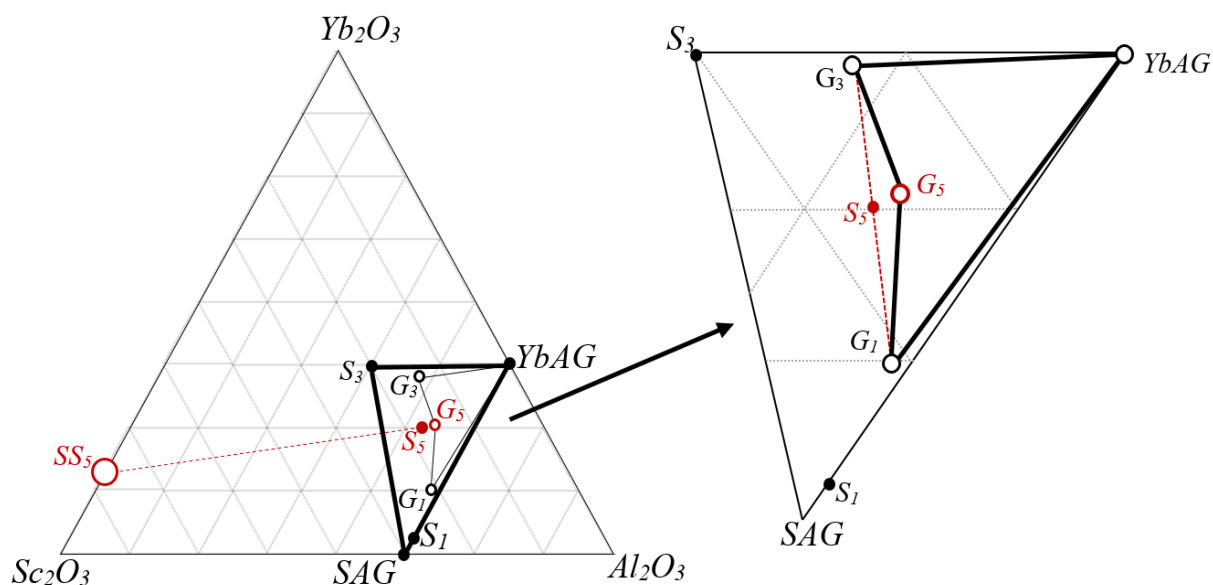


Рисунок 4.23— Схематическое изображение состава G_5 в системе Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 при температуре 1600 °C

Аналогичным образом был выбран состав S_6 , принадлежащий системе Y_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 ($Y_2Sc_{1,9}Al_{4,1}O_{12}$, таблица 4.3).

Как следует из результатов рентгенофазовых исследований (рис. 4.24), при температуре 1600 °C рассматриваемые образцы сформировали механические смеси, состоящие из фаз граната ($G_{5-1,6}$ и $G_{6-1,6}$) и вторых фаз с кубической кристаллической решеткой ($SS_{5-1,6}$ и $SS_{6-1,6}$).

Проводя аналогию с рассмотренными ранее механическими смесями и используя подходы, применявшиеся при оценке составов фаз в образцах S_3 и S_4 , было установлено, что при температуре 1600 °C:

- в образце S_5 состав фазы $G_{5-1,6}$ $[Yb_{2,16 \pm 0,01}Sc_{0,84 \pm 0,01}][Al_{1,34 \pm 0,01}Sc_{0,66 \pm 0,01}]Al_3O_{12}$, а фазы $SS_{5-1,6}$ – $(Yb_{0,05 \pm 0,01}Sc_{0,95 \pm 0,01})_2O_3$;

- в образце S_6 состав фазы $G_{6-1,6}$ $[Y_{2,03 \pm 0,01}Sc_{0,97 \pm 0,01}][Al_{1,16 \pm 0,01}Sc_{0,84 \pm 0,01}]Al_3O_{12}$, а фазы $SS_{6-1,6}$, с параметром кристаллической решётки, соответствующим кубической модификации Sc_2O_3 .

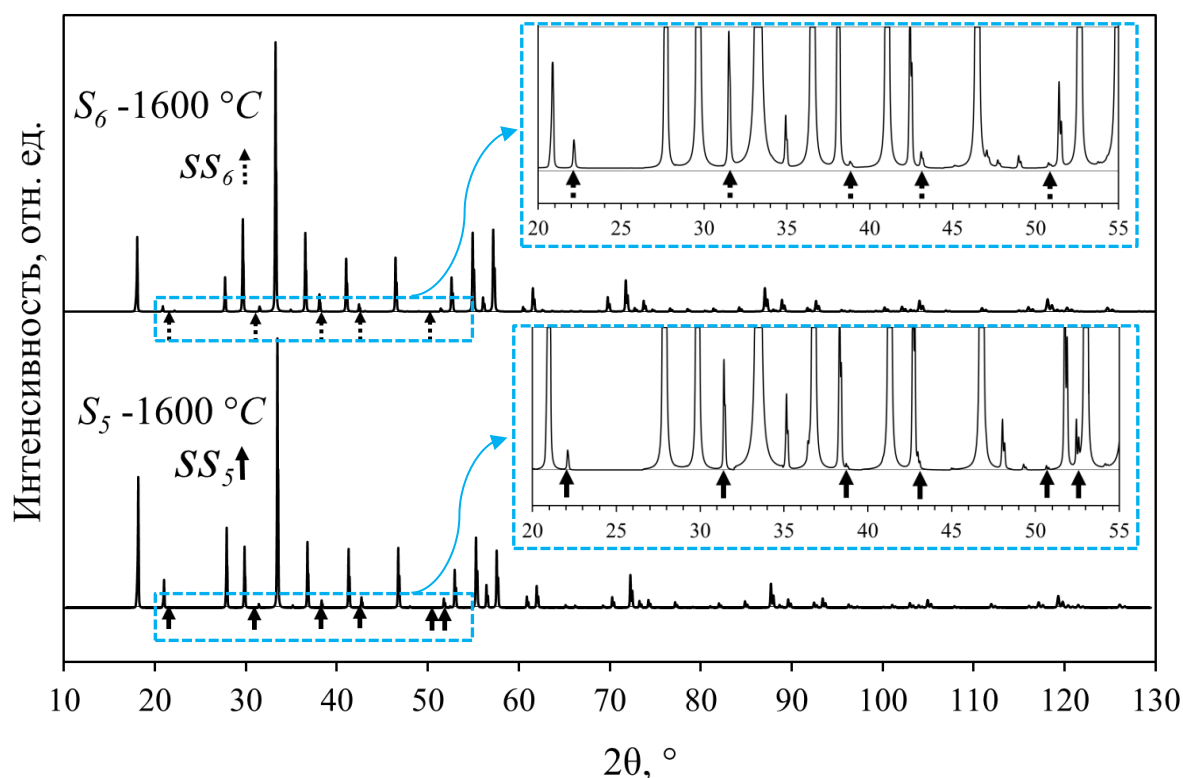


Рисунок 4.24 – Дифрактограммы образцов составов S_5 и S_6 после прокаливания при 1600 °C

Сам факт образования механических смесей в образцах S_5 и S_6 свидетельствует о том, что твердые растворы YSAG и YbSAG являются неидеальными. Подтверждением этого является справедливость неравенств 4.9 и 4.10:

$$1 S_5 = xG_{1-1,6} + yG_{3-1,6} + (1-x-y)YbAG \neq G_{5-1,6} \quad (4.9)$$

$$1 S_6 = x G_{2-1,6} + yG_{4-1,6} + (1-x-y)YAG \neq G_{6-1,6} \quad (4.10)$$

В противном случае следовало ожидать образования монофазных растворов. Более низкие предельные концентрации Sc^{3+} в сравнении с теоретически возможными для идеальных растворов, вероятно, обусловлены тем, что для устойчивости структуры граната необходимо соблюдение некоего «комфортного» соотношения ионных радиусов позиций A, B и C. В том случае, если скандий вводится в обе позиции, то с повышением его

концентрации «комфортные» соотношения нарушаются при меньших концентрациях, чем, если бы скандий вводился в одну из позиций. Детальное изучение этого эффекта требует отдельного исследования, выходящего за рамки представленной работы. На данном этапе можно сделать вывод, что при легировании по обеим позициям предельная концентрация Sc^{3+} в YSAG оказалась немного выше, чем в YbSAG, и составила 37 ± 5 ат.% в каждой из позиций граната.

Таким образом, было установлено, что при легировании по обеим позициям предельная растворимость скандия в системе снижается относительно теоретически возможных значений, что необходимо принимать во внимание при выборе составов оксидных композиций для изготовления оптической керамики. Кроме того, с повышением температуры пределы растворимости скандия уменьшаются.

Анализ данных, представленных в таблицах 4.2 и 4.3, показывает, что в большинстве случаев при получении составов с предельной концентрацией скандия в одной из подрешеток граната наблюдалось одновременное внедрение небольшого количества ионов скандия в другую подрешетку. Такое поведение было характерно для обеих исследуемых систем (YbSAG и YSAG).

Вероятно, для материалов со структурой граната характерен эффект «самопроизвольной стабилизации» состава. Таким образом, составы с высокими концентрациями скандия в одной из позиций будут более стабильными в том случае, если до 2 – 3 ат.% скандия будет дополнительно внедрено в другую позицию.

4.2.6 Оценка пределов растворимости скандия в системе YSAG:Yb

На основании исследований, представленных в разделах 4.1 – 4.3, было установлено, что область существования монофазных твердых растворов YbSAG в трехкомпонентной системе оксидов Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 можно ограничить многогранником, в вершинах которого находятся оксидные композиции, соответствующие составам YbAG- G_1 - G_5 - G_3 , а в системе Y_2O_3 -

$Sc_2O_3-Al_2O_3$ ограничено многогранником $YAG-G_2-G_6-G_4$. Схематично области существования твердых растворов $YbSAG$ и $YSAG$ при температурах 1300 и 1600 °C представлены на рисунке 4.25.

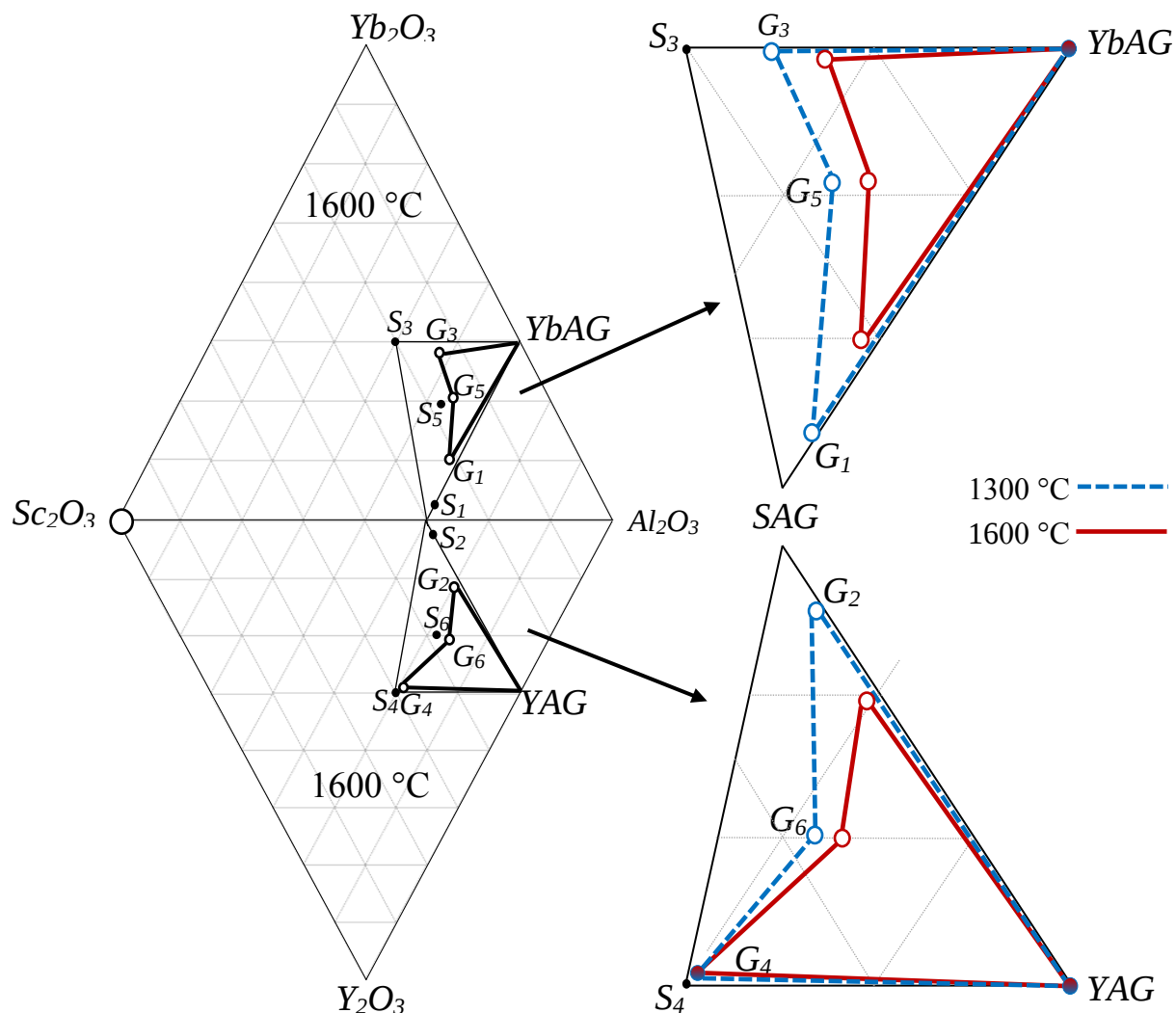


Рисунок 4.25 – Схематическое изображение области возможных составов $YbSAG$ и $YSAG$ при температурах 1300 °C и 1600 °C

Как можно видеть, с повышением температуры пределы растворимости скандия снижаются для обоих растворов. Для $YbSAG$ растворимость скандия уменьшается во всех рассмотренных случаях, т.е. при его внедрении в додекаэдрическую и октаэдрическую позиции или при одновременном внедрении в обе позиции. В случае $YSAG$ наблюдается слабая зависимость предела растворимости в октаэдрической позиции граната от температуры.

В соответствии с этими данными можно сделать предположение, что не все возможные составы оксидных композиций в системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 , образующие монофазные керамические порошки, являются перспективными для создания оптически прозрачной керамики. Появление вторых и более фаз по причине снижения предела растворимости скандия при температурах вакуумного спекания может приводить к появлению центров рассеяния света.

Основываясь на факте взаимной растворимости YAG - $YbAG$ [196], было сделано предположение, что аналогичными свойствами должны обладать фазы G_1 - G_2 , G_3 - G_4 и G_5 - G_6 . Следовательно, как схематично показано на рисунке 4.26, в четырехкомпонентной системе должна существовать некая область, ограниченная многогранником, в вершинах которого должны быть составы, соответствующие: YAG , $YbAG$, G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 и G_6 .

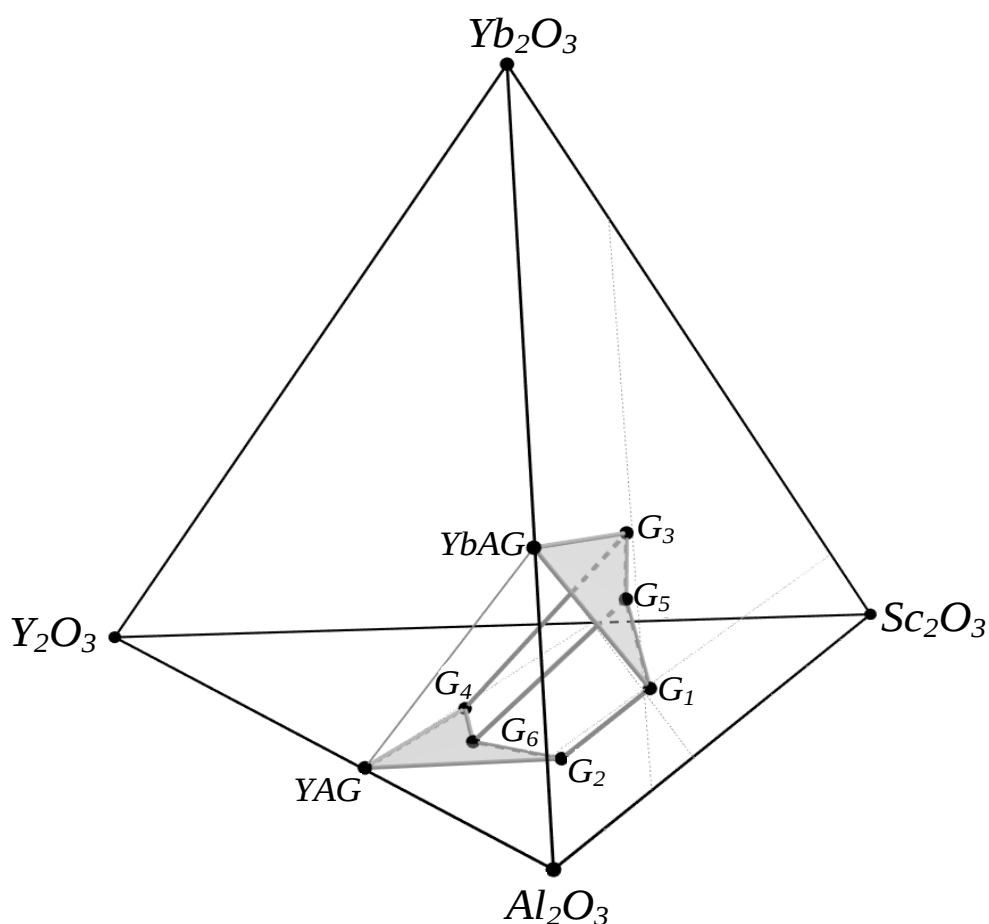


Рисунок 4.26 – Схема области твердых растворов со структурой граната в системе Al_2O_3 - Sc_2O_3 - Yb_2O_3 - Y_2O_3 при температуре 1600 °С

При температуре 1600 °С все оксидные композиции, принадлежащие внутренней части многогранника, должны являться монофазными веществами со структурой граната.

В пользу данного предположения свидетельствуют результаты исследования ряда составов $YSAG:Yb$ с различным положением скандия в решетке граната, рассмотренные ранее в разделе 3.3. Кроме того, были синтезированы и исследованы образцы составов $N_1 - N_4$ (таблица 4.4). N_1 был синтезирован для проверки предела растворимости скандия при совместном легировании по позициям A и B . В этом образце концентрация Sc^{3+} в каждой из позиций составляла ~30 ат.%. Составы $N_2 - N_4$ были выбраны произвольным образом из всего многообразия возможных оксидных композиций со структурой граната.

Таблица 4.4 – Состав и параметры решетки исследуемых образцов $N_1 - N_4$

Шифр состава	Стехиометрия	Фактический состав фазы граната $[A_3][B_2]Al_3O_{12}$	Параметр решетки	
			a , Å	a_{SV} , Å
N_1	$Y_{1,8}Yb_{0,3}Sc_{1,51}Al_{4,39}O_{12}$	$[Y_{1,8}Yb_{0,3}Sc_{0,9}][Sc_{0,61}Al_{1,39}]Al_3O_{12}$	12,012	12,010
N_2	$Y_{1,52}Sc_{1,69}Al_{4,79}O_{12}$	$[Y_{1,52}Sc_{1,48}][Sc_{0,21}Al_{1,79}Al_3O_{12}]$	11,889	11,889
N_3	$Y_{1,32}Sc_{1,88}Al_{4,8}O_{12}$	$[Y_{1,32}Sc_{1,68}][Sc_{0,20}Al_{1,80}]Al_3O_{12}$	11,864	11,867
N_4	$Y_{0,4}Yb_{2,29}Sc_{0,43}Al_{4,88}O_{12}$	$[Y_{0,4}Yb_{2,29}][Sc_{0,43}Al_{1,88}]Al_3O_{12}$	11,941	11,944

По данным РФА (рис. 4.27), все исследуемые образцы при температуре 1600 °С сформировали монофазные материалы со структурой граната. Соответствие планируемого и фактического составов граната подтверждается методом Ритвельда, в частности, кривой разности интенсивностей между экспериментально измеренной и смоделированной рентгенограммами на примере образца N_1 .

Кроме того, хорошее согласие между экспериментально измеренными значениями параметра a и величинами a_{SV} свидетельствует об адекватности применения формулы (4.3) для оценки параметров кристаллической решетки,

а также о соответствии планируемого и фактического состава полученных образцов.

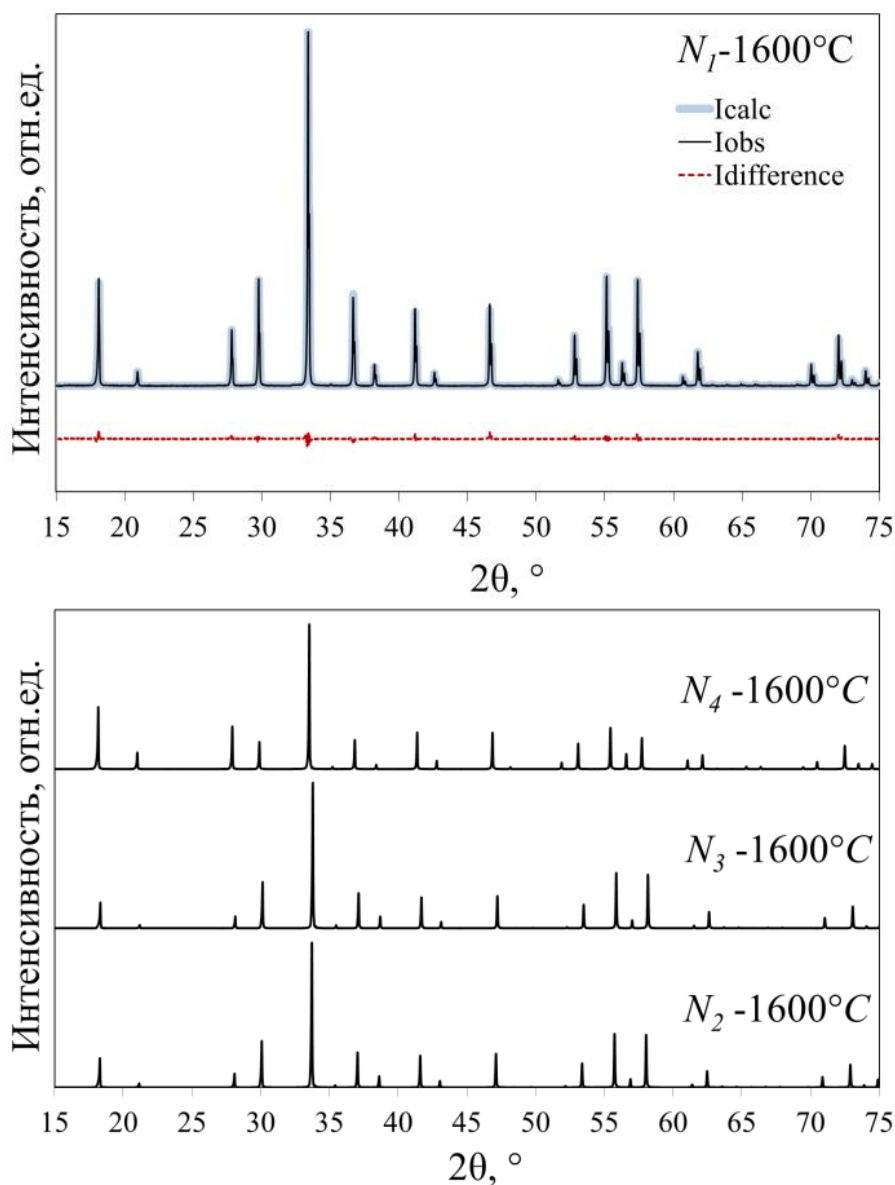


Рисунок 4.27 – Дифрактограммы образцов состава $N_1 - N_4$, прокаленных при температуре 1600°C

Таким образом, можно утверждать, что в пределах определенной области твердых растворов со структурой граната возможен синтез монофазных керамических порошков. Получение монофазного материала состава N_1 ($\text{Y}_{1,8}\text{Yb}_{0,3}\text{Sc}_{1,51}\text{Al}_{4,39}\text{O}_{12}$) свидетельствует также в пользу взаимной растворимости твердых растворов $G_5 - G_6$.

4.3 Влияние катионного состава гранатов YSAG и YbSAG на размер частиц и морфологию керамических порошков

Для оценки влияния состава оксидных композиций на размер частиц и морфологию керамических порошков были исследованы составы S_1' – S_4' методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, лазерного дифракционного анализа и газовой адсорбции БЭТ. Данные составы характеризовались близкой к максимально возможной при температуре 1600 °С концентрации скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях YbSAG и YSAG, и их стабильность была ранее подтверждена в разделе 4.2. Так как определение среднего диаметра кристаллитов d_{xrd} по уширению дифракционных линий с достаточно высокой точностью (± 2 нм) возможно для частиц диаметром 10 – 150 нм, то расчет d_{xrd} осуществляли только для образцов, синтезированных в диапазоне температур 1100 – 1400 °С. Для оценки эффективности роста кристаллитов был введен новый фактор (N), который рассчитывался как отношение объема кристаллита к объему элементарной ячейки.

Как следует из данных, представленных в таблице 4.5, в образцах S_1' и S_3' (YbSAG) при температуре 1100 °С фаза граната была полностью сформирована, средний диаметр кристаллитов совпадал в пределах погрешности измерения и не зависел от положения скандия в решетке граната.

Таблица 4.5 – Диаметр кристаллитов и параметры решетки образцов S_1' – S_4'

Шифр состава	Состав	Средний диаметр кристаллитов d_{xrd} , нм (± 2 нм)				Параметр решетки, а, Å ($\pm 0,006$ Å)	
		1100 °С	1200 °С	1300 °С	1400 °С	1100 °С	≥ 1200 °С
S_1'	$[\text{Yb}_1\text{Sc}_2][\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{1,9}][\text{Al}_3]\text{O}_{12}$	61	81	107	166**	11,785	
S_2'	$[\text{Y}_{1,1}\text{Sc}_{1,9}][\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{1,9}][\text{Al}_3]\text{O}_{12}$	23*	69	88	127	11,807*	11,827
S_3'	$[\text{Yb}_{2,98}\text{Sc}_{0,02}][\text{Sc}_{1,3}\text{Al}_{0,7}][\text{Al}_3]\text{O}_{12}$	60	75	77	108	12,148	
S_4'	$[\text{Y}_{2,95}\text{Sc}_{0,05}][\text{Sc}_{1,85}\text{Al}_{0,15}][\text{Al}_3]\text{O}_{12}$	45*	70	93	133	12,302*	12,310

* неполное формирование фазы граната

** погрешность измерения для данной точки составляла ± 5 нм

В образцах S_2' и S_4' при данной температуре процесс формирования фазы граната еще не был завершен, о чем свидетельствовали заниженные значения параметров решетки. Таким образом, внедрение скандия в количестве около 2 формульных единиц (ф.ед.) вне зависимости от занимаемого положения приводило к замедлению процесса формирования $YSAG$ по сравнению с $YbSAG$.

В целом, следует отметить, что при температурах 1100 – 1200 °С влияние состава на размер частиц было незначительным в связи с тем, что рост кристаллитов в указанном диапазоне температур замедлен за счет применения на стадии синтеза дисперсанта, что подтверждается, в том числе, микрофотографиями РЭМ.

При температурах 1300 – 1400 °С отмечали неравномерный рост кристаллитов в зависимости от состава образцов. В случае $YbSAG$ внедрение скандия в додекаэдрическую позицию приводило к более значительному росту кристаллитов по сравнению с внедрением его в октаэдрическую позицию.

Как видно из рисунка 4.28, значения N для кристаллитов в образце S_1' были 3 – 4 раза больше, чем для образцов S_3' . При этом следует отметить, что в абсолютных единицах предельная растворимость скандия в додекаэдрической позиции граната была выше, чем в октаэдрической в ~1,6 раза. Данное обстоятельство может являться одной из причин обнаруженных различий в значениях d_{xrd} и N исследуемых образцов.

В системе $YSAG$ в диапазоне температур 1200 – 1400 °С влияние положения скандия на размер кристаллитов выявлено не было. Значения N для составов S_2' и S_4' совпадало в пределах погрешности измерения. Однако анализ микрофотографий РЭМ (рис. 4.29) показал, что положение скандия оказывает существенное влияние на размер частиц порошков.

При внедрении скандия в додекаэдрическую позицию граната размер частиц керамического порошка значительно превышает таковой для образцов со скандием, внедренным преимущественно в октаэдрическую позицию

граната (рис. 4.29). Подобное поведение сохраняется как для *Y*SAG, так и для *Yb*SAG.

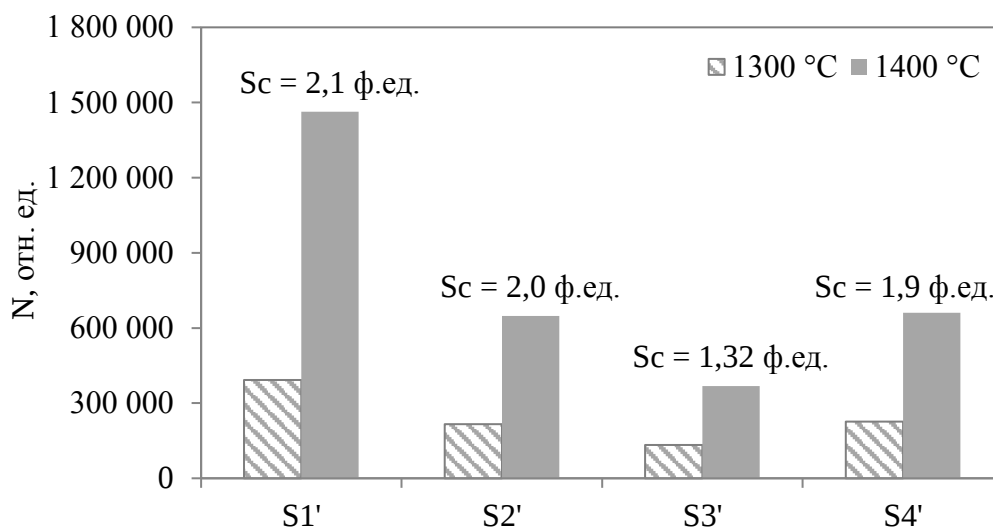


Рисунок 4.28 – Количество элементарных объемов кристаллических решеток (N , отн. ед.), в соответствующих кристаллитах образцов составов $S_1' - S_4'$

Следует отметить, что наибольшей степенью агломерации при температуре 1300 °C характеризовался образец S_2' ($n = 32,7$). Степень агломерации образцов S_1' , S_3' и S_4' была близка и составляла соответственно 16,5; 12,9 и 15,3, что хорошо согласуется с данными РЭМ.

Наблюдаемые эффекты могут быть объяснены тем, что при замещении части иттрия (иттербия) или алюминия на скандий происходит изменение среднего ионного радиуса соответствующей подрешетки, что сопровождается одновременным изменением других катионных подрешеток граната из-за наличия общих ребер (связей *O-O*) [142]. Вероятнее всего, при внедрении скандия преимущественно в додекаэдрическую позицию характер совокупных изменений структуры граната более существенный, поэтому сформированная кристаллическая решетка сильнее искажена. Вероятнее всего, именно искажения кристаллической решетки вносят значительный вклад в агломерацию кристаллитов и, как следствие, более значительный рост частиц.

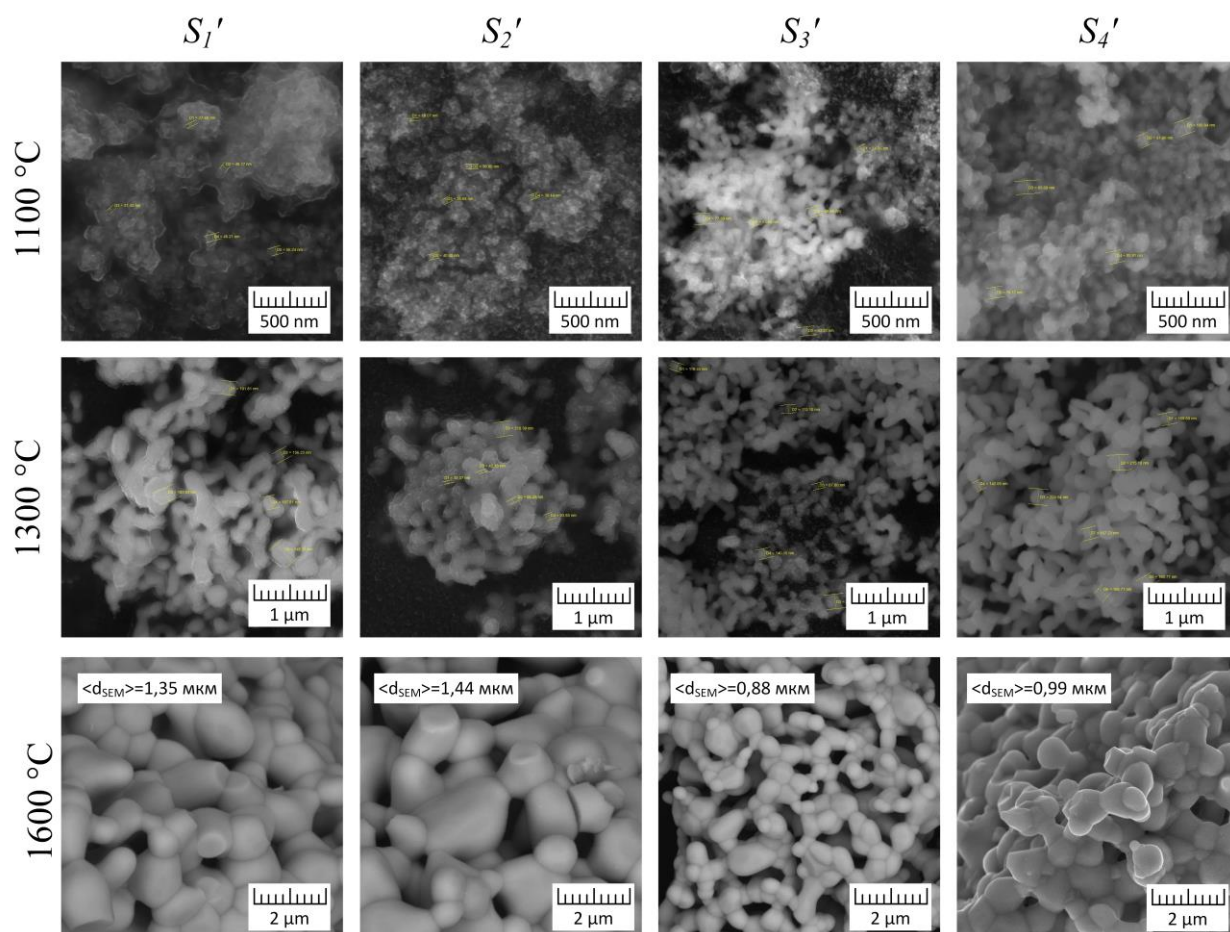


Рисунок 4.29 – Микрофотографии РЭМ керамических порошков S_1' – S_4'

Таким образом, на основании проведенных исследований было обнаружено, что в системе $YSAG$ положение скандия в решетке практически не оказывает влияния на размер кристаллитов, но его внедрение в додекаэдрическую позицию граната способствует большему росту частиц керамических порошков по сравнению с внедрением в октаэдрическую позицию граната. В системе $YbSAG$ положение скандия в решетке оказывает значительное влияние как на размер кристаллитов, так и на размер частиц керамических порошков. Таким образом, при синтезе керамических порошков для оптической керамики следует учитывать тот факт, что на их характеристики могут оказывать влияние не только технологические параметры синтеза, но и состав оксидной композиции.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. На основании исследований оксидных композиций в системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Al_2O_3 - Sc_2O_3 с использованием методов рентгенофазового анализа и Ритвельда, а также посредством применения баланса масс и эмпирических формул для определения параметра решетки соединений со структурой граната, разработана методика оценки пределов растворимости скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях иттрий-скандий-алюминиевого и иттербий-скандий-алюминиевого гранатов. Методика позволяет произвести оценку составов твердых растворов со структурой граната с доверительным интервалом ± 2 ат. %.

2. С помощью разработанной методики оценены пределы растворимости Sc^{3+} в додекаэдрической и октаэдрической позициях граната в диапазоне температур 1100 – 1700 °C:

- обнаружено, что область существования твердых растворов со структурой граната в системах Y_2O_3 - Al_2O_3 - Sc_2O_3 и Yb_2O_3 - Al_2O_3 - Sc_2O_3 сужается с увеличением температуры синтеза;

- установлено, что растворимость Sc^{3+} в додекаэдрической позиции граната уменьшается с ростом температуры как для YbSAG, так и для YSAG с достижением величин $\sim 64 \pm 2$ ат. % при 1700 °C;

- определено, что в октаэдрической позиции YbSAG предельная концентрация Sc^{3+} снижается с $89,5 \pm 2$ ат. % (1300 °C) до $66,5 \pm 2$ ат. % (1700 °C), а для YSAG не зависит от температуры синтеза и в исследуемом диапазоне температур составляет $\sim 97,5 \pm 2$ ат. %.

3. На основании анализа оксидных композиций, принадлежащих системам Y_2O_3 - Al_2O_3 - Sc_2O_3 и Yb_2O_3 - Al_2O_3 - Sc_2O_3 , было установлено, что общая растворимость Sc^{3+} при одновременном внедрении в обе позиции граната ниже, чем при легировании по одной из позиций. Данная тенденция сохраняется при увеличении температуры синтеза. В диапазоне составов оксидных композиций YSAG, записанном в общем виде как

$[Y_{3-max}Sc_{max}][Al_2]Al_3O_{12}$ – $[Y_3][Al_{2-max}Sc_{max}]Al_3O_{12}$, а также в аналогичном диапазоне для YbSAG, в исследуемом диапазоне температур не наблюдается существования непрерывного ряда твердых растворов.

4. По результатам вакуумного спекания заготовок показана практическая возможность получения оптической керамики состава $Y_{2,59}Yb_{0,28}Sc_{0,39}Al_{4,75}O_{12}$ и подтверждена стабильность материала вплоть до температуры 1850 °С.

5. На основании исследования морфологии и размера частиц керамических порошков с близким к предельному содержанию скандия в решетках гранатов YSAG и YbSAG было обнаружено, что в системе YSAG положение скандия в решетке практически не оказывает влияния на размер кристаллитов, но его внедрение в додекаэдрическую позицию граната способствует большему росту частиц керамических порошков по сравнению с внедрением в октаэдрическую позицию граната. В системе YbSAG положение скандия в решетке граната оказывает значительное влияние как на размер кристаллитов, так и на размер частиц керамических порошков.

ГЛАВА 5. Изготовление оптической керамики $YSAG:Yb$ и исследование ее оптических и теплофизических характеристик

5.1 Краткая характеристика составов $YSAG:Yb$ и условий изготовления образцов керамики

На основе результатов определения пределов растворимости скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях $YSAG$ и $YbSAG$ был выбран ряд составов для дальнейшего изучения. Исследования, представленные в главе 5, были направлены на установление влияния состава оксидных композиций $YSAG:Yb$ на характеристики керамических порошков, а также на спекаемость, оптические и теплофизические свойства оптической керамики во взаимосвязи с температурой вакуумного спекания.

В таблице 5.1 представлены составы экспериментальных образцов K_0 – K_6 . Состав K_0 был выбран в качестве контрольного образца, поскольку обладал относительно небольшой концентрацией скандия (0,38 формульных единиц (ф.ед.)), встроенного в обе подрешетки в стехиометрическом соотношении, и ранее для данного типа составов уже были получены образцы с высоким светопропусканием. В образцах составов K_1 – K_4 общая концентрация скандия составляла 1,0 ф.ед., а соотношение скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях граната последовательно изменялось, как показано в таблице 5.1. Кроме того, были синтезированы керамические порошки с заведомо избыточным содержанием иттрия (K_5) и алюминия (K_6). Проекция области существования твердых растворов со структурой граната для концентрации активатора $C(Yb) = 8,33$ ат.% (0,25 ф. ед.) и положение образцов K_0 – K_6 представлены на рисунке 5.1.

Керамические порошки были получены путем прокаливания порошков оксигидратов при температурах 1100 °С и 1600 °С в течение 2 часов со скоростью нагрева 200 °С/час. Порошки оксигидратов синтезировали способом распыления в соответствии с режимами, описанными в разделе 2.2.

В качестве спекающей добавки использовали оксид магния в количестве 0,1 масс.% по отношению к расчетной массе граната.

Таблица 5.1 – Составы экспериментальных образцов

Образец	Состав оксидной композиции	Примечание
K ₀	$Y_{2,52}Yb_{0,25}Sc_{0,23}Sc_{0,15}Al_{1,85}Al_3O_{12}$	Составы в пределах области существования монофазных твердых растворов YSAG:Yb при температуре 1600 °С
K ₁	$Y_{1,95}Yb_{0,25}Sc_{0,8}Sc_{0,2}Al_{1,8}Al_3O_{12}$	
K ₂	$Y_{2,15}Yb_{0,25}Sc_{0,6}Sc_{0,4}Al_{1,6}Al_3O_{12}$	
K ₃	$Y_{2,35}Yb_{0,25}Sc_{0,4}Sc_{0,6}Al_{1,4}Al_3O_{12}$	
K ₄	$Y_{2,55}Yb_{0,25}Sc_{0,2}Sc_{0,8}Al_{1,2}Al_3O_{12}$	
K ₅	$Y_{2,91}Yb_{0,29}Sc_{1,14}Al_{0,66}Al_3O_{12}$	Избыточное содержание иттрия
K ₆	$Y_{2,33}Yb_{0,27}Sc_{0,40}Al_{2,05}Al_3O_{12}$	Избыточное содержание алюминия

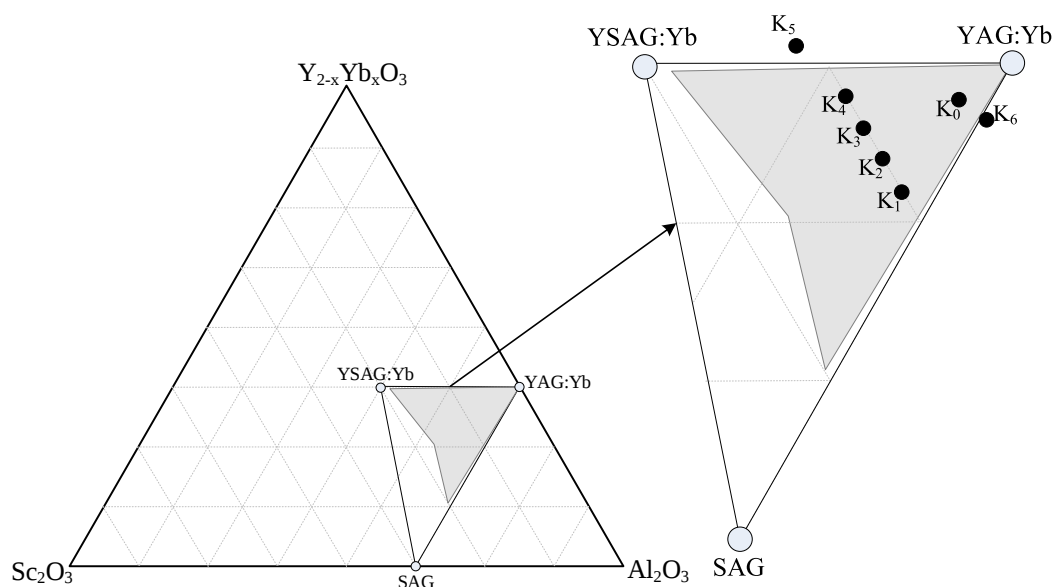


Рисунок 5.1 – Проекция области существования твердых растворов

$Y_{3-x-y}Yb_xSc_{y+z}Al_{5-z}O_{12}$, где $x = \text{const} = 0,25$; $y = \text{var}$ и $z = \text{var}$ – содержание

скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях граната

соответственно и положение составов экспериментальных образцов $K_0 - K_6$

Из керамических порошков, синтезированных при температуре 1100 °С, изготавливали заготовки в виде дисков диаметром 13 мм и 20 мм и толщиной 5 мм методами одноосного и холодного изостатического прессования. Затем заготовки обжигали на воздухе при температуре 1300 °С в течение 10 ч. Вакуумное спекание заготовок проводили в диапазоне температур 1725 – 1850 °С с шагом 25 °С. После вакуумного спекания полученные образцы шлифовали и полировали.

5.2 Влияние состава оксидных композиций на свойства порошков оксигидратов и керамических порошков $YSAG:Yb$

5.2.1 Влияние состава порошков оксигидратов на их свойства

Порошки оксигидратов исследуемых составов исследовали методами лазерного дифракционного анализа (ЛДА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Анализ полученных результатов показал, что существенных отличий в морфологии исследуемых образцов выявлено не было.

Типичная гистограмма гранулометрического состава порошка оксигидратов представлена на рисунке 5.2 на примере образца K_0 . Микрофотографии РЭМ указанного порошка оксигидратов представлены на рисунке 5.3.

Как видно из рисунка 5.2, распределение частиц по размерам было близко к монодисперсному. Средний размер агрегатов составлял порядка 25 мкм. Максимальный размер агрегатов не превышал 100 мкм. Агрегаты имели пористую структуру и состояли из частиц с размерами не более 50 нм (рис. 5.3).

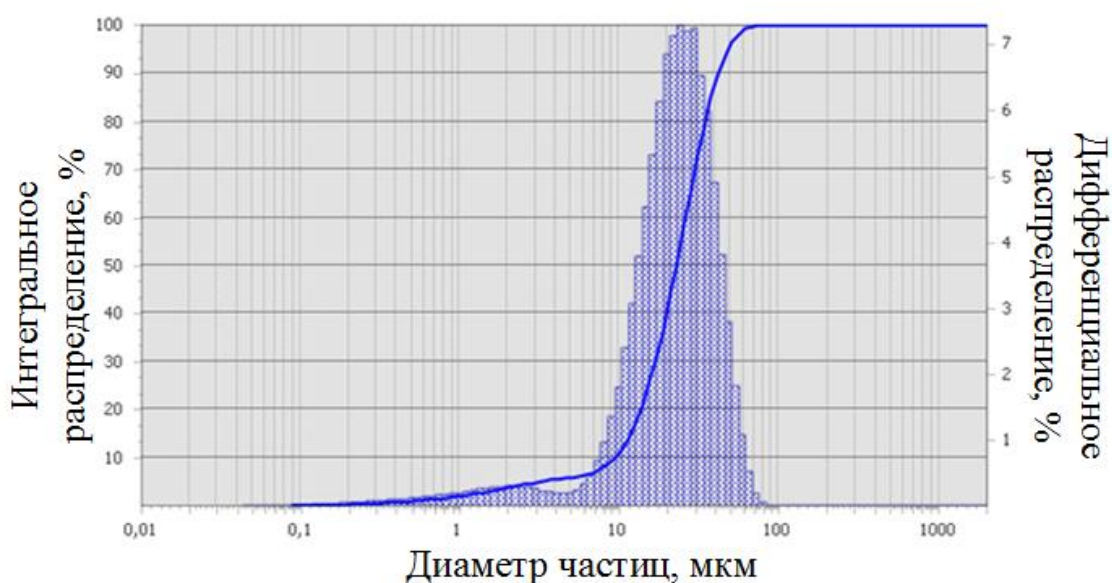


Рисунок 5.2 – Гранулометрический состав порошков оксигидратов

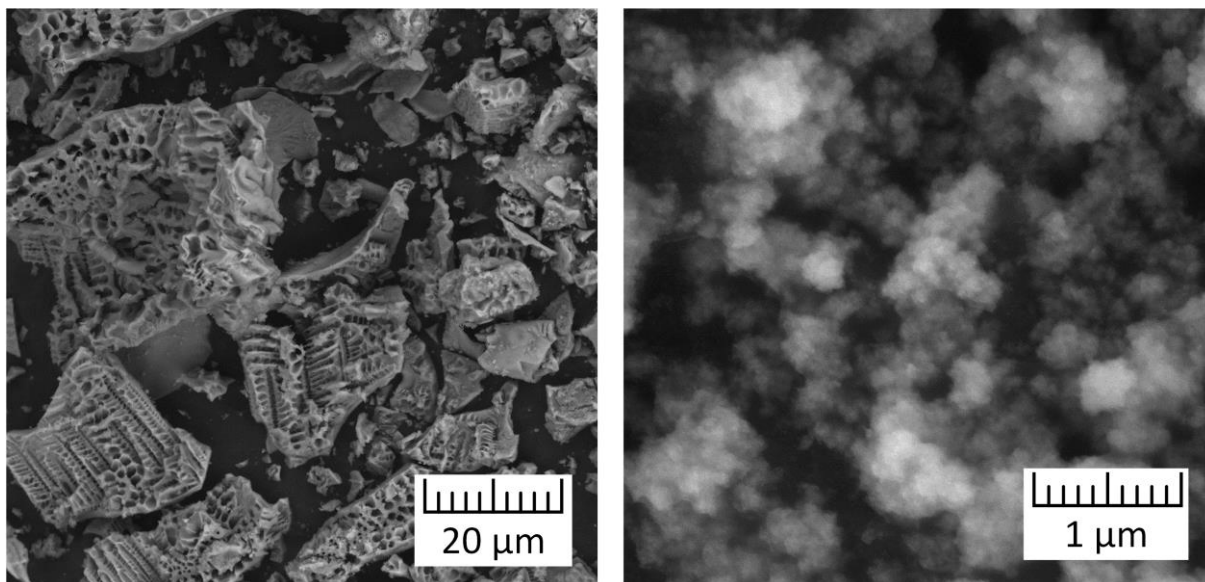


Рисунок 5.3 – Микрофотографии РЭМ порошков оксигидратов

Форма и размер агрегатов обусловлены параметрами синтеза. Полученные агрегаты были достаточно хрупкими, легко подвергались измельчению. В процессе дезагрегации размер агрегатов образцов уменьшился почти в десять раз ($d_{10} = 1,1$ мкм; $d_{50} = 3,6$ мкм; $d_{90} = 11,9$ мкм), разница данных величин для всех образцов не превышала $\pm 5\%$.

Для определения температуры фазового перехода и регистрации потери массы проводили синхронный термический анализ порошков оксигидратов методами дифференциально-термического анализа (DTA) и термогравиметрии (TG). Кривые DTA/TG, иллюстрирующие термические превращения, происходящие в порошках оксигидратов, представлены на рисунке 5.4.

Следует отметить, что скорость съемки кривых DTA/TG в методе синхронного термического анализа в рамках данного эксперимента составляла 25 °C/мин. Данная величина значительно выше скорости прокаливания основного объема материала, составляющей $\sim 2,6$ °C/мин (157 °C/час). При применении более медленного нагрева температуры фазового перехода смещаются в сторону более низких температур на величину порядка 30 °C. Однако для установления существенных различий в кривых DTA/TG

экспериментальных образцов в рамках данного эксперимента съемка с медленной скоростью не требовалась.

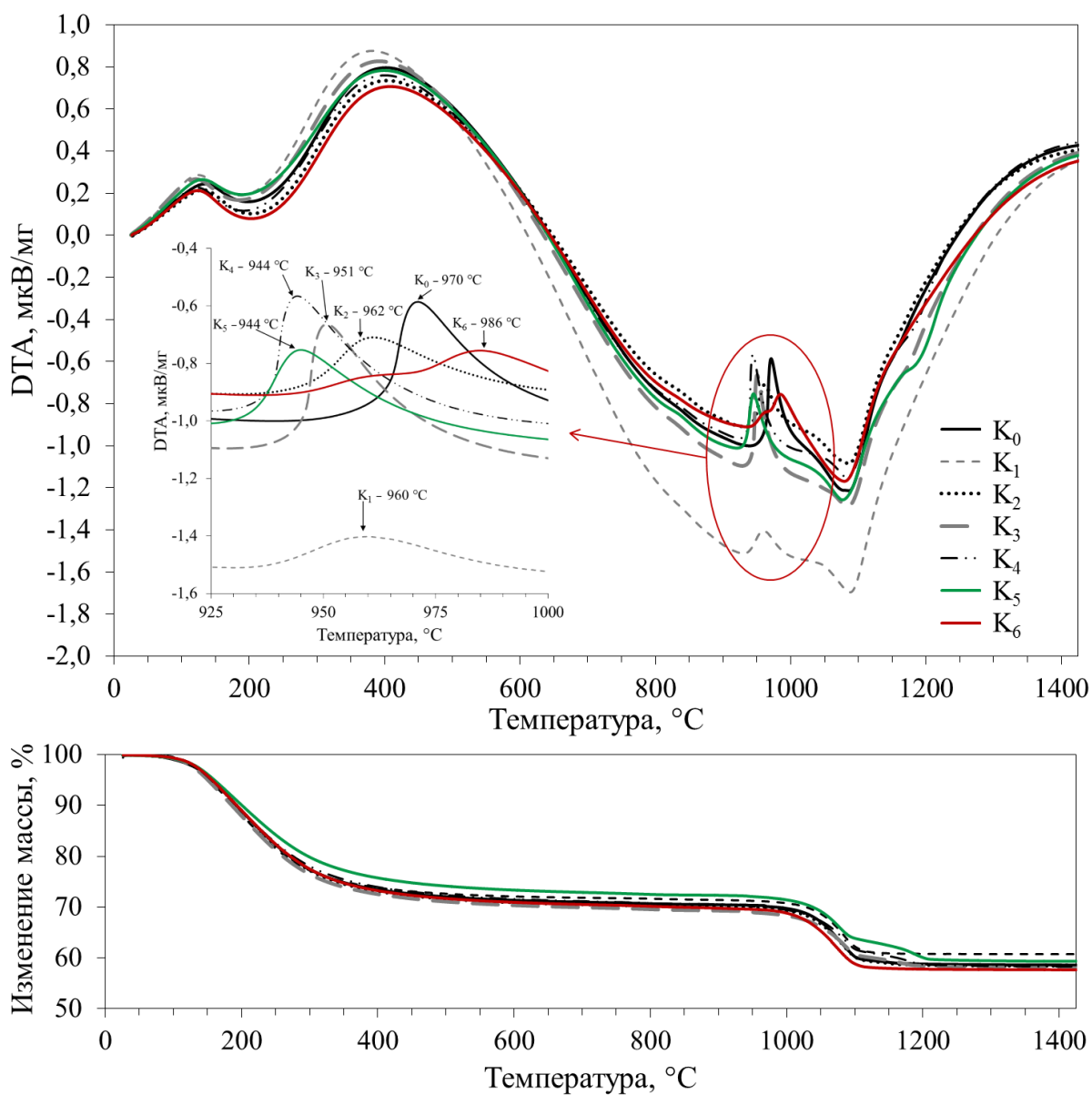


Рисунок 5.4 – Кривые *DTA/TG* исследуемых порошков оксигидратов составов $K_0 - K_6$

Анализ кривой *TG* показал, что наибольшая потеря массы происходит при температурах до 400 °C. Данный эффект обусловлен потерей адсорбированной влаги и кристаллизационно-связанной воды.

Локальная потеря массы в диапазоне температур 1000 – 1200 °C (порядка 10 %) связана с термическим разложением и десорбцией сульфатных групп.

Для большинства образцов данный процесс был завершён при 1100 °С. Однако в случае с образцом состава K_5 (образец с избытком иттрия) потеря массы была завершена при температуре ~1200 °С.

Данный факт может быть объяснён следующим образом: при температуре 1000 °С сульфатные группы связаны преимущественно с иттрием в форме окисульфата; общее содержание иттрия в образце K_5 является максимальным, соответственно, большее его количество могло быть связано в виде окисульфата, на разложение которого потребовалось больше времени.

На кривых *DTA* наблюдались экзотермические эффекты, обусловленные разложением гидроксидов и образованием оксидов металлов в интервале температур 50 – 800 °С, а также фазовым переходом аморфного материала в гранат (максимумы от 944 до 986 °С соответственно). Разница температур фазового перехода исследуемых образцов была небольшой, однако превышала величину погрешности измерения (± 3 °С).

Среди образцов, принадлежащих области существования твердых растворов со структурой граната ($K_0 - K_4$), наибольшая температура фазового перехода была зафиксирована для образца K_0 (970 °С) с минимальной концентрацией скандия (0,38 ф.ед.). В образцах с концентрацией скандия 1 ф.ед. наблюдалась тенденция к смещению температуры фазового перехода в область более низких температур по мере увеличения содержания скандия в октаэдрической позиции граната.

Вероятно, увеличение концентрации скандия в решетке граната способствует снижению температуры превращения оксигидратов в гранат. При этом наибольший эффект достигается при внедрении скандия преимущественно в октаэдрическую позицию граната.

Для образцов состава K_5 , основываясь на данных для $K_1 - K_4$, следовало ожидать ещё большего снижения температуры фазового перехода. Однако температура фазового перехода составляла 944 °С, как и для K_4 , что вероятнее всего связано с тем фактом, что состав K_5 лежал вне области монофазных составов и характеризовался избытком иттрия.

Максимальная температура фазового перехода была зафиксирована для образца состава $K_6 - 986\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данный факт может быть обусловлен совокупным влиянием следующих факторов: невысокое содержание скандия в решетке граната, внедрение скандия только в додекаэдрическую позицию граната, а также избыточное содержание алюминия.

Для дальнейших исследований порошки оксигидратов были прокалены при температурах $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (наноразмерный керамический порошок для изготовления заготовок оптической керамики) и $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (оценка фактического состава синтезированных материалов).

5.2.2 Влияние состава оксидных композиций на свойства керамических порошков $YSAG:Yb$

На рисунке 5.5 представлены дифрактограммы керамических порошков, синтезированных при температурах $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. В таблице 5.2 приведены данные о фазовом составе и параметрах решетки экспериментальных образцов при температуре $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблица 5.2 – Фазовый состав и параметры решетки образцов

Образец	Состав	Фазовый состав			Параметр решетки, а, Å $\pm 0,006\text{ Å}$	
		Гранат	YAM	Al_2O_3	Эксп.	Расчет
K_0	$Y_{2,52}Yb_{0,25}Sc_{0,23}Sc_{0,15}Al_{1,85}Al_3O_{12}$	100 %	—	—	12,012	12,008
K_1	$Y_{1,95}Yb_{0,25}Sc_{0,8}Sc_{0,2}Al_{1,8}Al_3O_{12}$	100 %	—	—	11,960	11,954
K_2	$Y_{2,15}Yb_{0,25}Sc_{0,6}Sc_{0,4}Al_{1,6}Al_3O_{12}$	100 %	—	—	12,014	12,009
K_3	$Y_{2,35}Yb_{0,25}Sc_{0,4}Sc_{0,6}Al_{1,4}Al_3O_{12}$	100 %	—	—	12,064	12,063
K_4	$Y_{2,55}Yb_{0,25}Sc_{0,2}Sc_{0,8}Al_{1,2}Al_3O_{12}$	100 %	—	—	12,118	12,117
K_5	$Y_{2,91}Yb_{0,29}Sc_{1,14}Al_{0,66}Al_3O_{12}$	94,4 %	5,6 %	—	12,232	*
K_6	$Y_{2,33}Yb_{0,27}Sc_{0,40}Al_{2,05}Al_3O_{12}$	96,8 %	—	3,2 %	11,980	*

*составы не принадлежат области монофазных составов при температуре $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, расчет не проводили

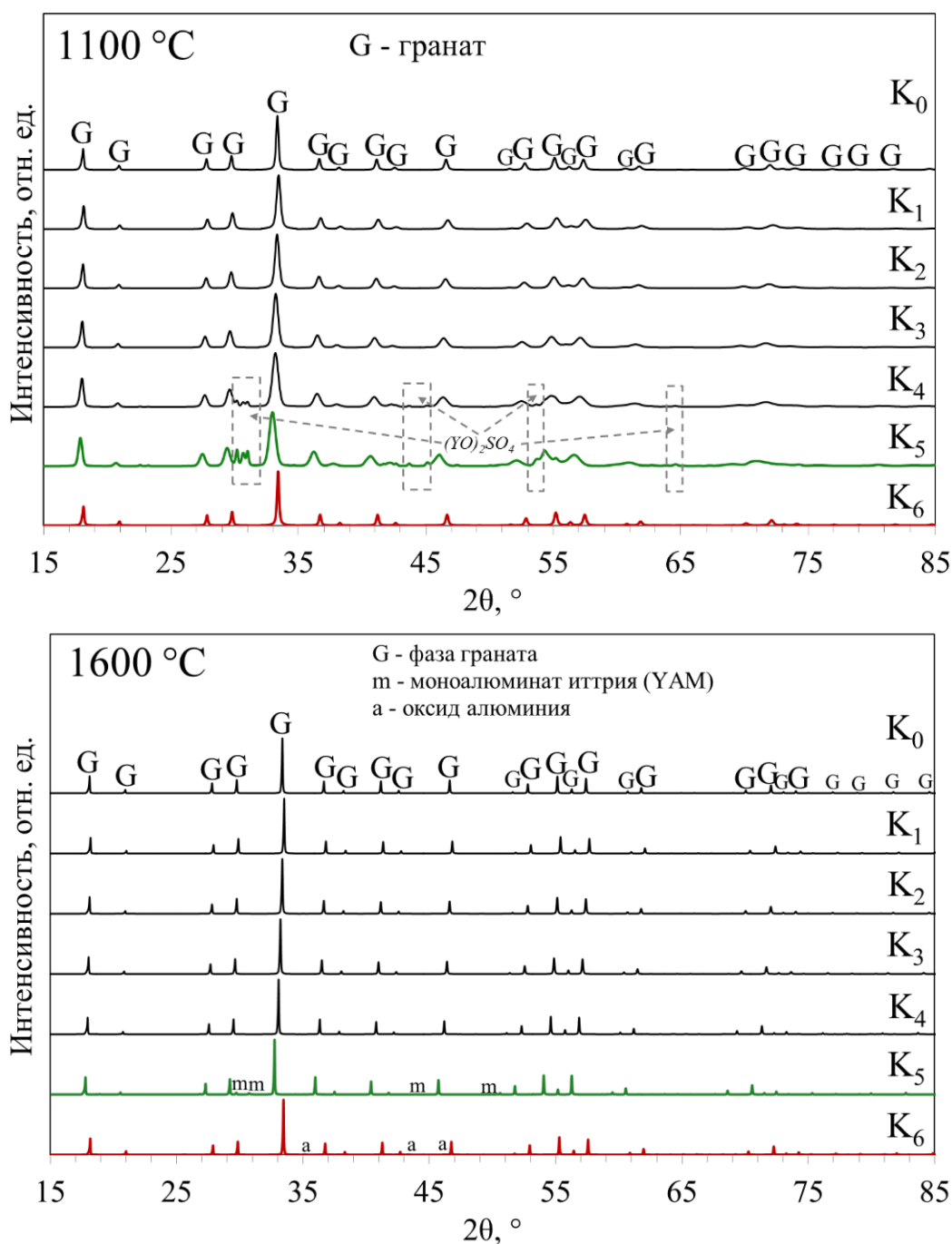


Рисунок 5.5 – Дифрактограммы керамических порошков составов $K_0 - K_6$, синтезированных при температурах 1100 °C и 1600 °C, соответственно

Как можно видеть, при температуре 1100 °C в образцах составов $K_0 - K_3$ и K_6 отсутствовали примесные фазы. В образцах составов K_4 и K_5 было обнаружено присутствие оксисульфата иттрия. Данный факт хорошо согласуется результатами исследования фазового состава для образцов серии С (раздел 3.2), для которых было характерно увеличение содержания

оксисульфата иттрия при температуре прокаливания 1100 °С по мере увеличения доли скандия в октаэдрической позиции граната. Таким образом, разница в фазовом составе объясняется процессами формирования структуры граната в присутствии сульфат-ионов. Следует отметить, что при температуре 1100 °С для образца K_6 не было обнаружено примесных фаз, что вероятнее всего связано со сложностью детектирования малых количеств оксида алюминия, находящегося в наноразмерном состоянии.

При температуре 1600 °С все составы, лежащие в пределах области существования твердых растворов со структурой граната ($K_0 - K_4$), были монофазными. Экспериментальные и расчетные значения величин параметра решетки совпадали в пределах погрешности измерения, что говорит о соответствии фактического состава заданному. В образцах составов K_5 и K_6 было обнаружено присутствие примесных фаз $Y_4Al_2O_9$ (YAM) и Al_2O_3 соответственно, как и ожидалось в соответствии с отклонением исходных составов от стехиометрии.

При температуре 1100 °С существенных отличий в морфологии керамических порошков составов $K_0 - K_4$ и K_6 обнаружено не было. На рисунке 5.6 представлены микрофотографии РЭМ керамических порошков, прокаленных при температуре 1100 °С на примере образца состава K_0 . Как можно видеть, керамические порошки характеризовались достаточно однородной структурой, агрегаты и агломераты имели рыхлую структуру. Размер индивидуальных частиц был менее 100 нм.

Из всего ряда исследуемых образцов выделялся только образец K_5 , для которого наблюдалась тенденция к сильной агломерации, что нашло отражение в расчетной величине степени агломерации n : для образцов K_0, K_1, K_2, K_3, K_4 и K_6 $n \leq 8$; для K_5 величина $n = 37$.

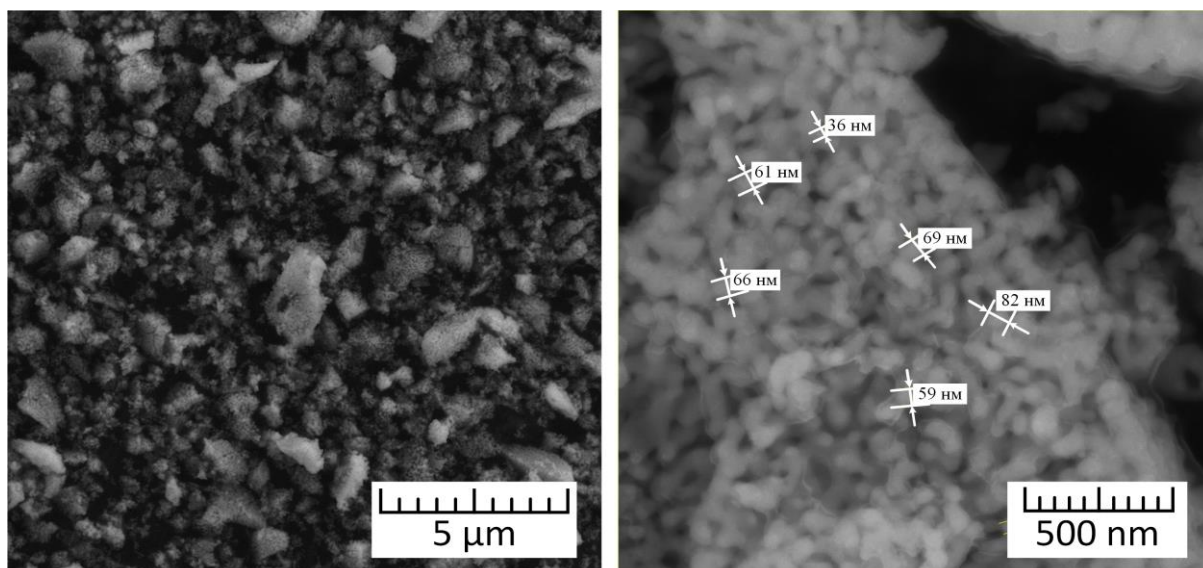


Рисунок 5.6 – Микрофотографии РЭМ керамического порошка состава K_0 , синтезированного при температуре 1100 °С

При температуре 1600 °С керамические порошки составов $K_0 - K_4$ характеризовались схожей морфологией (рис. 5.7). Размер частиц существенно увеличился до величин порядка 0,5 мкм, порошки характеризовались наличием плотных спеков с разветвленной структурой.

В то же время, для керамических порошков состава K_5 с избыточным содержанием моноалюмината иттрия по данным РЭМ размеры частиц достигали величин порядка 2 – 3 мкм, спекы имели более плотную и менее разветвленную структуру. Для образцов с избытком алюминия K_6 при сопоставимом с образцами $K_0 - K_4$ размере частиц, аналогично K_5 , визуально наблюдалась более плотная структура агрегатов.

Таким образом, присутствие в составе керамических порошков примесных фаз приводило к увеличению степени агломерации, и, в случае избытка иттрия, более существенному росту частиц.

Температура
синтеза 1600 °С

K_0, K_1, K_2, K_3, K_4
монофазные материалы

K_5 — избыток YAM

K_6 — избыток Al_2O_3

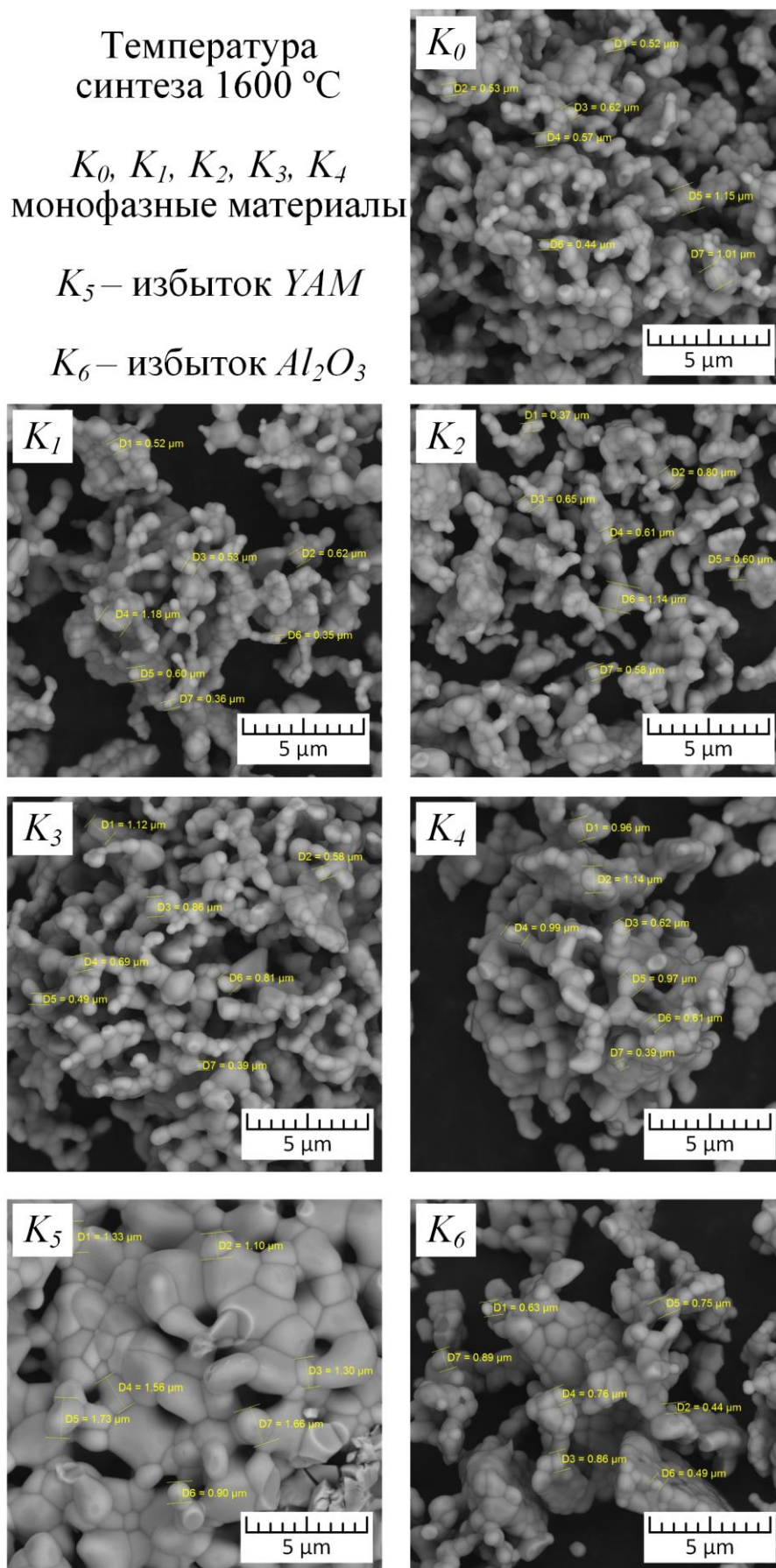


Рисунок 5.7 – Микрофотографии РЭМ керамических порошков $K_0 - K_6$, синтезированных при температуре 1600 °С

5.3 Влияние состава оксидных композиций на свойства образцов керамики YSAG:Yb

5.3.1 Дилатометрические исследования заготовок оптической керамики

На рисунке 5.8 представлены кривые усадки $dL/L_0(T)$ и скорости усадки $dL/dt(T)$, полученные в результате дилатометрического исследования образцов $K_0 - K_4$. До температуры 1300 °C наблюдалось незначительное тепловое расширение образцов (около 0,57% от K_0 для K_1 , до 0,74% для K_2), кривые зависимости $dL/L_0(T)$ для всех образцов практически совпадают. При температуре выше 1300 °C характер кривых становится индивидуальным для каждого образца.

Характерные температуры процесса усадки образцов $K_0 - K_4$ приведены в таблице 5.3. Так, кривая $dL/L_0(T)$ образца K_0 имеет практически линейный характер в диапазоне температур 1550 – 1700 °C, значение dL/dt лежит в диапазоне -0,7 – -0,95%/мин. У остальных образцов диапазон температур значительной усадки намного уже: 1640 – 1710 °C для образца K_1 и 1670 – 1740 °C для образцов K_2, K_3, K_4 . При этом значения dL/dt лежат в диапазоне -1,2 – -2%/мин для этих температур. Такое отличие усадки образцов K_0 и $K_1 - K_4$ между собой вероятнее всего связано с общей концентрацией скандия в системе.

В ходе дилатографического исследования удалось установить температуру плавления образца K_1 (1829 °C). Остальные образцы при нагревании до 1870 °C в условиях камеры прибора *Netzsch DIL 402C* не расплавились.

Конечные значения усадки образцов отличаются незначительно, лежат в диапазоне 22,86% (K_0) – 24,64% (K_4). Подобное расхождение в 1,78% может быть объяснено небольшими отличиями в свойствах исходных порошков ввиду разницы состава.

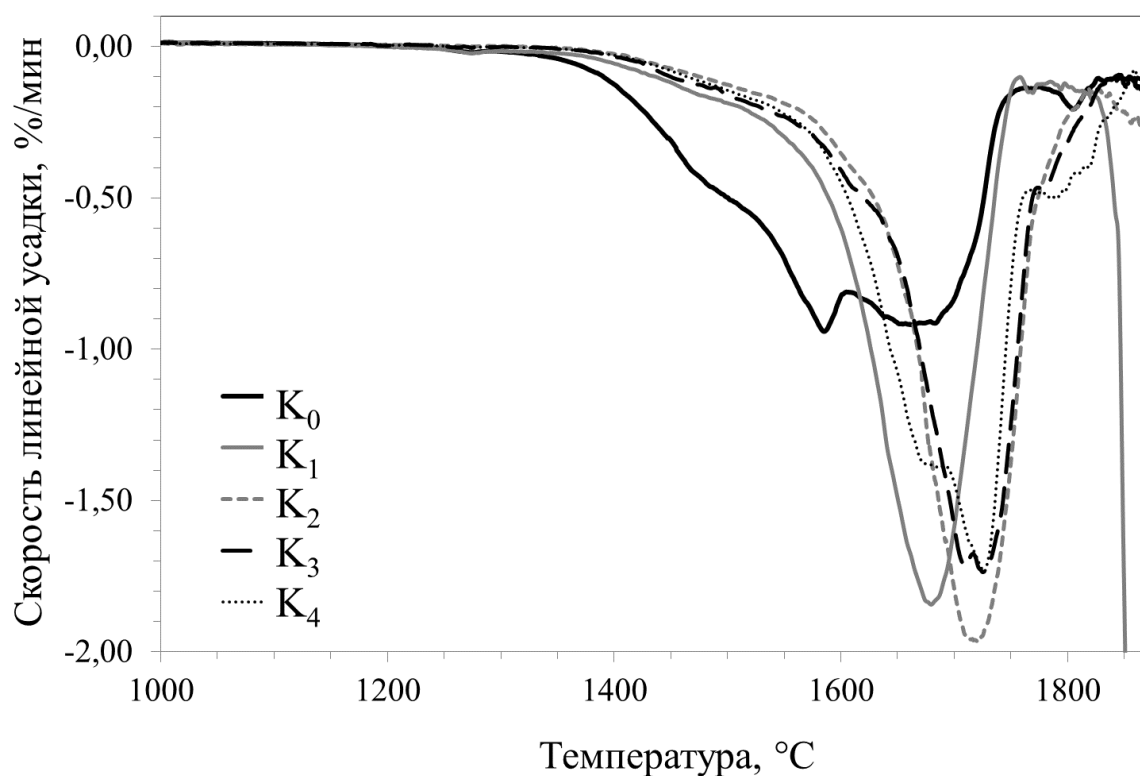
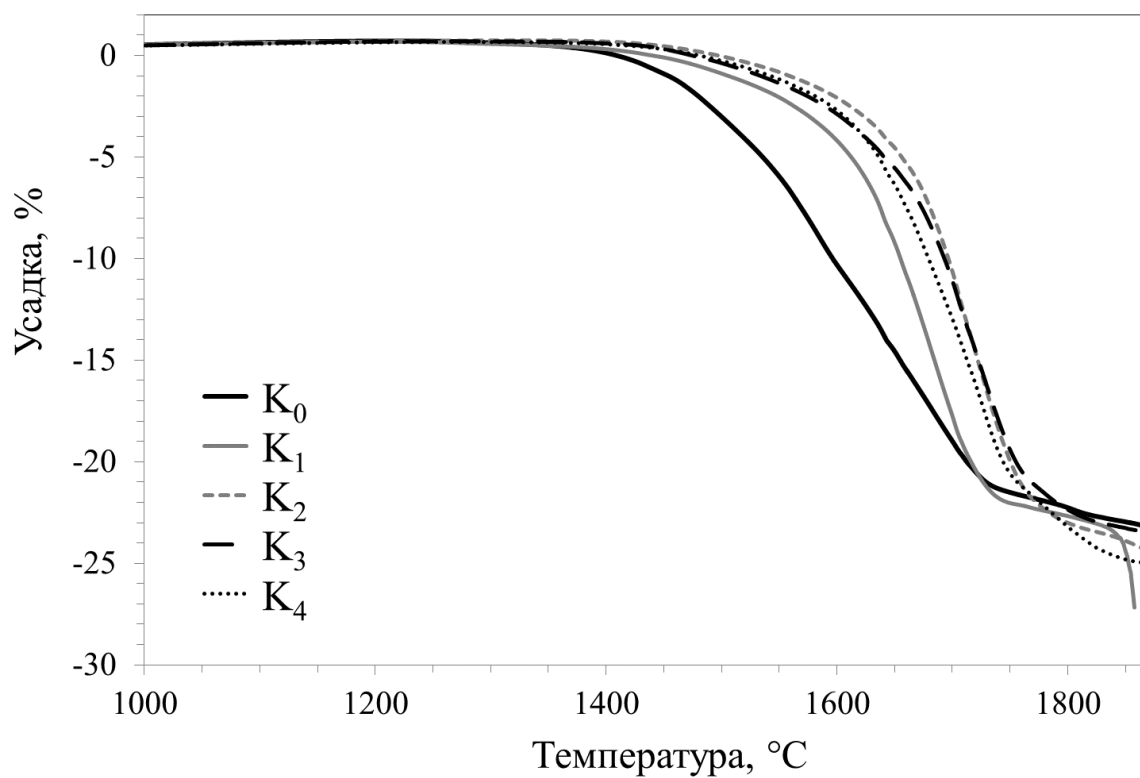


Рисунок 5.8 – Кривые усадки и скорости линейной усадки заготовок оптической керамики составов $K_0 - K_4$

Таблица 5.3 – Характерные температуры процесса усадки заготовок

Шифр образца	Температура начала усадки, °C	Температура конца усадки, °C	Температура максимальной скорости усадки, °C	Температура плавления, °C	Значение усадки при 1840 °C, %
K_0	1392	1738	1585	–	22,86
K_1	1466	1755	1680	1829	23,46
K_2	1480	1824	1717	–	23,68
K_3	1424	1841	1726	–	23,16
K_4	1466	1847	1725	–	24,64
K_5	1440	1840	1580	1865	26,36
K_6	1160	1813	1633	–	25,40

Аналогичным образом были исследованы образцы составов K_5 и K_6 с избытком иттрия и избытком алюминия соответственно (рис. 5.9).

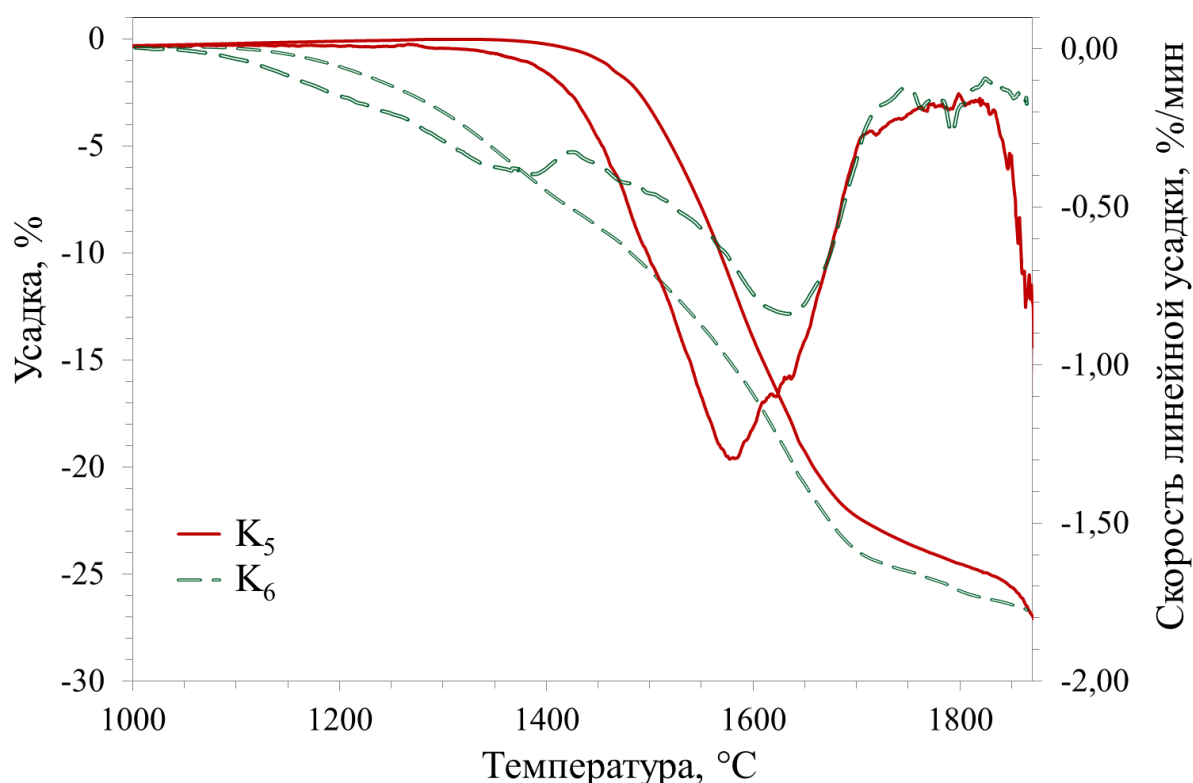


Рисунок 5.9 – Кривые усадки и скорости линейной усадки заготовок керамики составов K_5 и K_6

Как видно из рисунков 5.8 и 5.9, форма кривых скорости усадки для образца K_5 была подобна таковым для образцов K_1 – K_4 , а для K_6 была близка к

образцу K_0 . Данный факт может быть объяснен близостью концентраций скандия в указанных группах составов (таблица 5.1). Вероятно, концентрация скандия оказывает значительное влияние на изменение скорости усадки образцов.

Отличительной особенностью образца K_6 была пониженная температура начала скорости усадки ($1160\text{ }^{\circ}\text{C}$). Данный факт может быть связан с тем, что для составов гранатов с избытком алюминия характерны пониженные температуры плавления, а, соответственно, и пониженные температуры размягчения и начала спекания.

5.3.2 Влияние состава оксидной композиции на температуру вакуумного спекания и свойства керамики

Заготовки образцов $K_0 - K_6$ в виде дисков спекали в диапазоне температур $1725 - 1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. В случае, если при какой-либо температуре спекания происходило образование механической смеси, то для данного состава спекание при более высокой температуре не проводили.

Внешний вид образцов $K_0 - K_6$ после спекания, шлифовки и полировки, во всем исследуемом диапазоне представлен на рисунке 5.10. Образцы, спеченные при температуре $1725\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также K_1 ($1800\text{ }^{\circ}\text{C}$), K_2 ($1850\text{ }^{\circ}\text{C}$), K_5 ($1850\text{ }^{\circ}\text{C}$) и K_6 ($1800\text{ }^{\circ}\text{C}$), представлены без механической обработки.

Как показано на рисунке 5.10, температура $1725\text{ }^{\circ}\text{C}$ оказалась недостаточной для полного прохождения процессов спекания исследуемых составов $K_0 - K_4$. Все образцы характеризовались высокой пористостью, светопропускание отсутствовало. Величина относительной плотности заготовок составляла от $78,3\%$ (K_4) до $91,6\%$ (K_1). Для образцов $K_1 - K_4$ величина объемной и линейной усадки возрастала по мере увеличения количества скандия в додекаэдрической решетке граната.



Рисунок 5.10 – Внешний вид образцов K_0 – K_6 после спекания и механической обработки

При увеличении концентрации скандия в октаэдрической позиции граната оптимальные режимы спекания смещались в область более высоких температур, в пользу чего свидетельствуют данные об изменении величин светопропускания керамики (рис. 5.11).

В целом, для исследуемых составов наблюдался экстремальный характер изменения оптического качества заготовок от температуры спекания. При превышении определенной температуры происходило резкое ухудшение оптических характеристик образцов, как это видно на примере образцов K_1 и K_2 , спеченных при температурах 1800 °C и 1850 °C соответственно.

Ухудшение оптического качества сопровождалось формированием полупрозрачного сильноокрашенного материала со средним размером зерен порядка сотен микрометров. Данный эффект может быть связан с нестабильностью составов с большой концентрацией скандия в додекаэдрической позиции граната при высоких температурах и с их распадом на механическую смесь, состоящую из фазы $YSAG:Yb$ с пониженной

концентрацией скандия и примесных фаз. Причем, чем выше содержание скандия в додекаэдрической позиции граната, тем ниже температура распада твердого раствора.

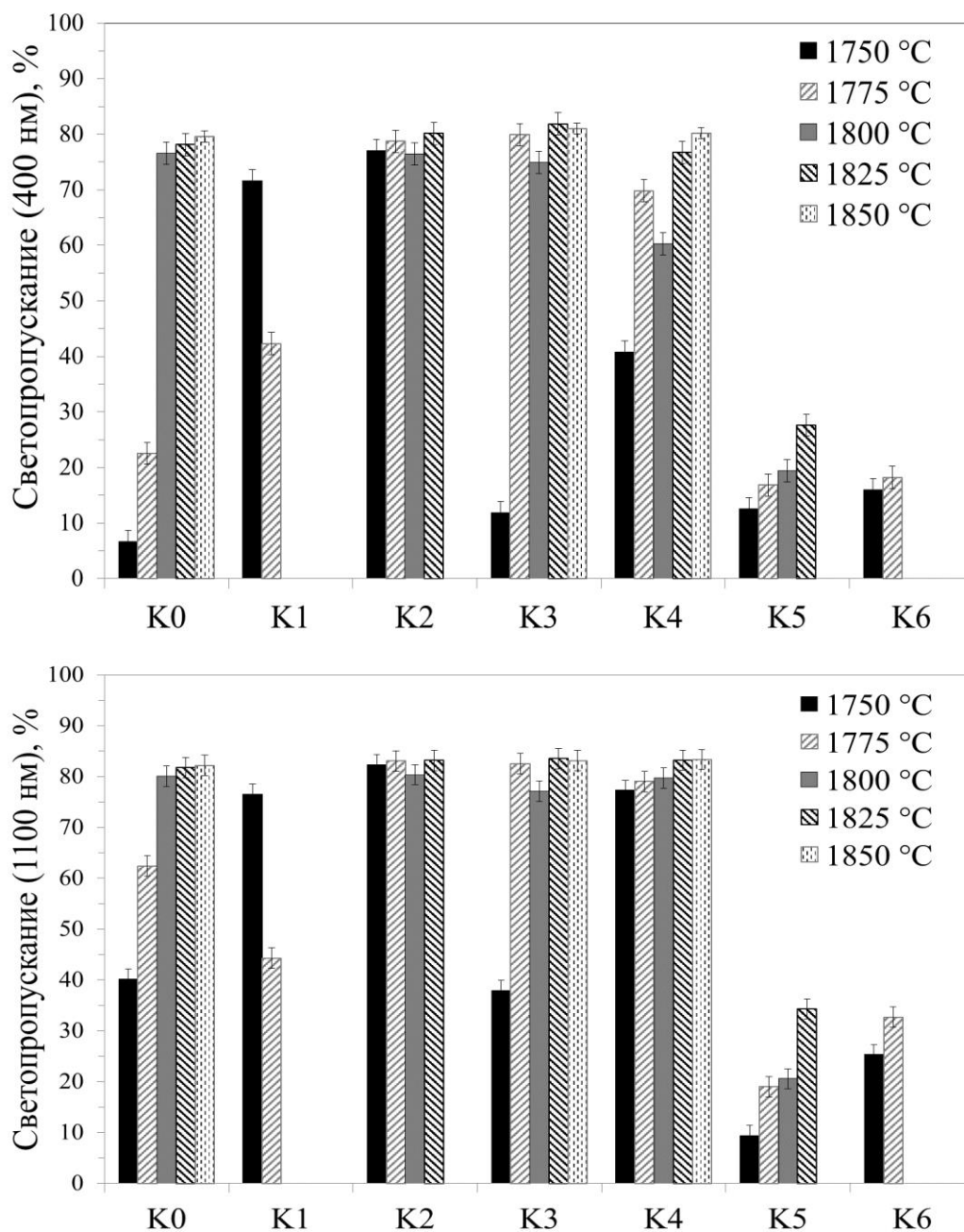


Рисунок 5.11 – Светопропускание образцов $K_0 - K_6$ после спекания при длинах волн 400 нм и 1100 нм (толщина образцов 1 мм)

В пользу распада твердого раствора на механическую смесь свидетельствовали также данные методов РЭМ и EDX. Как можно видеть (рис.

5.12), в образце K_1 при 1775 °С уже начался распад твердого раствора. Состав его зерен соответствует гранату, а межзеренное пространство заполнено примесной фазой, состоящей преимущественно из скандия и алюминия.

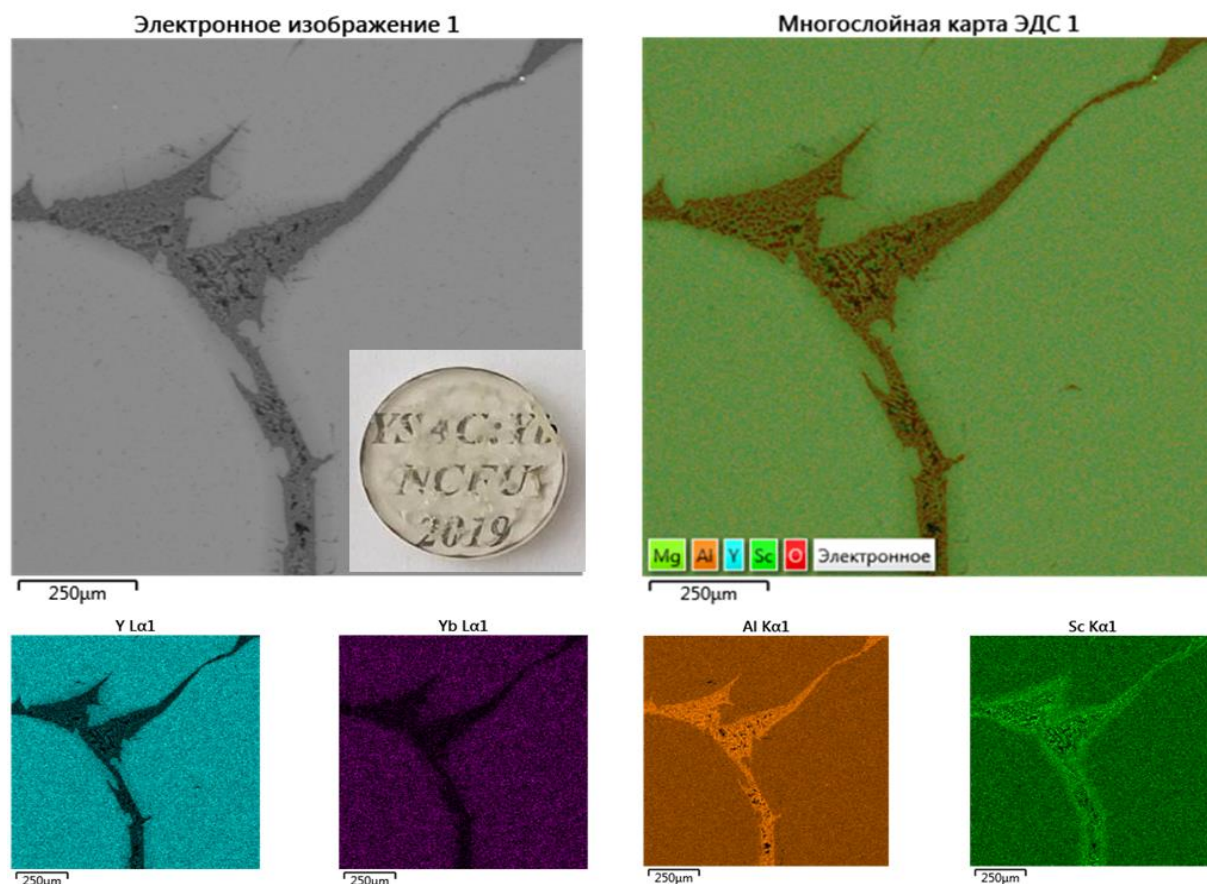


Рисунок 5.12 – Микрофотография и карта элементного состава поверхности образца оптической керамики K_1 , спеченного при 1775 °С

Для образца состава K_3 при температуре 1850 °С наблюдалось частичное размягчение материала, выражающееся в формировании конусообразной формы заготовки. Такое же поведение было замечено для образцов K_1 и K_2 при температурах, предшествующих распаду твердого раствора (рис. 5.13).

Важно отметить, что, согласно данным дилатометрического анализа заготовок, температура распада твердых растворов составов K_1 и K_2 ниже их точки плавления ($T_{пл.} = 1829$ °С для K_1 ; $T_{пл.} > 1870$ °С для K_2). В результате можно сделать предположение о том, что распад твердого раствора состава K_3 следует ожидать при температурах 1860 – 1870 °С.

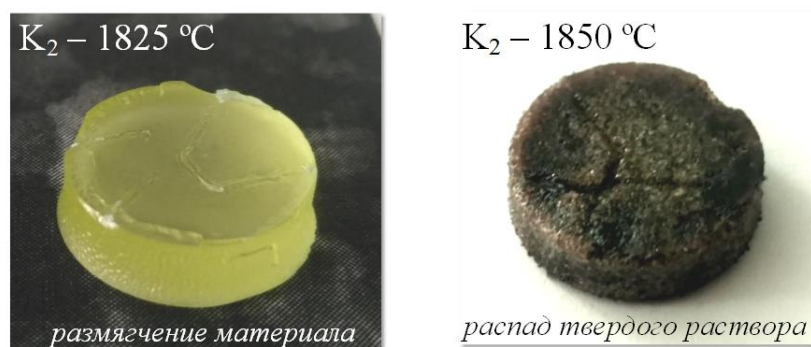


Рисунок 5.13 – Внешний вид образцов керамики состава K_2 , спеченных при температурах 1825 °C и 1850 °C

Для образцов состава K_4 в исследуемом диапазоне температур признаков размягчения материала или распада твердого раствора зафиксировано не было. Поскольку данный состав сопоставим с известными монокристаллами YSAG, вероятнее всего материал может сохранять свою стабильность вплоть до температуры плавления.

На рисунке 5.14 представлены спектры светопропускания образцов $K_0 - K_4$, спеченных при температурах, соответствующих максимальному светопропусканию (рис. 5.11).

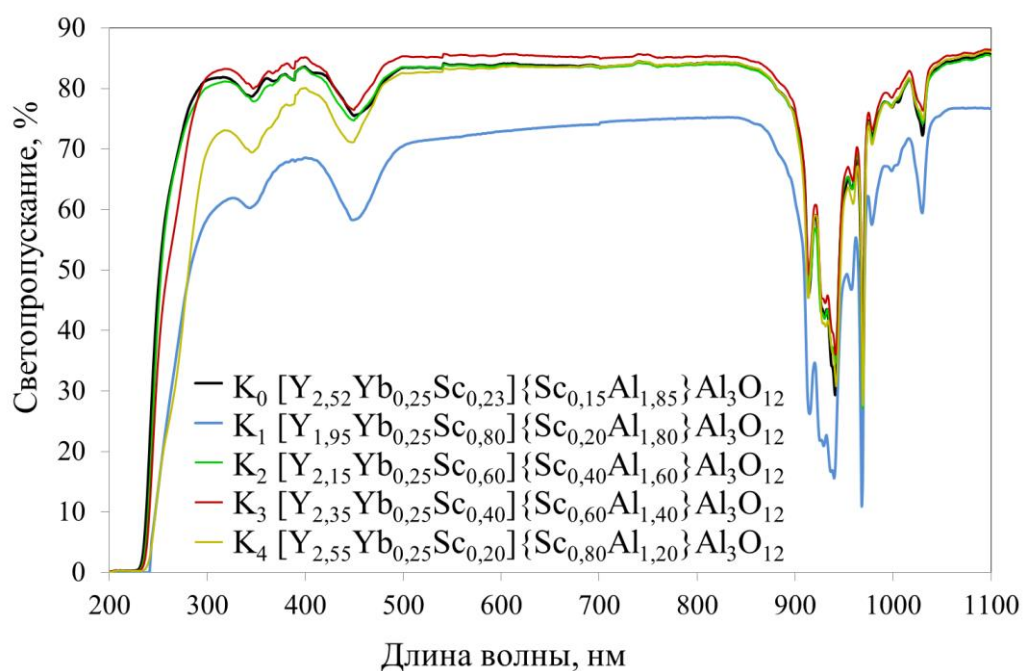


Рисунок 5.14 – Спектры светопропускания образцов оптической керамики $K_0 - K_4$

Светопропускание полученных образцов в видимом и ближнем ИК-диапазоне составляло порядка 80%, за исключением образца K_1 . Для образцов состава K_1 диапазон возможных температур вакуумного спекания очень узок, в рамках данного эксперимента прецизионный подбор оптимальной температуры вакуумного спекания не осуществляли.

Полосы поглощения на длинах волн ~ 350 нм и ~ 450 нм обусловлены присутствием в структуре граната дефектов, вызванных переходом части иттербия из Yb^{3+} в Yb^{2+} , и вакансиями по кислороду (Vo)[197]. В дальнейшем дефекты могут быть устранены путем проведения окислительного отжига на воздухе, однако вопрос влияния условий данного процесса на светопропускание требует отдельного изучения.

Анализ данных о теплофизических характеристиках образцов керамики показал, что положение скандия в решетке граната практически не оказывает влияния на теплопроводность образцов (рис. 5.15).

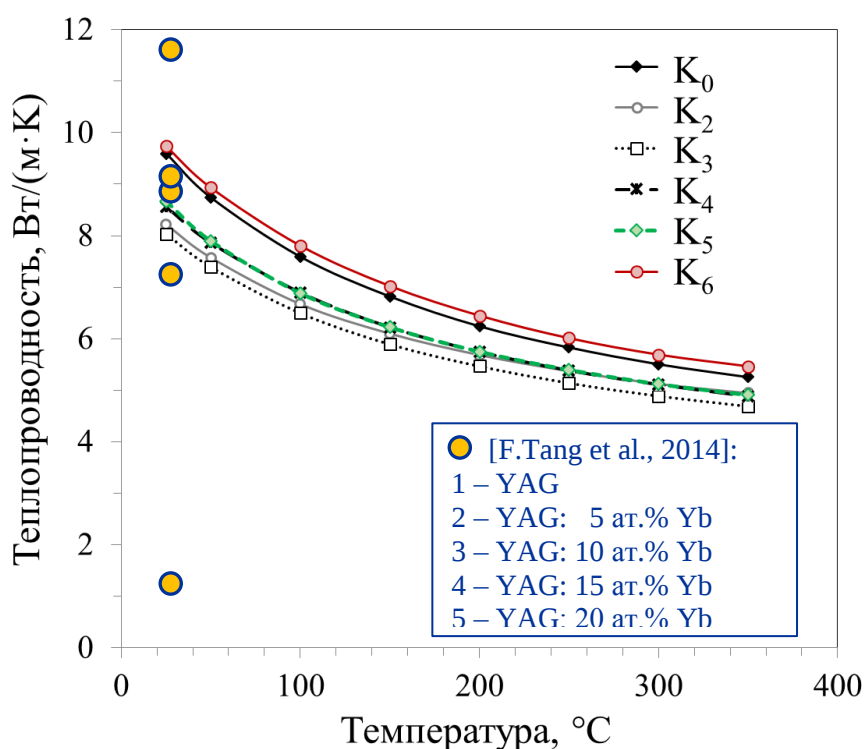


Рисунок 5.15 – Величина теплопроводности экспериментальных образцов керамики $YAG:Yb$ составов $K_0 - K_6$ в диапазоне температур 20–350 °C и образцов керамики $YAG:Yb$, согласно литературным данным [198]

Увеличение концентрации скандия понижает величину теплопроводности, но данное изменение является незначительным по сравнению с вкладом активатора (иттербия) в данную величину, согласно литературным данным (*Tang et al.*, 2014 [198]).

Таким образом, была показана практическая возможность получения оптической керамики с содержанием скандия в додекаэдрической позиции граната в количестве от 0,2 до 0,8 формульных единиц. Результаты показывают, что технологии керамики имеют преимущество в изготовлении оптических материалов требуемого состава, по сравнению с технологиями выращивания монокристаллов. Более того, образцы *YSAG:Yb* с высокой концентрацией скандия в додекаэдрической позиции граната не могут быть получены в виде монокристаллов, так как подобного рода составы являются нестабильными при температурах кристаллизации.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

1. По результатам вакуумного спекания заготовок оптической керамики различного состава в диапазоне температур 1725 – 1850 °С и исследования их характеристик установлено:

- увеличение содержания скандия в додекаэдрической позиции граната $YSAG:Yb$ приводит к снижению предельной температуры вакуумного спекания;

- для образцов с содержанием скандия в додекаэдрической позиции граната более 20% распад твердого раствора на механическую смесь, состоящую из граната с пониженным содержанием скандия и обогащенную скандием примесную фазу, наблюдался при температурах менее 1850 °С;

- установлено, что на теплопроводность образцов оптической керамики оказывает влияние общая концентрация скандия в системе, а не его соотношение в решетках граната.

2. С использованием керамических порошков, синтезированных в соответствии с разработанной методикой синтеза, в процессе вакуумного спекания были изготовлены образцы оптической керамики $YSAG:Yb$ с различным соотношением скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях граната, характеризующиеся светопропусканием в видимом и ближнем ИК-диапазоне порядка 80% без учета полос поглощения иттербия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационного исследования были получены следующие основные результаты и выводы:

1. На основе метода химического осаждения разработана методика синтеза нанопорошков $YSAG:Yb$. Синтезированные в соответствии с разработанной методикой керамические порошки характеризуются высокой химической и фазовой однородностью, малой степенью агломерации ($n \leq 10$), обладают развитой поверхностью ($S_{BET} = 8 - 16 \text{ м}^2/\text{г}$). В рамках решения данной задачи были получены следующие научные и практические результаты:

- определено, что применение сульфата аммония при синтезе порошков оксигидратов из хлоридов в методе обратного соосаждения капельным способом позволяет не только управлять величиной удельной площади поверхности в диапазоне $1,5 - 15 \text{ м}^2/\text{г}$, но также способствует снижению содержания примесей хлора в керамических порошках до уровня ниже 0,05 ат.%, при концентрациях сульфата аммония в растворе солей 0,06 моль/л и более;

- обнаружено, что морфология агрегатов порошков оксигидратов полученных способом распыления, в отличие от образцов, синтезированных капельным способом, характеризуется более плотной структурой агрегатов. Для таких порошков применение сульфата аммония на стадии дезагрегации в качестве компонента размольной среды (0,2 моль/л), позволяет снизить концентрацию хлора до уровней ниже 0,05 ат.%;

- установлено, что для керамических порошков составов $YSAG:Yb$, синтезированных с применением сульфата аммония, в диапазоне температур $950 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ происходят структурные изменения, связанные с процессами разложения оксисульфата иттрия и миграцией скандия из додекаэдрической в октаэдрическую позицию граната, которые выражаются в изменении величины параметра решетки. Наноразмерные керамические порошки ($d_{XRD} <$

100 нм) с малой степенью агломерации ($n \leq 10$) для изготовления оптической керамики могут быть получены при прокаливании оксигидратов в диапазоне температур 1100 – 1200 °С при условии сохранения выбранной скорости нагрева (157 °С/час) и времени выдержки 2 часа.

2. На основании исследований оксидных композиций в системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Al_2O_3 - Sc_2O_3 с использованием методов рентгенофазового анализа и полнопрофильного анализа методом Ритвельда, а также посредством применения баланса масс и эмпирических формул для определения параметра решетки соединений со структурой граната разработана методика оценки фактического катионного состава гранатов со скандием в додекаэдрической и октаэдрической позициях иттрий-скандий-алюминиевого и иттербий-скандий-алюминиевого гранатов. Данная методика позволяет произвести оценку составов твердых растворов со структурой граната с доверительным интервалом ± 2 ат.%, в каждой из позиций.

3. С помощью разработанной методики оценены предельные концентрации Sc^{3+} в додекаэдрической и октаэдрической позициях граната в диапазоне температур 1100 – 1700 °С:

– установлено, что предельная концентрация Sc^{3+} в додекаэдрической позиции граната при температуре 1700 °С для $YbSAG$ и для $YSAG$ составляет $\sim 64 \pm 2$ ат. %, что соответствует составам $[Yb_{1,03}Sc_{1,97}][Sc_{0,10}Al_{1,90}]Al_3O_{12}$ и $[Y_{1,08}Sc_{1,92}][Sc_{0,08}Al_{1,92}]Al_3O_{12}$

– обнаружено, что при температуре синтеза 1300 °С предельная концентрация скандия в додекаэдрических позициях $YbSAG$ и $YSAG$ составляет $\sim 89 \pm 2$ ат.%, что соответствует составам $[Yb_{0,32}Sc_{2,68}][Sc_{0,02}Al_{1,98}]Al_3O_{12}$ и $[Y_{0,32}Sc_{2,68}][Sc_{0,02}Al_{1,98}]Al_3O_{12}$.

– определено, что в октаэдрической позиции $YbSAG$ составы с предельной концентрацией скандия при температурах 1300 °С и 1700 °С могут быть записаны как $[Yb_{2,97}Sc_{0,03}][Sc_{1,54}Al_{0,46}]Al_3O_{12}$ и $[Yb_{2,92}Sc_{0,08}][Sc_{1,33}Al_{0,67}]Al_3O_{12}$, т.е. с повышением температуры предельная

концентрация Sc^{3+} , при которой не происходит распада твердого раствора, снижается с $89,5 \pm 2$ ат. % (1300 °C) до $66,5 \pm 2$ ат. % (1700 °C).

– обнаружено, что предельная концентрация скандия в октаэдрической позиции YSAG не зависит от температуры синтеза и в исследуемом диапазоне температур составляет $97,5 \pm 2$ ат. %.

– на основании анализа оксидных композиций, принадлежащих системам $Y_2O_3-Al_2O_3-Sc_2O_3$ и $Yb_2O_3-Al_2O_3-Sc_2O_3$ было установлено, что в диапазоне составов $[Me_{3-max}Sc_{max}][Al_2]Al_3O_{12} - [Me_3][Al_{2-max}Sc_{max}]Al_3O_{12}$, где $Me = Y$ или Yb , в исследуемом диапазоне температур не наблюдается существования непрерывного ряда твердых растворов. Предельная концентрация скандия в системах YSAG и YbSAG при одновременном легировании додекаэдрической и октаэдрической позиций граната понижается. При температуре 1300 °C составы синтезированных керамических порошков с предельной концентрацией скандия были установлены как $[Yb_{2,11}Sc_{0,89}][Sc_{0,78}Al_{1,22}]Al_3O_{12}$ и $[Y_{2,02}Sc_{0,98}][Sc_{0,94}Al_{1,06}]Al_3O_{12}$, а при температуре 1600 °C $[Yb_{2,16}Sc_{0,84}][Sc_{0,66}Al_{1,34}]Al_3O_{12}$ и $[Y_{2,03}Sc_{0,97}][Sc_{0,84}Al_{1,16}]Al_3O_{12}$.

4. По результатам вакуумного спекания заготовок оптической керамики различного состава в диапазоне температур 1725 – 1850 °C и исследования их характеристик установлено, что:

– концентрации скандия в додекаэдрической позиции YSAG:Yb ограничивает предельную температуру вакуумного спекания оптической керамики. При превышении данной температуры происходит распад твердого раствора YSAG:Yb на механическую смесь, состоящую из граната с пониженным содержанием скандия и обогащенную скандием примесную фазу, которая негативно влияет на оптические свойства керамики.

– для образцов с содержанием скандия в додекаэдрической позиции граната более 20 ат. % распад твердого раствора на механическую смесь был обнаружен при температурах менее 1850 °C.

5. Установлено, что теплопроводность образцов оптической керамики на основе твердых растворов $[Y_{2,75-x}Yb_{0,25}Sc_x]/[S_yAl_{2-y}]Al_3O_{12}$, где $x + y = 1$ при комнатной температуре (25 °C) составляет $8,3 \pm 0,3$ Вт/(м·K) и не зависит от величины x . Увеличение концентрации скандия в решетке граната с $x+y=0,38$ до $x + y = 1$ приводит к снижению величины теплопроводности с $9,6 \pm 0,3$ Вт/(м·K) до $8,3 \pm 0,3$ Вт/(м·K).

6. С использованием керамических порошков, синтезированных в соответствии с разработанной методикой синтеза, в процессе вакуумного спекания были изготовлены образцы оптической керамики $YSAG:Yb$ с различным соотношением скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях граната, характеризующиеся светопропусканием в видимом и ближнем ИК-диапазоне около 80 % без учета полос поглощения иттербия. Впервые изготовлена керамика состава $Y_{2,15}Yb_{0,25}Sc_{1,0}Al_{4,6}Al_3O_{12}$ с содержанием скандия в додекаэдрической позиции граната 20 ат.%, что почти в два раза превышает концентрацию скандия в ранее известных составах керамик и монокристаллов $YSAG:Re$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kaurova I.A. et al. Evaluation of stability region for scandium-containing rare-earth garnet single crystals and their congruent-melting compositions // J. Cryst. Growth. Elsevier, 2017. Vol. 468. P. 452–456.
2. Ferrier A. et al. Scandium doped Tm:YAG ceramics and single crystals: Coherent and high resolution spectroscopy // J. Lumin., 2018. Vol. 194. P. 116–122.
3. Kuntz J.D. et al. United States Patent US 8.461.535 B2 Phase Stable Rare Earth Garnets. 2013. P. 8.
4. Frukacz Z., Pawlak D.A. Garnets, Growth of // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2001. P. 3455–3463.
5. Флейшер М., Уилкокс Р., Матцко Д. Микроскопическое определение прозрачных минералов (пер. с англ.). Л: Недра, 1987. 647 с.
6. Sato Y., Taira T., Ikesue A. Spectral Parameters of Nd³⁺-ion in the Polycrystalline Solid-Solution Composed of Y₃Al₅O₁₂ and Y₃Sc₂Al₃O₁₂ // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. Vol. 42. P. 5071–5074.
7. Sato Y. et al. Characteristics of Nd³⁺-doped Y₃ScAl₄O₁₂ ceramic laser // Opt. Mater. 2007. Vol. 29. P. 1277–1282.
8. Beil K. et al. Thermal and laser properties of Yb:LuAG for kW thin disk lasers. // Opt. Express. 2010. Vol. 18, № 20. P. 20712–20722.
9. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography, 2011. Vol. 44, № 6. P. 1272–1276.
10. Garnet space group <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/large/230az1.htm> [Electronic resource] // Birkbeck College, University of London.
11. Huang L. et al. Transparent Ceramics. New York; Dordrecht; London: Springer, 2015. 734 p.
12. Upasani M. Synthesis of Y₃Al₅O₁₂:Eu and Y₃Al₅O₁₂:Eu,Si phosphors by combustion method: Comparative investigations on the structural and spectral properties // J. Adv. Ceram. 2016. Vol. 5, № 4. P. 344–355.

13. Geller S. Crystal chemistry of the garnets // Zeitschrift fur Krist. – New Cryst. Struct. 1967. Vol. 125, № 125. P. 1–47.
14. Воробьев Ю.П. Дефекты лазерных кристаллов и магнитной керамики. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 595 с.
15. Strocka B., Holst P., Tolksdorf W. An Empirical Formula for the Calculation of Lattice Constants of Oxide Garnets Based on Substituted Yttrium- and Gadolinium-Iron Garnets // Philips J. Res. 1978. Vol. 33. P. 186–202.
16. Vorobiov Y.P., Carban O. V. A New Empirical Formula for the Calculation of an Elementary Cell Parameter of Synthetic Oxides-Garnets // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 134, № 2. P. 338–343.
17. Carter C.B., Norton M.G. Chapter 11: Point Defects, Charge, and Diffusion in Ceramic Materials: Science and Engineering // Springer Science+Business Media, New York, 2013. P. 188 – 207.
18. Database of Ionic Radii <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> [Electronic resource].
19. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii and crystal chemistry // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32, № 5. P. 1427–1441.
20. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. № A32. P. 751–767.
21. Mouzon J. Doctoral Thesis: Synthesis of ytterbium-doped yttrium oxide nanoparticles and transparent ceramics // Luleå University of Technology. 2006. 188 p.
22. Stevenson A.J., Kupp E.R., Messing G.L. Low temperature, transient liquid phase sintering of B₂O₃-SiO₂-doped Nd:YAG transparent ceramics // J. Mater. Res. 2011. Vol. 26, № 09. P. 1151–1158.
23. Liu J. et al. Influence of doping concentration on microstructure evolution and sintering kinetics of Er:YAG transparent ceramics // Opt. Mater. 2014. Vol. 37, № C. P. 706–713.

24. Zhou T. et al. Toward vacuum sintering of YAG transparent ceramic using divalent dopant as sintering aids: Investigation of microstructural evolution and optical property // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43, № 3. P. 3140–3146.
25. Mohammadi F., Mirzaee O., Tajally M. Influence of TEOS and MgO addition on slurry rheological, optical, and microstructure properties of YAG transparent ceramic // *Opt. Mater.* 2018. Vol. 85, № August. P. 174–182.
26. Li J. et al. Densification and optical properties of transparent Ho:YAG ceramics // *Opt. Mater.*, 2013. Vol. 35, № 4. P. 748–752.
27. Liu W. et al. Synthesis of Nd:YAG powders leading to transparent ceramics: The effect of MgO dopant // *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 31, № 4. P. 653–657.
28. Feng Y. et al. Influences of the Sc^{3+} content on the microstructure and optical properties of 10 at.% Yb:Y₃Sc_xAl_{5-x}O₁₂ laser ceramics // *J. Alloys Compd.*, 2020. Vol. 815. Paper № 152637.
29. Feng Y. et al. Fabrication, microstructure, and optical properties of Yb:Y₃ScAl₄O₁₂ transparent ceramics with different doping levels // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103, № 1. P. 224–234.
30. Xu X. et al. Distribution of ytterbium in Yb:YAG crystals and lattice parameters of the crystals // *J. Cryst. Growth.* 2003. Vol. 255. P. 338–341.
31. Lutts G.B. et al. GSAG and YSAG: a study on isomorphism and crystal growth // *Opt. Quantum Electron.* 1990. Vol. 22, № 1. P. 269–281.
32. Petrosyan A.G. et al. Site occupation and solubility limit of Sc in Lu₃Al₅O₁₂ // *J. Cryst. Growth.* Elsevier, 2012. Vol. 338, № 1. P. 143–146.
33. Toropov N.A. et al. Phase equilibria in the yttrium oxide-alumina system // *Phys. Chem.* (Translated from *Izv. Akad. Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, No. 7, pp. 1158-1164, 1964). 1964. P. 1076–1081.
34. Gandhi A.S., Levi C.G. Phase selection in precursor-derived yttrium aluminum garnet and related Al₂O₃-Y₂O₃ compositions // *J. Mater. Res.* 2005. Vol. 20, № 4. P. 1017–1025.

35. Fabrichnaya O., Aldinger F. Assessment of thermodynamic parameters in the system $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ // *Z. Met.* 2004. № 95. P. 27–39.
36. Kuščer D. et al. Subsolidus phase relations in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ system // *J. Mater. Res.* 2001. Vol. 16, № 3. P. 822–827.
37. Fabrichnaya O. et al. Phase equilibria and thermodynamics in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system // *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.* 2001. Vol. 92, № 9. P. 1083–1097.
38. Medraj M. et al. High temperature neutron diffraction study of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ system // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26, № 16. P. 3515–3524.
39. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий с оксидными системами, содержащими РЗМ. Сообщение 2. Диаграммы состояния оксидных систем с Y_2O_3 // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*, 2014. Т. 14, № 4. С. 5–10.
40. Márquez Aguilar P.A. et al. Laser Synthesis Features of Composite Ceramics $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{TiO}_5$ // *Adv. Sci. Technol.* 2014. Vol. 88. P. 74–79.
41. Phase Diagrams in Advanced Ceramics edited by Alper A.M. // Academic Press, Inc., San Diego, 1995. 252 p.
42. Mizuno M., Noguchi T. Phase Diagram of the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ at High Temperatures (in Japanese) // *J. Ceram. Soc. Japan.* 1980. Vol. 88, № 6. P. 26–30.
43. Fabrichnaya O. et al. New experimental investigations of phase relations in the $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ systems and assessment of thermodynamic parameters // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015. Vol. 35, № 10. P. 2855–2871.
44. Zro A.O. et al. Physicochemical materials research. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ Phase diagram. II. Liquidus surface // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2008. Vol. 47, № 5–6. P. 338–343.
45. Lakiza S.M., Red V.P., Lopato L.M. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ phase diagram. III. Solidus surface and phase equilibria in alloy solidification // *Powder*

Metall. Met. Ceram. (Translated from Poroshkovaya Metall. Vol. 47, No. 7–8 (462), pp. 60–68, 2008). 2008. Vol. 47, № 7–8. P. 420–427.

46. Levy M.R. Chapter 3: Perovskite Perfect Lattice in Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials. 2005. P. 79–114.

47. Permin D.A. et al. Synthesis and luminescence properties of Yb-doped Y_2O_3 , Sc_2O_3 and Lu_2O_3 solid solutions nanopowders // Opt. Mater., 2018. Vol. 77. P. 240–245.

48. Shenzhou L., Qiuhong Y., Zhifa S. The Effect of Sc_2O_3 on Yb^{3+} -doped Y_2O_3 Transparent Ceramics // Advanced Materials Research Vols. 299-300. Materials and Manufacturing. 2011. P. 629–632.

49. Schneider S.J., Roth R.S., Waring J.L. Solid state reactions involving oxides of trivalent cations // J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 1961. Vol. 65A, № 4. P. 345–374.

50. Торопов Н.А., Васильева В.А. Фазовые соотношения в системе окись скандия - окись алюминия // Доклады академии наук СССР. 1963. Т. 152, № 6. С. 1379–1382.

51. Eisert D., Stoll I. Ceramic conversion element, optoelectronic semiconductor element, and method for producing a ceramic conversion element: pat. US 9,431,586 B2 USA. 2016.

52. Jahromi S., Bremer L.G.B. Immersion fluid and method for producing microchips: pat. EP 1 939 689 A1 USA. 2006.

53. Chen Lei, Liu Fayong, Chen Xiuling, Zhao Erlong, Zhang Zhao. A Rare earth luminescent material preparation method containing crystal defect repair technology. Pat. CN 104818023. 2015.

54. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard's law // Phys. Rev. A. 1991. Vol. 43, № 6. P. 3161–3164.

55. Feng T. et al. Fluorescence emission enhancement of transparent Nd:YSAG ceramics by Sc_2O_3 doping // J. Opt. Soc. Am. B. 2005. Vol. 22, № 10. P. 2134–2137.

56. Feng T., Shi J., Jiang D. Preparation of transparent Ce:YSAG ceramic and its optical properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. P. 2539–2543.
57. Kokta M. Solubility Enhancement of Nd^{7+} in Scandium-Substituted Rare Earth-Aluminum Garnets // J. Solid State Chem. 1973. Vol. 8. P. 39–42.
58. Tao F. et al. Effect of Sc substitution for Al on the optical properties of transparent Ce:YSAG ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2008. Vol. 91, № 7. P. 2394–2397.
59. Feng T., Shi J., Jiang D. Preparation and Optical Properties of Transparent $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_{5(1-x)}\text{Sc}_{5x}\text{O}_{12}$ Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89, № 5. P. 1590–1593.
60. Gheorghe C. et al. Compositional dependence of optical properties of Sm^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ polycrystalline ceramics // J. Alloys Compd., 2016. Vol. 683. P. 547–553.
61. Dong J., Ueda K., Kaminskii A. Continuous-wave and Q-switched microchip laser performance of $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ crystals. // Opt. Express. 2008. Vol. 16, № 8. P. 5241–5251.
62. Alik T.H. et al. Crystallography, spectroscopic analysis, and lasing properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41, № 1. P. 21–30.
63. Cornacchia F. et al. Spectroscopic properties of $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (YSAG) single crystals grown by μ -PD technique // Opt. Mater. 2007. Vol. 30, № 1. P. 135–138.
64. Ding S. et al. Growth, defects, mechanical and optical properties of Nd:GSAG and Nd:YSAG laser crystal // Optik (Stuttg)., 2017. Vol. 148. P. 136–141.
65. Tao F. et al. Optical Property and Laser Output of $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Sc}_{1.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12}$ Transparent Ceramics (in chinese) // J. Inorg. Mater. 2008. Vol. 23, № 5. P. 1041–1044.
66. Cai H. et al. Dual-wavelength competitive output in $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Sc}_{1.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12}$ ceramic disk laser // Opt. Commun. 2008. Vol. 281, № 17. P. 4401–4405.

67. Pirri A. et al. Spectroscopic Characterization And Laser Test Of A 10at.% Yb:Y₃Sc_{1.5}Al_{3.5}O₁₂ Ceramic Sample // *Adv. Mater. Lett.* 2019. Vol. 10, № 1. P. 45–48.
68. Ma J. et al. Generation of sub-100-fs pulses from a diode-pumped Yb:Y₃ScAl₄O₁₂ ceramic laser // *Chinese Opt. Lett.* 2017. Vol. 15, № 12. P. 121403–121404.
69. Taira T. et al. Spectroscopic properties and laser operation of Re³⁺-ion doped garnet materials // *Laser Source and System Technology for Defense and Security II*. 2006. Vol. 6216.
70. Carreaud J. et al. Wavelength switching in Nd:YSAG ceramic laser induced by thermal effect // *Laser Phys. Lett.* 2012. Vol. 9, № 5. P. 344–349.
71. Couderc V. et al. Gain structuration in dual-wavelength Nd:YSAG ceramic lasers // *Opt. Express*. 2012. Vol. 20, № 23. P. 25596.
72. Bonnet L. et al. Manufacturing issues and optical properties of rare-earth (Y, Lu, Sc, Nd) aluminate garnets composite transparent ceramics // *Opt. Mater.* 2015. Vol. 50. P. 2–10.
73. Carreaud J. et al. From elaboration to laser properties of transparent polycrystalline Nd-doped Y₃Al₅O₁₂ and Y₃ScAl₄O₁₂ ceramics: A comparative study // *Opt. Mater.*, 2013. Vol. 35, № 4. P. 704–711.
74. Feng C. et al. Dual-wavelength synchronously mode-locked laser of a Nd:Y₃ScAl₄O₁₂ disordered crystal // *Laser Phys. Lett.* IOP Publishing, 2017. Vol. 14, № 4. Paper №045804.
75. Dong J., Ueda K., Kaminskii A.A. Optical Properties and Laser Operation of Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂ Crystal // *CLEO Pacific Rim*. Sganghai, China, 2009. P. 1–2.
76. Saikawa J. et al. Femtosecond Yb³⁺-doped Y₃(Sc_{0.5}Al_{0.5})₂O₁₂ ceramic laser // *Opt. Mater.* 2007. Vol. 29, № 10. P. 1283–1288.
77. Zhou J. et al. Optical properties of Er,Yb co-doped YAG transparent ceramics // *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37, № 2. P. 513–519.

78. Zagumennyi A.I. et al. The Thermal Conductivity of YAG and YSAG Laser Crystals // *Laser Phys.* 1993. Vol. 3, № 5. P. 1064–1065.
79. Liao Y.K. et al. Preparation, spectroscopic properties and enhanced luminescence of Tb³⁺-doped LuAG phosphors and transparent ceramics by introduction of Sc³⁺ // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42, № 14. P. 5406–5410.
80. Xia Z., Meijerink A. Ce³⁺-Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 46, № 1. P. 275–299.
81. Li J. et al. Up-conversion luminescence of new phosphors of Gd₃Al₅O₁₂:Yb/Er stabilized with Lu³⁺ // *Ceram. Int. Elsevier*, 2016. Vol. 42, № 2. P. 3268–3274.
82. Зверев В.А., Кривоустова Е.В., Точилина Т.В. Оптические материалы. Часть 2: учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. СПб: ИТМО, 2013. 248 с.
83. Росточкина Е.Е. Получение особо чистых ультрадисперсных порошков алюмоиттриевого граната золь-гель методом [текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. Н.Новгород, 2015. 26 с.
84. Кузнецов И.И. Лазеры с высокой средней мощностью на основе Yb:YAG элементов перспективных геометрий [текст]: дисс. ... канд. физ.-мат.наук: 01.04.21. Н. Новгород, 2016. 102 с.
85. Qin X. et al. Fabrication and optical properties of highly transparent Er:YAG polycrystalline ceramics for eye-safe solid-state lasers // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2013. Vol. 10, № 1. P. 123–128.
86. Ikesue A. et al. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solidstate lasers // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 78, № 4. P. 1033–1040.
87. Moreira L. et al. Er:YAG polycrystalline ceramics: The effects of the particle size distribution on the structural and optical properties // *Ceram. Int.* 2015.

88. Yang H. et al. Optical properties of Ho: YAG and Ho: LuAG polycrystalline transparent ceramics // Opt. Mater. Express. 2015. Vol. 5, № 1. P. 711–714.
89. Yang H. et al. Novel transparent ceramics for solid-state lasers // High Power Laser Sci. Eng. 2013. Vol. 1, № 3–4. P. 138–147.
90. Osipov V. V et al. Ce: YAG transparent ceramics based on nanopowders produced by laser ablation method: Fabrication , optical and scintillation properties // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2017. Vol. 8, № 3. P. 351–359.
91. Selim F.A. et al. Synthesis and characterization of Ce:YAG nanophosphors and ceramics // Opt. Mater. Express. 2016. Vol. 6, № 12. P. 3704-3715.
92. Feigelson R.S., Gaume, R., Podowitz, S.R. Control of Grain Boundaries and Defects in Nano-Engineered Transparent Scintillator Ceramics // Technical Report HDTRA1-07-1-0009. Geballe Laboratory for Advanced Materials. 2013.
93. Sanghera J. et al. Ceramic laser materials: Past and present // Opt. Mater. 2013. Vol. 35, № 4. P. 693–699.
94. Dong J., Ueda K., Kaminskii A.A. Continuous-wave and Q-switched microchip laser performance of Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂ crystals // Opt. Express. 2008. Vol. 16, № 8. P. 5241–5251.
95. Kaminskii A.A. et al. High quality Y₃Al₅O₁₂ doped transparent ceramics for laser applications, role of sintering additives // Opt. Mater. 2017. Vol. 71. P. 103–108.
96. Epicier T. et al. Spatial distribution of the Yb³⁺ rare earth ions in Y₃Al₅O₁₂ and Y₂O₃ optical ceramics as analyzed by TEM // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22, № 35. P. 18221.
97. Егоров А.С., Савикин А.П. Твердотельные лазеры с диодной накачкой на керамике, допированной ионами Nd³⁺ и Yb³⁺ // Электронное методическое пособие. Нижний Новгород, 2011. С. 44.
98. Lee H. et al. Lasers in additive manufacturing: A review // Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol. 2017. Vol. 4, № 3. P. 307–322.

99. Yang K. et al. Multilayer YAG/Yb:YAG composite ceramic laser // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2015. Vol. 21, № 1. P. 1–5.
100. Zhou B. et al. High-efficient diode-pumped femtosecond Yb:YAG ceramic laser // Opt. Lett. 2010. Vol. 35, № 3. P. 288–290.
101. Ma B. et al. Preparation and characterization of highly transparent Nd:YAG/YAG composite ceramics // Opt. Mater. 2018. Vol. 79. P. 63–71.
102. Dong J. et al. Composite Yb:YAG/Cr:YAG ceramics self-Q-switched laser // Conf. Lasers Electro-Optics, 2007, CLEO 2007. P. 1–3.
103. Kamimura T. et al. Ceramic YAG composite with Nd gradient structure for homogeneous absorption of pump power // Opt. InfoBase Conf. Pap. 2007. Vol. 1. P. 3–4.
104. Balashov V. V. et al. Composite Ceramic Nd³⁺:YAG/Cr⁴⁺:YAG Laser Elements // J. Russ. Laser Res. 2019. Vol. 40, № 3. P. 237–242.
105. Tang F. et al. Multilayer YAG/Re:YAG/YAG laser ceramic prepared by tape casting and vacuum sintering method // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32, № 16. P. 3995–4002.
106. Schieber M., Kalman Z.H. Unit cell dimensions of yttrium iron garnets containing neodymium, praseodymium and lanthanum ions // Acta Crystallogr. 1961. Vol. 14, № 12. P. 1221–1222.
107. Geller S., Mitchell D.W. Rare earth radii in the iron garnets // Acta Crystallogr. International Union of Crystallography, 1959. Vol. 12, № 11. P. 936–936.
108. Durif-Varambon A., Forrat F. Gallates et aluminates isomorphes de la géhlénite // Bull. la Société française Minéralogie Cristallogr. 1958. Vol. 81, № 4. P. 107–109.
109. Geller S., Gilleo M.A. Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare-earth-iron garnets // Acta Crystallogr. International Union of Crystallography, 1957. Vol. 10, № 3. P. 239–239.

110. Geusic J.E., Marcos H.M., Van Uitert L.G. Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets // Appl. Phys. Lett. 1964. Vol. 4, № 10. P. 182–184.
111. Хасанов О.Л., Бикбаева З.Г. Наноструктурная керамика. Порошковые технологии компактирования конструкционных материалов. // Томск: Томский политехнический университет, 2009. 41 с.
112. Shi F. Ceramic Materials – Progress in Modern Ceramics // Rijeka: InTech, 2012. 240 p.
113. Ikesue A. et al. Progress in Ceramic Lasers // Annu. Rev. Mater. Res. 2006. Vol. 36, № 1. P. 397–429.
114. Liu M. et al. Fabrication and microstructures of YAG transparent ceramics // Sci. Sinter. 2008. Vol. 40, № 3. P. 311–317.
115. Naga S.M. et al. Fabrication, microstructure and properties of hot-pressed Nd:YAG ceramics // J. Ceram. Sci. Technol. 2012. Vol. 3, № 1. P. 35–40.
116. Liu J. et al. Influence of non-stoichiometry on solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35, № 11. P. 3127–3136.
117. Yang H. et al. Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with both TEOS and MgO additives // J. Alloys Compd., 2011. Vol. 509, № 17. P. 5274–5279.
118. LI C. qing et al. Fabrication of transparent YAG ceramics by traditional solid-state-reaction method // Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.) 2007. Vol. 17, № 1. P. 148–153.
119. Гаранин С.Г. и др. Лазерная керамика. 1. Методы получения // Оптический журнал. 2010. Т. 77, № 9. С. 52–68.
120. Ikesue A., Aung Y.L. Synthesis of Yb:YAG Ceramics Without Sintering Additives and their Performance // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100, № 1. P. 26–30.
121. Lv Y. et al. Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd:YAG powders by the urea homogeneous precipitation method // Powder Technol. 2012. Vol. 217. P. 140–147.

122. Palmero P., Traverso R. Co-precipitation of YAG powders for transparent materials: Effect of the synthesis parameters on processing and microstructure // *Materials*. 2014. Vol. 7, № 10. P. 7145–7156.
123. Zhang W. et al. Co-precipitation synthesis and vacuum sintering of Nd:YAG powders for transparent ceramics // *Mater. Res. Bull.* 2015. Vol. 70. P. 365–372.
124. Li J. et al. Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of Cr,Nd:YAG transparent ceramics // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 515. P. 49–56.
125. Lee S.H. et al. Hot isostatic pressing of transparent Nd:YAG ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92, № 7. P. 1456–1463.
126. Chen Z.H. et al. Synthesis of highly sinterable YAG nanopowders by a modified co-precipitation method // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 433, № 1–2. P. 328–331.
127. Ivanov M.G. et al. YAG and Y_2O_3 laser ceramics from nonagglomerated nanopowders // *Inorg. Mater.* 2014. Vol. 50, № 9. P. 951–959.
128. Rabinovitch Y. et al. Freeze-dried nanometric neodymium-doped YAG powders for transparent ceramics // *J. Mater. Process. Technol.* 2008. Vol. 199, № 1. P. 314–320.
129. Kochawattana S. et al. Sintering and grain growth in SiO_2 doped Nd:YAG // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28, № 7. P. 1527–1534.
130. Yang H. et al. The effect of MgO and SiO_2 codoping on the properties of Nd:YAG transparent ceramic // *Opt. Mater.* 2012. Vol. 34, № 6. P. 940–943.
131. Yang Y. et al. Influence of B_2O_3/SiO_2 Ratio on the Fabrication of Nd:YAG Ceramics // *Integr. Ferroelectr.* 2015. Vol. 159, № 1. P. 66–72.
132. Вовк Е.А. и др. Получение прозрачной наноструктурированной керамики $Y_3Al_5O_{12}$ // *Сверхтвердые материалы*. 2009. № 4. С. 55–64.
133. Balabanov S.S. et al. A new approach to $Y_3Al_5O_{12}$ transparent ceramics by vacuum sintering of spray-dried xerogels // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42, № 1. P. 961–965.

134. Zhang L. et al. High sinterability nano-Y₂O₃ powders prepared via decomposition of hydroxyl-carbonate precursors for transparent ceramics // J. Mater. Sci. 2017. Vol. 52, № 14. P. 8556–8567.
135. Hostaša J. et al. Polycrystalline Yb³⁺-Er³⁺-co-doped YAG: Fabrication, TEM-EDX characterization, spectroscopic properties, and comparison with the single crystal // J. Mater. Res. 2014. Vol. 29, № 19. P. 2288–2296.
136. Pandey S.J. Quantification of Non-Stoichiometry and Impurities in Transparent YAG Ceramics by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. University of Central Florida, 2017. 118 p.
137. R. Varney C., A. Selim F. Color centers in YAG // AIMS Mater. Sci. 2015. Vol. 2, № 4. P. 560–572.
138. Tewari A. et al. Segregation of anion (Cl-) impurities at transparent polycrystalline α -alumina interfaces // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. Vol. 34, № 12. P. 3037–3045.
139. Lu J. et al. Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂) nanocrystalline ceramics – a new generation of solid-state laser and optical materials // J. Alloys Compd. 2002. Vol. 341, № 1–2. P. 220–225.
140. Li C. et al. Fabrication of transparent YAG ceramics by traditional solid-state-reaction method // Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.) 2007. Vol. 17, № 1. P. 148–153.
141. Huang Y. et al. Sintering kinetics of YAG ceramics // J. Rare Earths. The Chinese Society of Rare Earths, 2014. Vol. 32, № 5. P. 416–422.
142. Сокульская Н.Н. Синтез и исследование гранатов РЗЭ и алюминия для светоизлучающих диодов [текст]: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.21. Ставрополь, 2004. 141 с.
143. Hostaša J. et al. Preparation and characterization of Yb-doped YAG ceramics // Opt. Mater. 2013. Vol. 35, № 4. P. 798–803.
144. Сторожева Т.И. Получение особо чистых слабоагломерированных нанопорошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом, методом

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. Н. Новгород, 2015. 22 с.

145. Давыдова О.В. и др. Особенности синтеза ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия с использованием метода горения // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. 2016. № 2. Р. 45–52.

146. Урецкая О.В. и др. Синтез наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия термохимическим методом с различными восстановителями // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. 2013. № 3. С. 50–57.

147. Lakshmanan A. Chapter 15. The Role of Sintering in the Synthesis of Luminescence Phosphors in Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques // InTech, 2012. 610 p.

148. Бузника В.М. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение // Томск: Изд-во НТЛ, 2009. 192 с.

149. Taylor N.J. Liquid-feed flame spray pyrolysis synthesis of oxide nanopowders for the processing of ceramic composites. Thesis (Ph.D.). The University of Michigan, 2015.

150. Messing G.L., Zhang S. - C, Jayanthi G. V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis // J. Am. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76, № 11. P. 2707–2726.

151. Wu Z. et al. Solvothermal synthesis of spherical YAG powders via different precipitants // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 472, № 1–2. P. 576–580.

152. Zhang X. et al. Novel synthesis of YAG by solvothermal method // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 275, № 1–2. P. 1913–1917.

153. Bhattacharyya S., Ghatak S. Methods of synthesis of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) – a review // Trans. Indian Ceram. Soc. 2007. Vol. 66, № 2. P. 77–84.

154. Баранова Г.В. Гибридный алкоксо-солевой золь-гель метод получения ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната

[текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.01. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 21 с.

155. Wang H., Gao L., Niihara K. Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method // Mater. Sci. Eng. A. 2000. Vol. 288, № 1. P. 1–4.

156. Qin H. et al. Ammonium sulfate regulation of morphology of Nd:Y₂O₃ precursor via urea precipitation method and its effect on the sintering properties of Nd:Y₂O₃ nanopowders // CrystEngComm. 2012. Vol. 14, № 5. P. 1783–1789.

157. Deineka T.G. et al. Influence of sulfate ions on properties of co-precipitated Y₃Al₅O₁₂:Nd³⁺ nanopowders // J. Alloys Compd., 2010. Vol. 508, № 1. P. 200–205.

158. Lemeshev D.O. et al. Prospects for creating new optically transparent materials with yttrium oxide and yttrium aluminum garnet (review) // Glas. Ceram. 2008. Vol. 65, № 3–4. P. 128–130.

159. NH₄Cl properties: PubChem open chemistry database: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ammonium_chloride#section=Decomposition [Electronic resource].

160. Никова М.С. и др. Синтез слабоагломерированных нанопорошков YAG:Yb для прозрачной керамики методом обратного соосаждения из хлоридов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2019. Т. 19, № 4. С. 630–640.

161. ГОСТ 27800-93. Межгосударственный стандарт. Глинозем. Методы определения потери массы при прокаливании. М.: ИПК Издательство стандартов, 1995. 6 с.

162. Летов А.В., Попова Н.А., Лукин Е.С. Влияние концентрации оксида скандия и температуры синтеза на получение твердого раствора в системе Al₂O₃ – Sc₂O₃ // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX, № 7. с. 61–62.

163. Liu Y. et al. Synthesis of nanostructured Nd: Y₂O₃ powders by carbonate-precipitation process for Nd: YAG ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. Elsevier Ltd, 2013. Vol. 33, № 13–14. P. 2625–2631.
164. ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы. – М.: Стандартинформ, 2014. – 41 с.
165. Li S. et al. Synthesis of yttria nano-powders by the precipitation method: The influence of ammonium hydrogen carbonate to metal ions molar ratio and ammonium sulfate addition // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 678. P. 258–266.
166. Gong H. et al. Fabrication of yttrium aluminum garnet transparent ceramics from yttria nanopowders synthesized by carbonate precipitation // J. Electroceramics. 2009. Vol. 23, № 1. P. 89–93.
167. Li X. et al. Co-precipitation synthesis and two-step sintering of YAG powders for transparent ceramics // Ceram. Int. Elsevier, 2013. Vol. 39, № 7. P. 7983–7988.
168. Qin H. et al. Ammonium sulfate regulation of morphology of Nd:Y₂O₃ precursor via urea precipitation method and its effect on the sintering properties of Nd:Y₂O₃ nanopowders // CrystEngComm. 2012. Vol. 14, № 5. P. 1783.
169. Li J. et al. Effect of ammonium sulfate on the monodispersed Y₃Al₅O₁₂ nanopowders synthesized by co-precipitant method // Powder Technol. 2012. Vol. 218. P. 46–50.
170. Цвет М.С. Хроматографический адсорбционный анализ / ред. Рихтер А.А., Красносельская Т.М. М. ; Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 272 с.
171. Lv Y. et al. Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd:YAG powders by the urea homogeneous precipitation method // Powder Technol. 2012. Vol. 217. P. 140–147.
172. Журба Е.В. и др. Прекурсор алюмомагнезимальной шпинели, полученной методом обратного гетерофазного соосаждения для прозрачной керамики // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 20. С. 39–40.

173. Xia Z., Meijerink A. Ce³⁺-Doped garnet phosphors: Composition modification, luminescence properties and applications // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46, № 1. P. 275–299.
174. Li J. et al. Effect of Sc₂O₃ addition on densification and microstructure of different spinelized magnesium aluminate spinels // Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.) 2016. Vol. 26, № 1. P. 144–151.
175. Wu Y. et al. Synthesis of nano-sized Yb₃Al₅O₁₂ powders by the urea co-precipitation method // Ceram. Int. 2009. Vol. 35, № 1. P. 25–27.
176. Benezeth P., Palmer D.A., Wesolowski D.J. The aqueous chemistry of aluminum. A new approach to high-temperature solubility measurements // Geothermics. 1997. Vol. 26, № 4. P. 465–481.
177. Matsushita N. et al. Precipitation and calcinations process for yttrium aluminium garnet precursors synthesized by the urea method // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. P. 1977–1984.
178. Zhang Y., Yu H. Synthesis of YAG powders by the co-precipitation method // Ceram. Int. 2009. Vol. 35, № 5. P. 2077–2081.
179. Kakade M.B., Ramanathan S., Kalekar B.B. Thermal Decomposition and Phase Evolution Behaviour of Precursors for YAG Prepared by Solution Combustion Technique // BARC Newsletter. 2002. № 71. P. 71–77.
180. Guo X. et al. Phase evolution of yttrium aluminium garnet (YAG) in a citrate-nitrate gel combustion process // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14, № 8. P. 1288.
181. Han K.R., Koo H.J., Lim C.S. A Simple Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet by Dissolving Yttria Powder in Alumina Sol // J. Am. Ceram. Soc. 2004. Vol. 82, № 6. P. 1598–1600.
182. Yang H. et al. Fabrication and optical properties of a highly transparent Nd:YAG ceramic // Rare Met. 2010. Vol. 29, № 5. P. 524–527.
183. Boulesteix R. et al. Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties // Opt. Express. 2010. Vol. 18, № 14. P. 14992–15002.

184. Tarala V.A. et al. Estimation of Sc^{3+} solubility in dodecahedral and octahedral sites in YSAG:Yb // J. Am. Ceram. Soc. 2019. Vol. 102. P. 4862–4873.
185. Kravtsov A.A. et al. Combined effect of MgO sintering additive and stoichiometry deviation on YAG crystal lattice defects // Ceram. Int. 2019. Vol. 45, № 16. P. 20178–20188.
186. Wang J. et al. Mechanism of intrinsic point defects and oxygen diffusion in yttrium aluminum garnet: First-principles investigation // J. Am. Ceram. Soc. 2012. Vol. 95, № 11. P. 3628–3633.
187. Jiang S., Lu T., Chen J. Ab initio study the effects of Si and Mg dopants on point defects and Y diffusion in YAG // Comput. Mater. Sci. 2013. Vol. 69. P. 261–266.
188. Kuklja M.M., Pandey R. Atomistic Modeling of Native Point Defects in Yttrium Aluminum Garnet Crystals // J. Am. Ceram. Soc. 2004. Vol. 82, № 10. P. 2881–2886.
189. Laser Growth and Processing of Photonic Devices / ed. Vainos N.A. Woodhead Publishing, 2012. 488 p.
190. Ehrentraut D. Growth of lattice-matched yttrium-substituted aluminum garnets for zone-doped crystals // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 242, № 3–4. P. 375–382.
191. Кудренко Е.А., Шмытько И.М., Струкова Г.К. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолиза растворителя // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 5. С. 924–930.
192. Card №00-014-0563 calculated from ICSD using POWD-12++ for $\text{Al}_{1.15}\text{Sc}_{0.85}\text{O}_3$.
193. Muller D., Assenmacher W., Mader W. Preparation and Crystal Structure of $\text{Sc}_3(\text{Sc}_{0.32}\text{Al}_{0.68})\text{O}_6$ – a New Derivate of the Mg_3TeO_6 Type of Structure (in German) // Zeitschrift Anorg. und Allg. Chemie. 2004. Vol. 630. P. 2483–2489.
194. Card №01-079-7027 calculated from ICSD using POWD-12++ for Sc_2O_3 .

195. Card №01-074-183 calculated from ICSD using POWD-12++ for Yb_2O_3 .
196. Bulska E. et al. Structure of YAG Crystals Doped / Substituted with Erbium and Ytterbium // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, № 24. P. 7656–7664.
197. Xingtao C. et al. The roles of cation additives on the color center and optical properties of Yb:YAG transparent ceramic // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38, № 4. P. 1957–1965.
198. Tang F. et al. Dependence of optical and thermal properties on concentration and temperature for Yb:YAG laser ceramics // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 593. P. 123–127.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт использования результатов в учебном процессе

УТВЕРЖДАЮ

и.о. Проректор по учебной работе
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский
федеральный университет»
канд. физ.-мат. наук



О.С.Мезенцева

2020 г.

АКТ

об использовании в учебном процессе материалов диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук Никовой Марины Сергеевны

Комиссия в составе: председатель Испирян А. Г., и.о. заведующего кафедрой физики и технологии наноструктур и материалов, канд. физ.-мат. наук; члены комиссии: Ясная М. А., канд. хим. наук, доц., Тимченко В. П., канд. хим. наук, доц., Нагдалян А. А., канд. тех. наук, доц. установила, что результаты диссертационной работы Никовой М. С. на тему: «Синтез и исследование оксидных композиций со структурой граната в системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 для оптической керамики», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, используются в учебном процессе физико-технического факультета в курсе «Основы технологии материалов» при проведении лекционных, практических и лабораторных занятий для студентов направления подготовки 28.03.02 «Наноинженерия», и в курсе «Материаловедение и технологии наноматериалов и наносистем» при проведении лекционных, практических и лабораторных занятий для студентов направления подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Комиссия рекомендует к дальнейшему использованию в учебном процессе результатов диссертационного исследования Никовой М.С.

Председатель комиссии

А. Г. Испирян

Члены комиссии:

М.А. Ясная

В.П. Тимченко

А.А. Нагдалян

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт внедрения результатов

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор

ООО НПФ «Экситон»

 Б. М. Синельников

«» 2020 г.

АКТ

об использовании (внедрении)

результатов диссертационного исследования Никовой Марины Сергеевны
«Синтез и исследование оксидных композиций со структурой граната в системе $Y_2O_3-Yb_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ для оптической керамики» в опытно-производственном процессе на базе научно-производственной фирмы «Экситон»

Нижеподписавшиеся члены комиссии удостоверяют факт использования в разработке технологии изготовления композитных лазерных активных элементов следующих результатов диссертационного исследования Никовой М.С.:

- экспериментальные данные об изменении величины параметра решетки твердых растворов со структурой граната в системе $Y_2O_3-Yb_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ в зависимости от концентрации и положения скандия в кристаллической решетке;
- экспериментальные данные о температурах вакуумного спекания для керамик на основе твердых растворов $YSAG:Yb$;
- данные о теплофизических характеристиках экспериментальных образцов керамики $YSAG:Yb$.

Комиссия отмечает, что применение керамики на основе $YSAG$ для изготовления композитных лазерных элементов позволяет за счет изменения соотношения скандия в соответствующих подрешетках граната создавать слои в композите с близкими значениями величин параметров кристаллических решеток, что обеспечивает лучшее согласование легированных и нелегированных редкоземельными элементами слоев.

Для композитов $YSAG/YSAG:Yb$ было зафиксировано снижение центров рассеяния в зоне контакта для композита по сравнению с контрольными образцами $YAG/YAG:Yb$.

Председатель комиссии:

Директор по производству



Дзиов Д.Т.

Члены комиссии:

Начальник цеха по пр-ву МК



Воробьев В.И.

Начальник участка роста МК



Миронов С.В.

Начальник СТК



Иванкина В.Ю.

Начальник ГКК



Ашифина Т.В.