

Інститут монокристалів
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Балабанов Антон Едуардович

УДК 666.3-128.543.421/.424.[661.8...2:(661.846-661.864.1)]

ДИСЕРТАЦІЯ

ПРОЦЕСИ СИНТЕЗУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІЧ-ПРОЗОРОЇ КЕРАМІКИ В СИСТЕМІ $MgO-Y_2O_3$

Спеціальність – 132 Матеріалознавство

Галузь знань – 13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А.Е. Балабанов
(Підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник
Явецький Роман Павлович,
професор, доктор технічних наук

Харків 2023

АНОТАЦІЯ

Балабанов А.Е. Процеси синтезу та властивості ІЧ-прозорої кераміки в системі $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$. – Кваліфікаційна робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство». – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2023.

Дисертацію присвячено визначенню особливостей отримання ІЧ-прозорої кераміки в системі $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$, а також впливу структурно-морфологічних характеристик нанопорошків на оптичні властивості та функціональні характеристики кераміки. Визначено основні фізико-технологічні параметри синтезу ІЧ-прозорої кераміки в системі $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$. Реалізовано комплексний підхід до синтезу оксиду ітрію, як ІЧ-прозорого матеріалу для вікон технологічних апаратів на всіх етапах маршруту отримання кераміки та умови синтезу нанокompозитів 50:50 об.% $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ методом іскрового спікання.

В першому розділі описані основні особливості методів отримання прозорих середовищ для сучасної інфрачервоної (ІЧ) оптики в системі $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$. Наведено данні щодо методів отримання низькоагломерованих порошків, керамік з них та їх властивостей. Розглянуто принципи отримання керамік Y_2O_3 та $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ методом реакційного спікання та іскрового плазмового спікання, відповідно. Описано закономірності формування структури та оптичних характеристик кераміки в залежності від структурно-морфологічних характеристик порошку, температурно-часових режимів та впливу домішок, що сприяють спіканню. Опираючись на літературні дані обґрунтовано необхідність визначення особливостей отримання ІЧ-прозорої кераміки в системі $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$, а також впливу структурно-морфологічних характеристик нанопорошків на оптичні властивості та функціональні характеристики кераміки.

У другому розділі наведено детальний опис експериментальних методик отримання порошків Y_2O_3 та $MgO-Y_2O_3$ та виготовлення зразків ГЧ-прозорої кераміки за допомогою реакційного спікання порошкових компактів у вакуумі та методом іскрового плазмового спікання порошкових сумішей, відповідно. Наведено вичерпні відомості про методи дослідження вихідних порошків, а також мікроструктури, морфології, елементного складу отриманих керамік. Окрім того, описано методи характеризації мікротвердості отриманих керамік та їх спектроскопічних властивостей.

В третьому розділі досліджено активність до спікання нанопорошків Y_2O_3 як функцію їх структурно-морфологічних характеристик. Визначено, що комерційні порошки Y_2O_3 утворюють тривимірні агломерати складної ієрархії з розміром до 3-5 мікрон, які формуються з більш тонких первинних частинок розмірами 25-60 нм. Вихідні порошки досліджено двома різними методами спіканням з постійною швидкістю нагрівання та вакуумним спіканням. Встановлено, що ефективне ущільнення нанопорошків Альфа-нано обумовлено високою дисперсністю порошкової суміші, низьким ступенем агломерації та малим розміром первинних частинок. Досліджено закономірності формування твердих розчинів заміщення $Y_2O_3:La^{3+}$. Показано, що повне розчинення гексагонального La_2O_3 в кубічному Y_2O_3 відбувається за температур нижче $1500^\circ C$ за участі проміжних фаз, збагачених лантаном. Фазові перетворення, що супроводжуються збільшенням питомого об'єму, а також гігроскопічність оксиду лантану призводять до розтріскування високолегованої кераміки $Y_2O_3:La^{3+}$ при спіканні.

В четвертому розділі досліджено особливості мезоструктури порошкових компактів Y_2O_3 , вплив домішок, що сприяють спіканню та умови формування кераміки Y_2O_3 . Показано, що попередній відпал компактів Y_2O_3 доцільно проводити за максимальної температури, при якій не відбувається спікання зі зближенням центрів частинок, а збільшення розміру пор не перевищує $\approx 30\%$. Компакти, відпалені за $T=800^\circ C$, характеризуються оптимальною

мезоструктурою з точки зору ефективності ущільнення при подальшому вакуумному спіканні ($T=72\%$ при $\lambda=1100$ нм). Показано, що комплексна домішка $La^{3+}+Zr^{4+}$, що сприяє спіканню, ефективно пригнічує рухливість границь зерен та одночасно активує дифузійний транспорт по розгалуженій системі міжзеренних меж за рахунок формування дефектів в катіонній підгратці. Та в результаті оптимізації температурно-часового маршруту вакуумного спікання встановлено умови синтезу ІЧ-прозорої кераміки Y_2O_3 , з високою прозорістю в видимому та ІЧ-діапазонах (83% при 5 мкм).

В п'ятому розділі досліджувалися фізико-хімічні умови формування аморфних прекурсорів та нанопорошків в системі $MgO-Y_2O_3$. Застосовуючи метод самопоширюваного гліцин-нітратного синтезу з використанням надлишку гліцину і азотної кислоти, були синтезовані композитні нанопорошки $MgO-Y_2O_3$ у співвідношенні 1:1 за об'ємом. Встановлено, що нерівноважні умови синтезу прекурсорів сприяють утворенню продукту коралоподібної геометрії. Визначено термодинамічну стабільність та стійкість прекурсора до фрагментації під час кальцинації. Показано, що за температур вище $800^\circ C$ волокна розпадаються на окремі ізольовані частинки квазісферичної морфології та видаються найбільш придатними для подальшого спікання у рамках керамічної технології.

Шостий розділ присвячений дослідженню впливу температури спікання на процеси дифузійного масопереносу та фізичні властивості нанокompозитної кераміки $MgO-Y_2O_3$ та впливу домішки іонів Ho^{3+} як домішки що сприяє спіканню. Реалізовано умови синтезу нанокompозитів 50:50 об.% $MgO-Y_2O_3$ методом іскрового спікання нанопорошків, які дозволяють отримати оптичну прозорість кераміки у ІЧ-діапазоні довжин хвиль. Показано що лінійне оптичне пропускання композиту $T\approx 68\%$ при $\lambda=5000$ нм може бути реалізовано за умов формування однорідної двофазної структури, просторового обмеження процесів рекристалізації компонентів та збереження розміру зерен на рівні 200-250 нм, за якого внесок розсіювання світла на міжфазних межах є

мінімальним. Отримана кераміка $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ з Ho^{3+} як домішки що сприяє спіканню. Всі зразки містять включення з розміром в межах 1-15 нм домішкової фази, які локалізовані як на границях зерен, так і на потрійних стиках. Найвища твердість за Віккерсом 10,7 ГПа досягається у зразку, легovanому 12 ат.% іонів Ho^{3+} через наявність включень карбідів гольмію із характерними розмірами до 15 нм. Встановлено, що легування іонами Ho^{3+} активізує дифузійний масоперенос при отриманні кераміки $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ (3-12 ат.%) через перерозподіл електронної щільності поблизу легуючих іонів. Це призводить до збільшення коефіцієнту оптичного пропускання кераміки $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ (3 ат.%) з 68 до 75% у порівнянні з нелегованою.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Досліджено закономірності формування твердих розчинів заміщення $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{La}^{3+}$. Показано, що повне розчинення гексагонального La_2O_3 в кубічному Y_2O_3 оксиді ітрію відбувається нижче 1500°C за участі проміжних фаз, збагачених лантаном. Фазові перетворення, що супроводжуються збільшенням питомого об'єму, а також гігроскопічність оксиду лантану призводять до розтріскування кераміки $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{La}^{3+}$ при спіканні.

2. Показано, що відпал компактів Y_2O_3 доцільно проводити за максимальної температури, при якій не відбувається спікання зі зближенням центрів частинок, а фактор росту розміру пор не перевищує $\approx 1,3$. Компакти, відпалені при $T=800^\circ\text{C}$, демонструють оптимальну мезоструктуру та ефективність ущільнення. Підвищення температури відпалу до $900-1000^\circ\text{C}$ супроводжується усадкою та знижує вільну енергію порошкової системи, що призводить до формування пористої кераміки.

3. Показано, що комплексна домішка $\text{La}^{3+}+\text{Zr}^{4+}$ ефективно пригнічує рухливість границь зерен кераміки Y_2O_3 та одночасно активує дифузійний транспорт по розгалуженій системі міжзеренних меж. В результаті оптимізації

температурно-часового маршруту спікання, отримано кераміки з високою прозорістю в видимому та ІЧ-діапазонах (83% при 5 мкм).

4. Реалізовано умови синтезу нанокompозитів 50:50 об.% MgO–Y₂O₃ методом іскрового спікання, які дозволяють отримати оптичну прозорість кераміки у ІЧ-діапазоні довжин хвиль. Лінійне оптичне пропускання композиту $T \approx 68\%$ при $\lambda = 5$ мкм може бути реалізовано за умов формування однорідної двофазної структури, просторового обмеження рекристалізації компонентів та збереження розміру зерен на рівні 200-250 нм, за якого внесок розсіювання світла на міжфазних межах є мінімальним.

5. Встановлено, що легування іонами Ho³⁺ активізує дифузійний масоперенос при отриманні кераміки MgO–Y₂O₃:Ho³⁺ (3-12 ат.%) через перерозподіл електронної щільності поблизу легуючих іонів. Це призводить до збільшення коефіцієнту оптичного пропускання кераміки MgO–Y₂O₃:Ho³⁺ (3 ат.%) з 68 до 75% у порівнянні з нелегованою.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Реалізовано комплексний підхід до синтезу оксиду ітрію, як ІЧ-прозорого матеріалу для вікон технологічних апаратів на всіх етапах маршруту отримання кераміки. Одержані напрацювання знайдуть використання при розробці оптичних матеріалів для екстремальних умов експлуатації, в тому числі для спеціальних застосувань.

2. Оптимізовано технологічні режими формування композитних нанопорошків Y₂O₃-MgO методом гліцин-нітратного синтезу та наступного прожарювання аморфної фази-попередника. Визначено режими отримання двофазних низькоагломерованих порошків із середнім розміром частинок близько 40 нм, що задовольняють умовам, які висувуються для синтезу оптичної кераміки.

3. Визначено оптимальну концентрацію домішки іонів Ho³⁺ (3 ат.%), що сприяє спіканню композитної кераміки Y₂O₃-MgO, що дозволило отримати на 7% вищу оптичну прозорість легованої кераміки у практично-значущому

ІЧ-діапазоні довжин хвиль 3-5 мкм у порівнянні із нелегованою. Отримані результати використовуються при виконанні конкурсної наукової тематики Інституту монокристалів НАН України.

Ключові слова: ІЧ-прозора кераміка; $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$; високоенергетичний помел; гліцин-нітратний синтез; домішки, що сприяють спіканню; вакуумне спікання; іскрове плазмове спікання; оптична спектроскопія.

SUMMARY

Balabanov A.E. Processes of synthesis and properties of IR-transparent ceramics in the MgO-Y₂O₃ system. - Qualification work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 132 "Materials Science". - Institute for Single Crystals of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2023.

The dissertation is dedicated to determining the features of obtaining IR-transparent ceramics in the MgO-Y₂O₃ system, as well as the influence of structural-morphological characteristics of nanopowders on the optical and functional properties of ceramics. The main physico-technological parameters of the synthesis of IR-transparent ceramics in the MgO-Y₂O₃ system are determined. A comprehensive approach to the synthesis of yttrium oxide as an IR-transparent material for windows of technological devices is implemented at all stages of the ceramic production route, as well as the conditions for the synthesis of 50:50 vol.% MgO-Y₂O₃ nanocomposites by spark plasma sintering.

The first chapter describes the main features of methods for obtaining transparent media for modern infrared (IR) optics in the MgO-Y₂O₃ system. Data on the methods of obtaining low-agglomerated powders, features of their consolidation, and the properties of optical ceramics are provided. The principles of obtaining Y₂O₃ and MgO-Y₂O₃ ceramics by reaction sintering and spark plasma sintering are considered. The regularities of the formation of the structure and optical characteristics of ceramics are described, depending on the structural-morphological characteristics of the powder, temperature-time regimes, and the influence of additives promoting sintering. Based on literature data, the necessity of determining the features of obtaining IR-transparent ceramics in the MgO-Y₂O₃ system and the influence of structural-morphological characteristics of nanopowders on the optical and functional characteristics of ceramics is justified.

The second chapter provides a detailed description of experimental methods for obtaining Y₂O₃ and MgO-Y₂O₃ powders and manufacturing samples of IR-transparent ceramics using reaction vacuum sintering and spark plasma sintering of

powder mixtures, respectively. The text provides comprehensive information on the methods of studying the initial powders, as well as the microstructure, morphology, elemental composition, and spectroscopic properties of the obtained ceramics.

The third chapter investigates the sintering activity of Y_2O_3 nanopowders as a function of their structural-morphological characteristics. It is determined that commercial Y_2O_3 powders form three-dimensional agglomerates of complex hierarchy with sizes up to 3-5 microns, which are formed from finer primary particles with sizes of 25-60 nm. It is established that the effective densification of Alpha-nano powders is due to the high dispersion of the powder mixture, a low degree of agglomeration, and a small size of primary particles. The regularities of the formation of substitution solid solutions $Y_2O_3:La^{3+}$ are investigated. It is shown that complete dissolution of hexagonal La_2O_3 in cubic Y_2O_3 occurs at temperatures below $1500^\circ C$ with the participation of intermediate phases enriched with lanthanum. Phase transformations accompanied by an increase in specific volume, as well as the hygroscopicity of lanthanum oxide, lead to the cracking of highly alloyed $Y_2O_3:La^{3+}$ ceramics during sintering.

The fourth chapter investigates the features of the mesostructure of Y_2O_3 powder compacts, the influence of sintering-promoting additives, and the conditions for the formation of Y_2O_3 ceramics. It is shown that the pre-sintering of Y_2O_3 compacts is advisable at the maximum temperature at which sintering does not occur with the approach of particle centers, and the increase in the size of pores does not exceed $\approx 30\%$. Compacts fired at $T=800^\circ C$ are characterized by an optimal mesostructure in terms of densification efficiency during subsequent vacuum sintering ($T=72\%$ at $\lambda=1100$ nm). It is shown that a complex doping of $La^{3+}+Zr^{4+}$, promoting sintering, effectively suppresses the mobility of grain boundaries and simultaneously activates the diffusion transport along the branched system of intergranular boundaries by forming defects in the cationic sublattice. Through the optimization of the temperature-time route of vacuum sintering, conditions for the synthesis of IR-transparent Y_2O_3 ceramics with high transparency in the visible and IR ranges (83% at $5 \mu m$) are established.

The fifth chapter investigates the physico-chemical conditions for the formation of amorphous precursors and nanopowders in the MgO-Y₂O₃ system. Using the method of self-propagating glycine-nitrate synthesis with an excess of glycine and nitric acid, composite MgO-Y₂O₃ nanopowders in a ratio of 1:1 by volume were synthesized. It is established that non-equilibrium conditions of precursor synthesis contribute to the formation of a product with coral-like geometry. It is shown that at temperatures above 800°C, the fibers break down into individual isolated quasi-spherical particles suitable for further sintering within the ceramic technology framework.

The sixth chapter is dedicated to studying the influence of sintering temperature and Ho³⁺ ion doping on the processes of diffusion mass transfer and physical properties of MgO-Y₂O₃ nanocomposite ceramics. Conditions for the synthesis of 50:50 vol.% MgO-Y₂O₃ nanocomposites by spark plasma sintering of nanopowders, allowing the achievement of optical transparency of ceramics in the IR wavelength range, are implemented. It is shown that linear optical transmittance of the composite $T \approx 68\%$ at $\lambda = 5000$ nm can be realized under the conditions of forming a homogeneous two-phase structure, spatial restriction of recrystallization processes of components, and preservation of grain size at the level of 200-250 nm, where the contribution of light scattering at interphase boundaries is minimal. It is established that doping with Ho³⁺ ions activates diffusion mass transfer during the formation of MgO-Y₂O₃:Ho³⁺ ceramics (3-12 at.%) through the redistribution of electronic density near the doping ions. This leads to an increase in the optical transmittance coefficient of MgO-Y₂O₃:Ho³⁺ ceramics (3 at.%) from 68 to 75% compared to the undoped material.

The scientific novelty of the obtained results:

1. Investigated the regularities of forming solid substitution solutions Y₂O₃:La³⁺. It is shown that complete dissolution of hexagonal La₂O₃ in cubic Y₂O₃ (yttrium oxide) occurs below 1500°C with the participation of intermediate phases enriched with lanthanum. Phase transformations, accompanied by an increase in

specific volume and the hygroscopic nature of lanthanum oxide, lead to cracking of $Y_2O_3:La^{3+}$ ceramics during sintering.

2. Demonstrated that the annealing of Y_2O_3 compacts is advisable at the maximum temperature where sintering does not occur with the approach of particle centers, and the factor of pore size growth does not exceed ≈ 1.3 . Compacts annealed at $T=800^\circ C$ demonstrate optimal mesostructure and densification efficiency. Increasing the annealing temperature to $900-1000^\circ C$ is accompanied by shrinkage and reduces the free energy of the powder system, resulting in the formation of porous ceramics.

3. Shown that a complex doping of $La^{3+}+Zr^{4+}$ effectively suppresses the mobility of grain boundaries in Y_2O_3 ceramics and simultaneously activates diffusion transport along the branched system of intergranular boundaries. As a result of optimizing the temperature-time sintering route, ceramics with high transparency in the visible and IR ranges (83% at $5\ \mu m$) were obtained.

4. Implemented conditions for the synthesis of 50:50 vol.% $MgO-Y_2O_3$ nanocomposites by spark plasma sintering, allowing for optical transparency in the IR wavelength range. Linear optical transmittance of the composite $T\approx 68\%$ at $\lambda=5\ \mu m$ can be achieved under conditions of forming a homogeneous two-phase structure, spatial restriction of recrystallization processes of components, and preservation of grain size at the level of 200-250 nm, where light scattering at interphase boundaries is minimal.

5. Established that doping with Ho^{3+} ions activates diffusion mass transfer during the formation of monophasic $MgO-Y_2O_3:Ho^{3+}$ ceramics (3-12 at.%) through the redistribution of electronic density near the doping ions. This leads to an increase in the optical transmittance coefficient of $MgO-Y_2O_3:Ho^{3+}$ ceramics (3 at.%) from 68 to 75% compared to the undoped material.

The practical significance of the obtained results:

1. A comprehensive approach to the synthesis of yttrium oxide has been implemented as an infrared (IR)-transparent material for windows of technological

devices at all stages of the ceramic production route. The developed findings will find application in the development of optical materials for extreme operating conditions.

2. Technological regimes for the formation of MgO–Y₂O₃ composite nanopowders have been optimized using the glycine-nitrate synthesis method and subsequent annealing of the amorphous precursor phase. Regimes for obtaining two-phase, low-agglomerated powders with an average particle size of about 40 nm have been determined, meeting the conditions required for the synthesis of optical ceramics.

3. The optimal concentration of Ho³⁺ ion doping (3 at.%) promoting the sintering of Y₂O₃-MgO composite ceramics has been identified. This allowed achieving 7% higher optical transparency in the practically significant IR wavelength range of 3-5 μm compared to the undoped material. The obtained results are utilized in the implementation of competitive scientific themes at the Institute of Single Crystals of the National Academy of Sciences of Ukraine.

Keywords:

IR-transparent ceramics; MgO–Y₂O₃; high-energy ball milling; glycine-nitrate synthesis; sintering aids; vacuum sintering; spark plasma sintering; optical spectroscopy.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. O.S. Kryzhanovska, V.N. Baumer, S.V. Parkhomenko, A.G. Doroshenko, R.P. Yavetskiy, **A.E. Balabanov**, A.V. Tolmachev, S.N. Skorik, Jiang Li, A. Kuncser, Formation peculiarities and optical properties of highly-doped $(Y_{0.86}La_{0.09}Yb_{0.05})_2O_3$ transparent ceramics, *Ceramics International* 45 (2019) 16005–16010. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.111>. Q1.
2. O.S. Kryzhanovska, N.A. Safronova, **A.E. Balabanov**, R.P. Yavetskiy, M.V. Dobrotvorskaya, Jiang Li, S. Petrushenko, A.V. Tolmachev, N.A. Matveevskaya, E.N. Shulichenko, V.Yu. Mayorov, D. Sofronov, Y_2O_3 –MgO highly-sinterable nanopowders for transparent composite ceramics, *Functional Materials* 26 (2019) 829–837. <http://doi.org/10.15407/fm26.04.829>. Q3.
3. N.A. Safronova, O.S. Kryzhanovska, M.V. Dobrotvorskaya, **A.E. Balabanov**, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy, S.V. Parkhomenko, R. Brodskii, V.N. Baumer, D.Yu. Kosyanov, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, Jiang Li, Influence of sintering temperature on structural and optical properties of Y_2O_3 –MgO composite SPS ceramics, *Ceramics International* 46 (2020) 6537–6543. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.137>. Q1.
4. R.P. Yavetskiy, **A.E. Balabanov**, S.V. Parkhomenko, O.S. Kryzhanovska, A.G. Doroshenko, P.V. Mateychenko, A.V. Tolmachev, Jiang Li, Nan Jiang, L. Gheorghe, M. Enculescu, Effect of starting materials and sintering temperature on microstructure and optical properties of $Y_2O_3:Yb^{3+}$ 5 at.% transparent ceramics, *Journal of Advanced Ceramics* 10 (2020) 49–61. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0416-3>. Q2.
5. N.A. Safronova, R.P. Yavetskiy, O.S. Kryzhanovska, M.V. Dobrotvorskaya, **A.E. Balabanov**, I.O. Vorona, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, I. Matolínová, D.Yu. Kosyanov, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, S. Hau, C. Gheorghe, A novel IR-transparent $Ho^{3+}:Y_2O_3$ –MgO nanocomposite ceramics for potential laser applications, *Ceramics International* 47 (2021) 1399–1406. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.263>. Q1.

6. S. Parkhomenko, **A. Balabanov**, O. Kryzhanovska, N. Safronova, I. Vorona, A. Doroshenko, O. Vovk, O. Vashchenko, A. Tolmachev, R. Yavetskiy, Effect of green body annealing on microstructure and optical properties of $Y_2O_3:Yb^{3+}$ ceramics, *Ceramics International* 49 (2023) 29048–29054. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.179>. Q1.

Наукові праці апробаційного характеру

1. A.E. Balabanov, N.A. Safronova, O.S. Kryzhanovska, R.P. Yavetskiy, D.Yu. Kosyanov, Effect of sintering temperature on structural and optical properties of spark plasma sintered Y_2O_3 -MgO composite ceramics, Abstracts book of the International workshop for young scientists “Functional materials for technical and biomedical applications”, September 9-12, 2019, P. 1, Kharkiv, Ukraine.

2. **A.E. Balabanov**, S.V. Parkhomenko, R.P. Yavetskiy, O.S. Kryzhanovska, A.G. Doroshenko, P.V. Mateychenko, A.V. Tolmachev, Вплив умов консолідації на мікроструктуру та оптичні властивості кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$ (5 ат. %), Abstracts book of the International workshop for young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications», September 7-10, 2020. P. 33, Kharkiv, Ukraine.

3. **A.E. Balabanov**, R.P. Yavetskiy, S.V. Parkhomenko, A.G. Doroshenko, O.S. Kryzhanovska, I.O. Vorona, A.D Tymoshenko, D.G. Chernomorets, A.V. Tolmachev, Effect of green body annealing on optical properties of Y_2O_3 ceramics, Abstracts book of the International Young Scientists Conference on «Materials Science and Surface Engineering», September 22-24, 2021. P. 50, Lviv, Ukraine.

4. **A.E. Балабанов**, I.O. Ворона, А.Г. Дорошенко, О.С. Крижановська, Н.А. Сафронова, А.Д. Тимошенко, Д.Г. Черноморець, Р.П. Явецький, Еволюція структурно-фазового стану нанопорошку Y_2O_3 -MgO, Тези доповідей III Всеукраїнської конференції молодих учених «Сучасне Матеріалознавство. Матеріали та Технології. СММТ-2021», 19-20 жовтня 2021. С. 2, Київ, Україна.

5. **A. Balabanov**, N. Safronova, O. Kryzhanovska, M. Dobrotvorska, I. Vorona, O. Tolmachev, R. Yavetskiy, A novel IR-transparent $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Nanocomposite Ceramics For Potential Laser Application, Abstracts book of International Young Scientists Conference on «Materials Science and Surface Engineering», September 27-29, 2023. P. 96, Lviv, Ukraine.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
SUMMARY	8
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	13
ЗМІСТ	16
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ	19
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ІЧ-ПРОЗОРИХ МАТЕРІАЛІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	26
1.1 ІЧ-прозорі матеріали в системі Y_2O_3-MgO	27
1.2 Особливості отримання нанопорошків в системі Y_2O_3-MgO для виготовлення оптичної кераміки	32
1.2.1 Метод високоенергетичного помелу для отримання нанопорошків Y_2O_3	32
1.2.2 Саморозповсюджуваний високотемпературний синтез високодисперсних порошків Y_2O_3-MgO	38
1.3 Наукові основи отримання оптичної кераміки системи $MgO-Y_2O_3$ методом консолідації нанопорошків	41
1.3.1 Методи отримання оптичної кераміки Y_2O_3	45
1.3.2 Отримання кераміки методом іскрового спікання	47
1.4 Використання домішок, модифікаторів спікання у методах отримання ІЧ-прозорих матеріалів	50
1.5 Висновки до першого розділу	54
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕПРЕМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА АПАРАТУРА	56
2.1 Методи синтезу порошкових прекурсорів	56
2.1.1 Синтез порошкового прекурсору Y_2O_3 методом високоенергетичного помелу	56
2.1.2 Синтез порошкових прекурсорів Y_2O_3-MgO методом гліцин-нітратного синтезу	56
2.1.3 Методика прожарювання порошкових прекурсорів Y_2O_3, Y_2O_3-MgO ...	58

2.2	Методи дослідження порошкових прекурсорів	58
2.3	Методи компактування і дослідження сумішей нанопорошків Y_2O_3	60
2.4	Методи консолідації ГЧ-прозорої кераміки	60
2.4.1	Консолідація порошків Y_2O_3 методом реакційного спікання	60
2.4.2	Консолідація порошків Y_2O_3 -MgO методом іскрового плазмового синтезу	61
2.5	Метод вимірювання мікротвердості	61
2.6	Метод дослідження оптичних характеристик кераміки	61
РОЗДІЛ 3. ОТРИМАННЯ, ЕВОЛЮЦІЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ, СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКІВ Y_2O_3		63
3.1	Дослідження впливу структурно-морфологічних властивостей вихідних порошків Y_2O_3 на активність порошкових сумішей до спікання	64
3.2	Встановлення впливу особливостей формування твердих розчинів заміщення порошків модельного складу Y_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3	74
3.3	Висновки до третього розділу	85
РОЗДІЛ 4. ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ Y_2O_3		87
4.1	Дослідження еволюції мезоструктури порошкових компактів $Y_2O_3:Yb^{3+}$ залежно від умов попередньої термообробки	88
4.2	Оптимізація режимів синтезу кераміки $(Y_{0.93}Yb_{0.05}La_{0.005}Zr_{0.015})_2O_3$	101
4.3	Особливості впливу легуючих домішок кераміки Y_2O_3	108
4.4	Висновки до четвертого розділу	114
РОЗДІЛ 5. ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ УМОВ ФОРМУВАННЯ АМОΡФНИХ ПРЕКУРСОРІВ ТА НАНОПОРОШКІВ В СИСТЕМІ MgO- Y_2O_3		116
5.1	Еволюція морфології наночастинок MgO- Y_2O_3 в процесі термічної обробки	117
5.2	Висновки до п'ятого розділу	129
РОЗДІЛ 6. ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНОЇ НАНОКЕРАМІКИ КЕРАМІКИ MgO- Y_2O_3		131

6.1 Вплив температури синтезу на процеси дифузійного масопереносу та фізичні властивості композитної нанокераміки MgO–Y ₂ O ₃	131
6.2 Визначення впливу домішки Ho ³⁺ на мікроструктуру та оптичні властивості керамічних нанокompозитів MgO–Y ₂ O ₃	142
6.3 Висновки до шостого розділу	151
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	153
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	156
Додаток А. Список опублікованих праць за темою дисертації	168

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

ІЧ – інфрачервоні

ГП – гаряче пресування

ГПП – гаряче ізостатичне пресування

ІПС – іскрове плазмове спікання

СВС – саморозповсюджуваний високотемпературний синтез

SEM – скануюча електронна мікроскопія

DLS – динамічне розсіювання світла

XRD, РФА – рентгенофазовий аналіз

EDS – енергодисперсійний аналіз

FESEM – скануюча польова електронна мікроскопія

HRTEM – просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності

T – лінійний коефіцієнт оптичного пропускання

YAG – ітрій-алюмінієвий гранат $Y_3Al_5O_{12}$

a – параметр решітки

R – іонний радіус

ВСТУП

Актуальність роботи. Розроблення нових прозорих матеріалів для сучасної інфрачервоної (ІЧ) оптики, що здатні працювати в агресивних умовах, є одним з актуальних завдань матеріалознавства. Такі матеріали знаходять застосування в якості активних елементів твердотільних лазерів, прозорих люмінофорів, інспекційних вікон технологічних апаратів тощо. Базовими вимогами для таких матеріалів є прозорість у необхідному ІЧ діапазоні, низька випромінювальна здатність, висока термомеханічна стійкість, а також стабільність функціональних характеристик при експлуатації в екстремальних умовах. В системі Y_2O_3 – MgO існують два класичних матеріали класу Irtran з переважно іонним типом зв'язку, що володіють широкими вікнами прозорості – оксид ітрію та оксид магнію. Синтез останнього майже неможливо реалізувати на практиці через екстремально високу температуру плавлення, а також високі значення парціального тиску насичених парів. В даній системі було запропоновано новітній ІЧ-прозорий матеріал – композитну нанокераміку 50:50 об.% MgO - Y_2O_3 , що складається із двох фаз, що не утворюють твердих розчинів. Необхідні високі механічні властивості композиту забезпечуються розмірним ефектом підвищення міцності при зниженні розміру зерна за рахунок обмеження рекристалізації під час спікання через зіткнення взаємно-нерозчинних фаз. Оптична якість нанокompозиту в широкому діапазоні довжин хвиль реалізується шляхом використання матеріалів із кубічною структурою, що володіють широкими вікнами прозорості. Оптична прозорість нанокераміки в ІЧ області спектру виникає як наслідок низького розсіювання світла на дефектах із характерними розмірами до 1-3 нм.

Базова стратегія синтезу ІЧ-прозорих керамік, включаючи нанокompозитні, полягає у контролі їх структурно-фазового стану на мікро- і нанорівні на всіх етапах консолідації. Вкрай важливо виключити формування центрів розсіювання світла, які можуть знизити прозорість в середньому ІЧ-діапазоні довжин хвиль (пористість, домішки, вторинні фази тощо).

Традиційні підходи до синтезу ІЧ-прозорих кераміки, наприклад спікання за участю рідкої фази, що зникає при консолідації, не є ефективними, тому що не забезпечують необхідні механічні властивості матеріалів через зростання розміру зерен до 100 мкм. Для створення композитної нанокераміки використовуються неконсервативні методи консолідації, що пригнічують дифузійний масообмін, наприклад, іскрове спікання, гаряче ізостатичне пресування, та інші.

На момент постановки задачі існували поодинокі публікації, присвячені отриманню ІЧ-прозорі композитної нанокераміки $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ із середнім розміром зерна від 150 до 300 нм методами консолідації нанопорошків (іскрове спікання, гаряче ізостатичне пресування). Повідомлялося, що нанокompозити $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ володіють винятковим оптичним пропусканням, покращеною механічною міцністю та твердістю у порівнянні з однофазною керамікою Y_2O_3 та MgO . В літературі було описано окремі аспекти синтезу кераміки оксиду ітрію з контрольованим розміром зерен, але комплексний підхід до процесів консолідації на всьому маршруту спікання майже не застосовувався. Структурний дизайн оксидних нанопорошків, оптимізація методів їх консолідації за рахунок використання домішок, що сприяють спіканню, а також визначення структурних особливостей та фізичних властивостей керамік залишались здебільшого невизначеними. Тому розвиток фізико-технологічних основ синтезу цих матеріалу, визначення особливостей процесів консолідації багатокомпонентних оксидних нанопорошків системи $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, розробка принципів керування мікроструктурою та фізичними властивостями керамік, прозорі в середньому ІЧ діапазоні довжин хвиль, є вкрай актуальною науково-технічною задачею, яка визначила напрямки даної дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась відповідно до затвердженої теми дисертаційної роботи, індивідуального плану аспіранта, а також науково-дослідній роботі 2018–2019 р.р. за темою «Фізико-технологічні основи

створення керамічних нанокмползитів $MgO-RE_2O_3$ ($RE: Y, La, Lu$) класу IRTRAN для середнього ІЧ-діапазону» (№ держреєстрації 0118U000327); проєкту НФДУ «Новітні та традиційні ІЧ-прозорі кераміки складної архітектури для екстремальних умов експлуатації», конкурс «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (2020-2023 р.р. № держреєстрації 0123U102633); CERIC-ERIC European Consortium Program supported by the European Union (2019) “Structural and compositional homogeneity of transparent composite nanoceramics on micro- and nano-scale” Project No. 20192029.

Мета роботи: визначення особливостей отримання ІЧ-прозорої кераміки в системі $MgO-Y_2O_3$, а також впливу структурно-морфологічних характеристик нанопорошків на оптичні властивості та функціональні характеристики кераміки.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі вирішувалися такі **основні задачі:**

- Встановлення впливу структурно-морфологічних властивостей нанопорошків та температурних меж їх морфологічної стійкості на мікроструктуру та оптичні властивості керамік Y_2O_3 та $MgO-Y_2O_3$.

- Визначення впливу домішок – модифікаторів спікання – на процеси дифузійного масопереносу, а також структурно-фазовий стан та оптичні властивості керамік Y_2O_3 та $MgO-Y_2O_3$.

- Встановлення закономірностей отримання ІЧ-прозорих керамік Y_2O_3 та $MgO-Y_2O_3$ методами реакційного та іскрового спікання, відповідно.

Об'єкт дослідження – процеси синтезу ІЧ-прозорої кераміки в системі $MgO-Y_2O_3$, її оптичні властивості та механічні характеристики.

Предмет дослідження – структурно-фазовий стан, морфологія, оптичні властивості та функціональні характеристики оптичних керамік в системі $MgO-Y_2O_3$.

Методи дослідження.

У дисертаційній роботі застосовано такі методи дослідження, як електронна мікроскопія, енергодисперсійний аналіз, рентгенофазовий аналіз,

термогравіметричний аналіз, спектрофотометрія, люмінесцентна спектроскопія, диференціальний скануючий калориметричний аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів.

В дисертаційній роботі отримані такі нові наукові результати:

1. Досліджено закономірності формування твердих розчинів заміщення $Y_2O_3:La^{3+}$. Показано, що повне розчинення гексагонального La_2O_3 в кубічному Y_2O_3 оксиді ітрію відбувається нижче $1500^\circ C$ за участі проміжних фаз, збагачених лантаном. Фазові перетворення, що супроводжуються збільшенням питомого об'єму, а також гігроскопічність оксиду лантану призводять до розтріскування кераміки $Y_2O_3:La^{3+}$ при спіканні.

2. Показано, що відпал компактів Y_2O_3 доцільно проводити за максимальної температури, при якій не відбувається спікання зі зближенням центрів частинок, а фактор росту розміру пор не перевищує $\approx 1,3$. Компакти, відпалені при $T=800^\circ C$, демонструють оптимальну мезоструктуру та ефективність ущільнення. Підвищення температури відпалу до $900-1000^\circ C$ супроводжується усадкою та знижує вільну енергію порошкової системи, що призводить до формування пористої кераміки.

3. Показано, що комплексна домішка $La^{3+}+Zr^{4+}$ ефективно пригнічує рухливість границь зерен кераміки Y_2O_3 та одночасно активує дифузійний транспорт по розгалуженій системі міжзеренних меж. В результаті оптимізації температурно-часового маршруту спікання, отримано кераміки з високою прозорістю в видимому та ІЧ-діапазонах (83% при 5 мкм).

4. Реалізовано умови синтезу нанокompозитів 50:50 об.% $MgO-Y_2O_3$ методом іскрового спікання, які дозволяють отримати оптичну прозорість кераміки у ІЧ-діапазоні довжин хвиль. Лінійне оптичне пропускання композиту $T \approx 68\%$ при $\lambda=5$ мкм може бути реалізовано за умов формування однорідної двофазної структури, просторового обмеження рекристалізації компонентів та збереження розміру зерен на рівні 200-250 нм, за якого внесок розсіювання світла на міжфазних межах є мінімальним.

5. Встановлено, що легування іонами Ho^{3+} активізує дифузійний масоперенос при отриманні монофазної кераміки $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ (3-12 ат.%) через перерозподіл електронної щільності поблизу легуючих іонів. Це призводить до збільшення коефіцієнту оптичного пропускання кераміки $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ (3 ат.%) з 68 до 75% у порівнянні з нелегованою.

Особистий внесок здобувача полягає в участі в постановці мети досліджень та обговоренні отриманих результатів, оптимізації умов синтезу кераміки Y_2O_3 та композитної кераміки $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$, вивченні структури, фазового складу та оптичних властивостей отриманої кераміки, встановленні впливу температури спікання та впливу домішок, що сприяють спіканню на структурно-фазовий стан та оптичні властивості керамік Y_2O_3 та $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$. Одержання низькоагломерованих порошків проводилося за допомогою к.т.н. Н.А. Сафронової та к.т.н. А.С. Крижановської. Одержання експериментальних зразків проводилось за допомогою к.т.н. А.Г. Дорошенка, к.т.н. С.В. Пархоменка і к.ф.-м.н. І.О. Ворони. Дослідження мікроструктури кераміки методом EDX та FESEM здійснювались за допомогою І. Matolínova, визначення фазового складу методом РФА – к.х.н. В.М. Баумером. Консолідація зразків методом іскрового плазмового спікання здійснювалась за допомогою Prof. Jiang Li. Здобувачем разом з науковим керівником і співавторами проводився аналіз та інтерпретація отриманих результатів.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, що викладено в дисертації, були представлені автором та обговорені на фахових конференціях, а саме у доповідях на International workshop for young scientists “Functional materials for technical and biomedical applications”, September 9-12, 2019, P. 1, Kharkiv, Ukraine; International workshop for young scientists “Functional materials for technical and biomedical applications”, September 7-10, 2020. P. 33, Kharkiv, Ukraine; International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, September 22-24, 2021. P. 50, Lviv, Ukraine; Сучасне Матеріалознавство. Матеріали та Технології. СММТ-2021, 19-20 жовтня 2021. С. 2, Київ, Україна; International Young Scientists

Conference on Materials Science and Surface Engineering, September 27-29, 2023. P. 50, Lviv, Ukraine і опубліковані в збірниках тез вищезгаданих конференцій.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 11 наукових працях; із них 5 статей у міжнародних фахових наукових журналах першого та другого квартилю, і 1 у фаховому науковому журналі з квартелем три, та 5 тез доповідей у збірниках праць міжнародних та українських наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків, списку літературних джерел та 1 додатку. Загальний об'єм роботи складає 170 сторінок, містить 79 рис., 4 табл., 118 посилань на літературні джерела та 1 додаток.

РОЗДІЛ 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ІЧ-ПРОЗОРИХ МАТЕРІАЛІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

В даному розділі розглядаються основні особливості методів отримання прозорих середовищ для сучасної інфрачервоної (ІЧ) оптики. ІЧ-матеріали повинні не тільки відповідати базовим вимогам застосування (прозорість у заданому діапазоні, низька випромінювальна здатність, висока термомеханічна стабільність), але й зберігати стабільність функціональних характеристик за експлуатації в екстремальних умовах. Існуючі на сьогодні ІЧ-прозорі матеріали класу Irtran (монокристали та кераміка), як правило, відповідають потребам оптичної якості, але більшість з них не мають достатньої термомеханічної стабільності за екстремальних температурних умов. В той же час, існують істотні технологічні труднощі при вирощуванні кристалів змішаних полуторних оксидів через надзвичайно високі температури плавлення ($\sim 2400-2500^{\circ}\text{C}$) та фазові переходи поблизу точки плавлення. Керамічні технології дозволяють усунути багато обмежень, що накладаються традиційними методами вирощування монокристалів. Типові температури спікання кераміки знаходяться значно нижче за температуру плавлення ($\sim 0,7 \times T_{\text{пл}}$), що дозволяє поліпшити технологічність процесу та знизити вартість виготовлення матеріалів.

Оксид ітрію Y_2O_3 є одним з перспективних оптичних матеріалів, зокрема, для створення високоінтенсивних розрядних ламп та термостійких вікон, а також функціональних оптичних матеріалів для фотоніки, оптоелектроніки, лазерної та сцинтиляційної техніки. Кераміки на основі оксиду ітрію, завдяки поєднанню унікальних фізико-хімічних властивостей (висока температура плавлення $\sim 2450^{\circ}\text{C}$, оптична прозорість в широкій області довжин хвиль ($0,2 \div 6,5$ мкм), висока корозійна стійкість, висока ізоморфна ємність для введення люмінесціюючих добавок), мають ряд переваг у порівнянні з традиційними оптичними матеріалами – монокристалами та

стеклами. Це широкі можливості варіювання складу і структури, поліпшені механічні властивості, більша технологічність процесу одержання, низька собівартість виготовлення, та ін. [1, 2, 3].

Композитні матеріали на основі оксидних нанокерамік Y_2O_3-MgO потенційно здатні поєднати високу оптичну якість, притаманну монокристалом, із надзвичайно високою термомеханічною міцністю. Задача забезпечення оптичної якості у відповідності до існуючих вимог та розроблення технології виготовлення поліфункціональної прозорої кераміки може бути вирішена при використанні комплексного підходу до інженерії цього матеріалу. Цей підхід включає структурний дизайн оксидних нанопорошків, оптимізацію методів їх консолідації з урахуванням їх високої поверхневої активності, дослідження структурних особливостей та фізичних властивостей керамік. З аналізу літератури витікає, що питання щодо уявлень про процеси консолідації багатоконпонентних оксидних нанопорошків, а також розробка принципів керування мікроструктурою та фізичними властивостями композитної кераміки, прозорої в середньому ІЧ діапазоні довжин хвиль, є відкритими, та потребували дослідження.

1.1 ІЧ-прозорі матеріали в системі Y_2O_3-MgO

На рисунку 1.1 показана система двох компонентів Y_2O_3 та MgO із відсутньою взаємною розчинністю при низьких температурах. В даній системі існують три ІЧ-прозорі матеріали, два з яких класичні іртрани – оксид ітрію та оксид магнію, та новітній ІЧ-прозорий матеріал – композитна нанокераміка 50:50 об.% $MgO-Y_2O_3$. Синтез та дослідження MgO практично неможливо реалізувати через високу гігроскопічність цього матеріалу та температуру плавлення більше 2800 С, а отриманню і дослідженню двох інших присвячена данна робота.

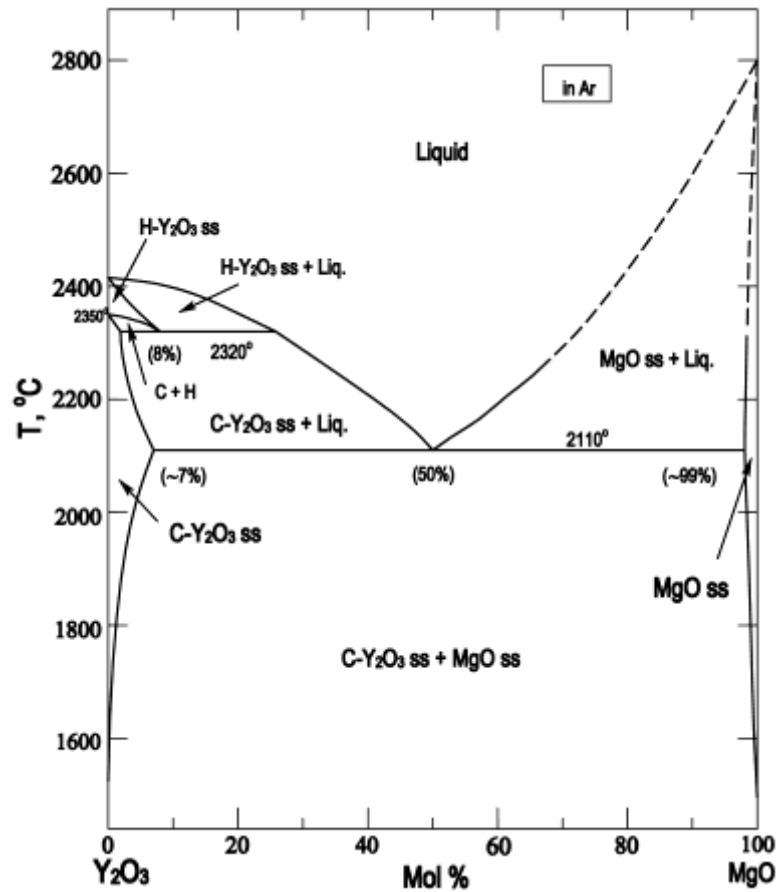


Рисунок 1.1 – Фазова діаграма системи Y₂O₃–MgO [4]

Прозора полікристалічна ітрієва кераміка останнім часом викликає великий інтерес. Ітрій має багато потенційних застосувань, таких як куполи ракет і вікна технологічних апаратів які здатні працювати в агресивних умовах завдяки оптичній прозорості, високій температурі плавлення та високій стійкості до корозії. Також, оксид ітрію є перспективним основним матеріалом для твердотільних лазерів, оскільки його теплопровідність трохи вища, ніж у YAG (13,6 і 11 Вт(м·К)⁻¹ відповідно), [5] що робить його здатним витримувати більш високу температуру під час застосувань. Щоб виготовити високопрозору ітрієву кераміку, пористість повинна бути мінімальною. Гаряче пресування та спікання у відновній атмосфері є двома традиційними способами спікання прозорої ітрієвої кераміки з використанням порошків мікронного розміру. Про першу прозору ітрієву кераміку повідомили в [6]

(рис 1.2). Для отримання якої вони використовували гаряче пресування під тиском 70 МПа з 5% LiF як добавку для спікання.

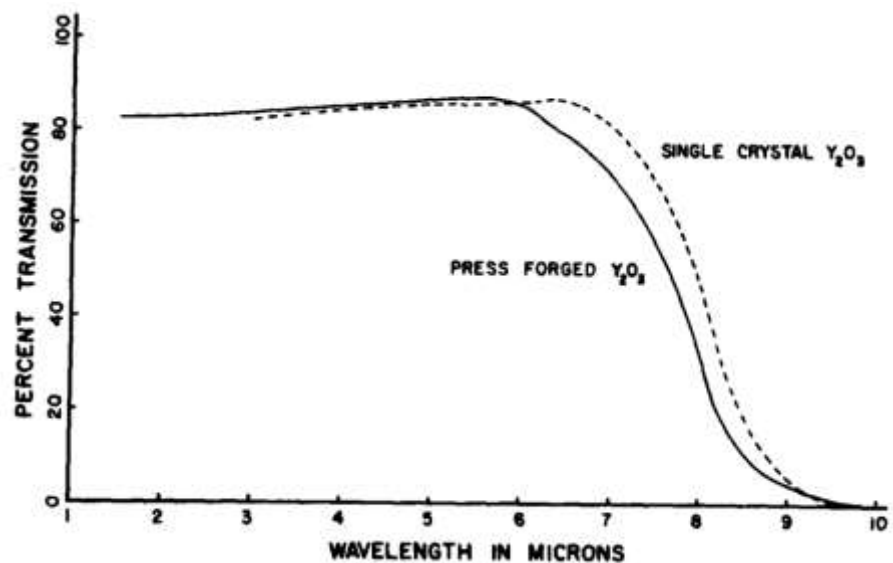


Рисунок 1.2 – Спектри пропускання кераміки Y₂O₃, товщина зразка 1мм [6]

Наступним кроком у технології отримання кераміки був перехід до нанорозмірних порошоків, що дало змогу отримати кераміки високої щільності за менших температур яке вже було застосовано для ущільнення фериту Ni–Cu–Zn [7], прозорого оксиду алюмінію [8], титанату барію та карбїду кремнію [9]. В роботі [10] отримували прозору ітрієву кераміку при низькій температурі 1600 °C з використанням карбонатного порошку. Вони використовували вакуумне спікання, щоб видалити більшу частину пористості. Коефіцієнт пропускання зразка товщиною 1 мм становить близько 80% при 1100 нм. А середній розмір частинок становить близько 20 мкм. Також використовують метод співосадження щавлевої кислоти для отримання легovanого лантаном порошку ітрію [11]. Була запропонована двоетапна стратегія спікання (спочатку при 2150 °C, а потім при 1950 °C) для отримання матеріалів із майже теоретичним загальним коефіцієнтом пропускання. Відповідно до фазової діаграми, перше високотемпературне спікання в двофазній області може ефективно пригнічувати ріст зерна, тоді як подальший

низькотемпературний відпал при 1950 °С може допомогти відновити одну фазу. Отриманий розмір зерен становить менше 10 мкм для зразків, легованих 10 мол.% оксидом лантану (La_2O_3).

Об'єднавши два незмішуваних, оптично відмінних, середньохвильових (3–5 мкм) інфрачервоно-прозорих матеріали, можна отримати нанокompозит із заданими властивостями. Даний композит має порівняні оптичні властивості з монофазною керамікою оксиду ітрію та монокристаллами оксиду магнію (рис. 1.3). Параметр стійкості термічного удару для такого типу ІЧ-прозорих матеріалів є важливою характеристикою, яка відображає їх якість. Композит $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ має вищу стійкість до термічного удару, ніж більшість інших матеріалів для інфрачервоних вікон прозорих на довжині хвилі 3–5 мкм, що обумовлено вдвічі більшою міцністю композиту, у порівнянні з його складовими (табл. 1.1). Що обумовлює актуальність дослідження цього матеріалу. Стабілізація нанорозмірного стану при синтезі нанопорошків композиту до кераміки включає в себе виконання трьох ключових принципів. По-перше це отримання низькоагломерованих порошоків з розміром частинок ≤ 50 нм. Що дозволяє отримувати композитну кераміку з нанорозмірними зернами, для поліпшення оптичного пропускання. По-друге, це пригнічення дифузійного масообміну для формування кераміки з однорідною двофазною структурою, за допомогою швидких методів консолідації, таких як гаряче ізостатичне пресування та іскрове плазмове спікання. По-третє, це використання 50:50 об.% фаз $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ для пригнічення рекристалізації через зіткнення границь зерен взаємно нерозчинних фаз.

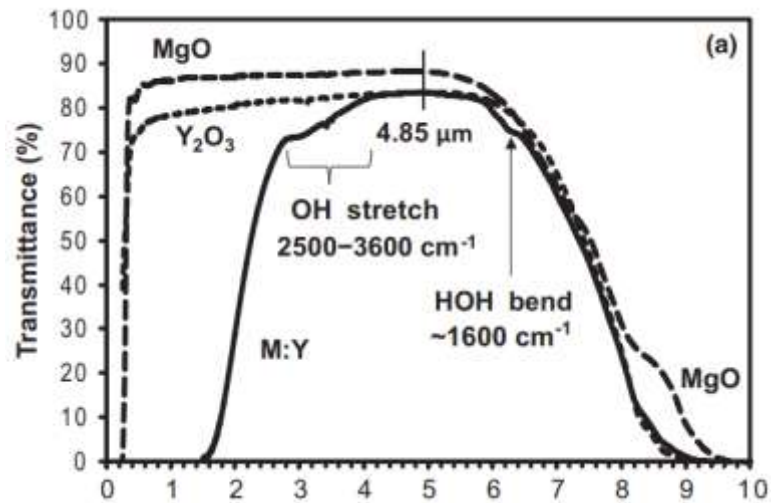


Рисунок 1.3 – Спектри пропускання ІЧ прозорих матеріалів MgO, Y₂O₃ та MgO-Y₂O₃ [12]

Таблиця 1.1 – Стійкість до термічного удару (R') композитних матеріалів при температурі 293 К

Матеріал	σ (MPa)	ν	k [W (m×K) ⁻¹]	СТЕ (ppm/K)	E (GPa)	R' (10 ³ W/m)
MgO-Y ₂ O ₃	660	0,26	16,5	9,2	230	3,8
Монокристал MgO	100-250	0,18	51	11,8	310	1,1-2,9
Кераміка Y ₂ O ₃	120-160	0,30	14	6,6	173	1,0-1,4

σ – границя міцності; ν – коефіцієнт Пуассона; k – теплопровідність; СТЕ – коефіцієнт теплового розширення; E – модуль Юнга, R' – параметр опору термічному удару [12].

1.2 Особливості отримання нанопорошків в системі Y_2O_3 – MgO для виготовлення оптичної кераміки

1.2.1 Метод високоенергетичного помелу для отримання нанопорошків Y_2O_3

Отримання нанопорошків з сукупністю необхідних структурно-морфологічних параметрів, а також високоякісних компактів на їх основі є необхідними, але недостатніми умовами отримання оптично-прозорих керамік. Залишкові пори є найбільш серйозним дефектом прозорої кераміки, оскільки вони викликають суттєве погіршення оптичних властивостей [13]. Завдання формування оптичної кераміки полягає в з'ясуванні можливостей управління мікроструктурою кераміки на всіх етапах отримання, в тому числі на етапі спікання. Основною особливістю методу вакуумного спікання є відносно низька рушійна сила ущільнення в порівнянні з методами спікання під тиском. Швидкість ущільнення гетероіонної сполуки на фінальній стадії спікання (на якій формується мікроструктура матеріалу) лімітується процесом з найменшим коефіцієнтом дифузії в матеріалі – катіона або аніона. Для більшості ОРЗМ швидкість твердофазних процесів лімітована дифузією катіона (коефіцієнти дифузії Y_2O_3 при $T=1600^\circ C$: (O) $D=3,44 \times 10^{-11}$ cm^2/s , (Y) $D=1,44 \times 10^{-10}$ cm^2/s). Відомо, що ефективні коефіцієнти дифузії рідкісноземельних іонів можуть бути підвищені за рахунок активації порошкових сумішей, наприклад методом високоенергетичного помелу. Як правило, більшість комерційних порошоків Y_2O_3 демонструють сильну агрегацію, що складається з первинних кристалів нанорозміру [14]. Тому необхідне ретельне подрібнення для зменшення розміру частинок і підвищення реакційної здатності порошку, що дозволить отримати кераміку без пор із високою оптичною якістю.

Механічний високоенергетичний помел – простий, ефективний і продуктивний фізичний спосіб отримання нанокристалічних порошоків з середнім розміром частинок менше 1 мкм. Дезинтеграція – процес механічного ділення твердих тіл на частинки під дією зовнішніх зусиль, що

долають сили хімічного зв'язку. Особливості протікання дезінтеграції в твердому тілі під впливом механічної енергії в загальному випадку розглядається як реалізація процесу розриву в часі напружених хімічних зв'язків під впливом теплових флуктуацій. До хімічних змін призводять тертя і руйнування кристалів внаслідок утворення тріщин. В точці контакту при терті виникають умови, що сприяють порушенню нерівноважних імпульсних станів. Такі стани найчастіше локалізовані на мікрodefектах і характеризуються напруженням, що у багато разів перевищує середнє значення руйнівних напружень. При досягненні значення, відповідного межі міцності даної сполуки, ініціюється процес утворення і поширення тріщини. Подальше протікання процесу руйнування частинки в кінетичному режимі підтримується механічним впливом за рахунок постійного оновлення поверхні контакту (рис. 1.4).



Рисунок 1.4 – Механізм зменшення розміру частинок порошку при кульовому помелі [15]

Енергетична умова розвитку тріщини полягає в тому, що енергії, які споживаються та витрачаються, пов'язані співвідношенням:

$$\partial G/\partial l \geq \partial S/\partial l + \partial W_k/\partial l, \quad (1.1)$$

де G – різновиди енергії, відповідальні за утворення тріщини; l – довжина тріщини; S – вільна поверхнева енергія осколків, що утворюються при поширенні тріщини; W_k – кінетична енергія осколків [16].

Тільки невелика частина прикладеної енергії при механічному помелі є корисною, що йде на утворення нової поверхні (руйнування цілої частинки) і на збільшення питомої поверхневої енергії твердого тіла. Більша ж частина енергії витрачається непродуктивно (втрати на тертя між частинками, між поверхнями, що дроблять та частинками; зміна кінетичної та потенційної енергій матеріалу в млині; пружна і пластична деформація частинок, та ін.).

Робота руйнування частинки складається з наступних складових:

$$A = A_{\text{пр}} + A_{\text{пл}} + A_S + A_k, \quad (1.2)$$

де $A_{\text{пр}}$ – робота пружної деформації; $A_{\text{пл}}$ – робота пластичної деформації; A_S – робота утворення нової поверхні; A_k – робота на надання частинкам, що розділяються, кінетичної енергії. Корисною є робота, спрямована на створення нової поверхні A_S . Вона вивільняється при дезінтеграції матеріалу, в той час як інші види енергії витрачаються на нагрівання подрібненої речовини [16].

При деформації твердих тіл можна виділити декілька основних процесів: утворення замкнутих або поверхневих дрібних тріщин під дією зовнішніх сил в слабких місцях тіла; «самозакливання» тріщин під дією молекулярних сил, при припиненні зовнішнього впливу відбувається пружна деформація; якщо тріщина пересікає тверде тіло по всьому перетину, то відбувається руйнування; якщо значення напруги в матеріалі стають рівними значенням межі міцності при стисненні, матеріал руйнується.

Тривалість процесу дезінтеграції і розмір частинок порошку, що одержується, пов'язані нелінійними залежностями, які включають безліч параметрів та унікальні для кожного матеріалу. За інших рівних умов розмір частинок після помелу тим менше, чим більше підведена енергія та тривалість помелу, менше маса і розмір частинок вихідного порошку. Разом зі зменшенням розміру частинок, тобто з подрібненням, при помелі відбувається мікродеформація кристалічної решітки матеріалу речовини, що подрібнюється, і частина енергії витрачається на створення мікронапруг, що уповільнює подрібнення порошку. Найбільш тонкий помел здійснюється з використанням рідкого розмельного середовища (спирти, інші органічні розчинники). Справа в тому, що рідини мають сталість об'єму, вони не стискаються. При перших взаємодіях мелючої системи з порошком в частинках останнього утворюються тріщини, в які потрапляє рідина. При подальшій взаємодії ця рідина всередині частинки грає роль «клин» і частинка розривається зсередини. Такою рідиною є, наприклад, ізопропіловий спирт: після розмелювання він швидко випаровується без сильного нагрівання.

Процес дезінтеграції зводиться до руйнування крупнокристалічного порошку до більш дисперсного стану. Причому тиск мелючих тіл повинен перевищувати при ударі величину модуля зсуву речовини, інакше руйнування не відбудеться. Виходить, що на результат помелу (середній розмір частинок порошку) основний вплив має енергія помелу. Значення енергії складається з параметрів речовини, що мелеться (модуль зсуву, вектор Бюргерса, енергія атомізації), вихідного розміру порошку, параметрів установки, в якій здійснюється помел (маса мелючої системи, швидкість руху тіл, геометрія конструкції) і часу помелу. Енергія помелу витрачається в двох напрямках – на розрив міжатомних зв'язків в частинці вихідного порошку і на утворення нової поверхні при подрібненні частинки. В результаті сукупних механічних впливів високої частоти і періодично виникаючих напружених станів в подрібнювальному матеріалі слабкі місця, завжди наявні в структурі твердого

матеріалу, ще більше послаблюються, і відбувається руйнування частинок по цих місцях.

Як повідомлялося в роботі [17] високоенергетичний помел дозволяє зменшити розмір частинок, що впливає на подальші процеси консолідації порошку (рис 1.5). В результаті ударів при зіткненні куль і порошку частинки руйнуються, а потім знову злипаються у різні агломерати. Ця послідовність руйнування і утворення фрагментів має місце під час усього процесу подрібнення. Змішувані частинки взаємодіють шляхом дифузії та теплової дії при ударі. Число ударів, які зазнають частинки, дуже велике і може досягати тисяч в секунду. Удари, що повторюються, призводять до утворення складчастих структур, в яких компоненти чередуються. З часом складчаста структура стає все більш і більш дрібномасштабною, поки не сформується структура субмікронного масштабу. В результаті тривалого помелу дуже сильно зростають і реакційна здатність, і здатність порошоків до спікання. Впродовж тривалого помелу розмір частинок зменшується в часі приблизно експоненційно (рис. 1.6).

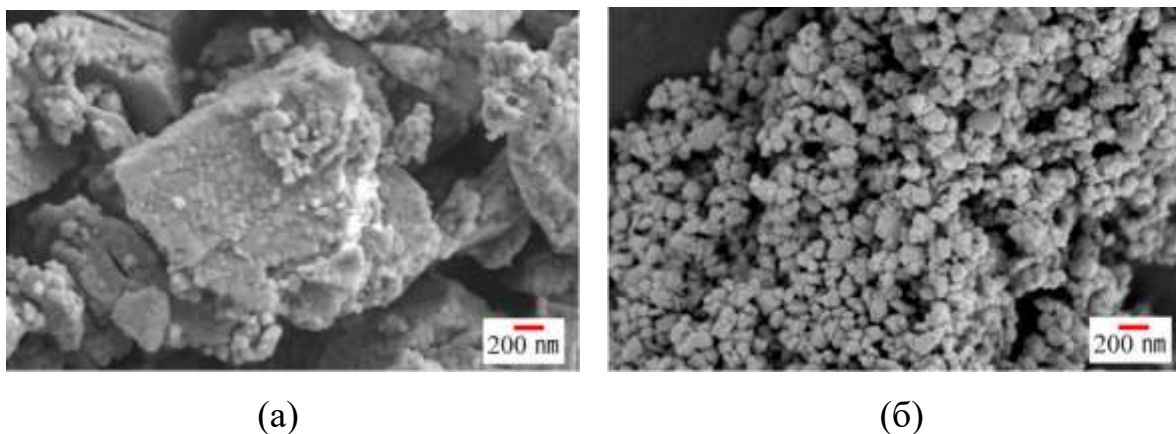


Рисунок 1.5 – СЕМ зображення вихідних порошоків Y_2O_3 до помелу (а) та після помелу (б)

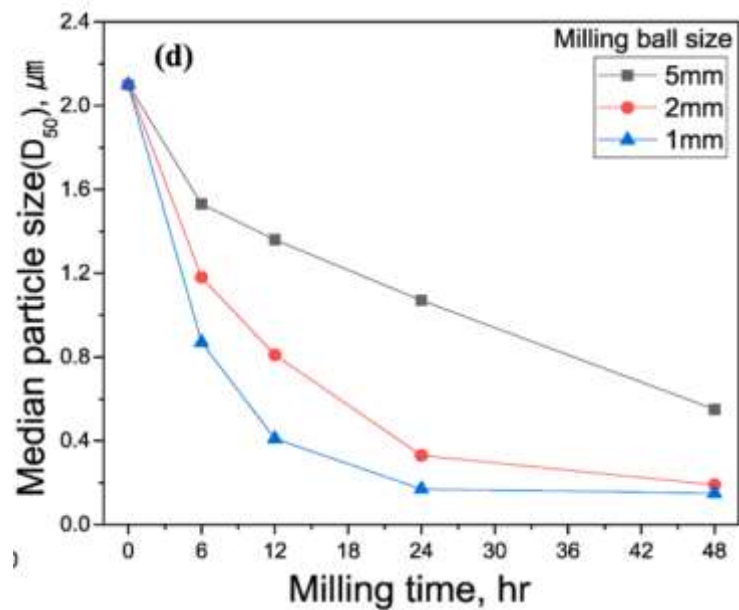
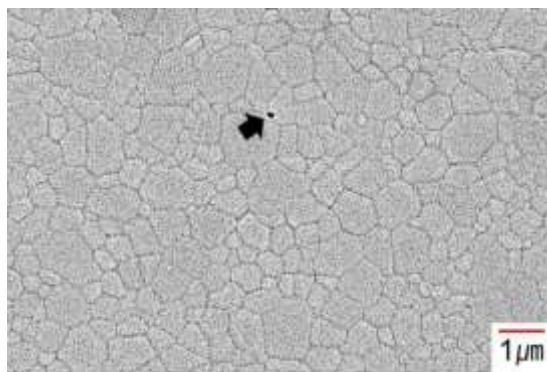
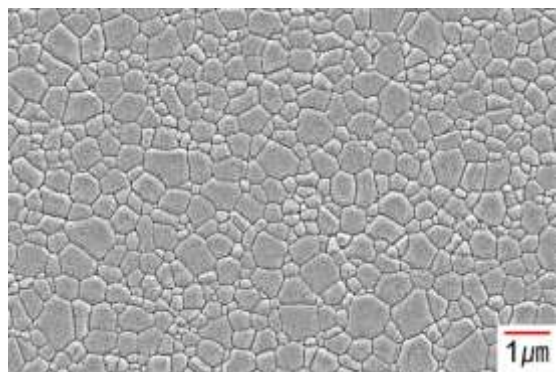


Рисунок 1.6 – Розподіл частинок за розміром, подрібнених за допомогою кульок 5 мм, 2 мм і 1 мм, відносно часу помелу [17]

Ткож в роботі [18] було показано, що зміна розподілу частинок порушку під час високоенергетичного помелу відіграє ключову роль у розвитку мікроструктури та прозорості спеченої кераміки Y_2O_3 . Незважаючи на те, що процес дезінтеграції частинок не змінив поверхневих характеристик вихідного порошку, неоднорідна структура пор на проміжній стадії спікання, спричинена інтенсивним подрібненням первинних кристалів і їх подальшою повторною агломерацією, спричинила усунення залишкових пор. на завершальній стадії спікання методом гарячого ізостатичного пресування (рис. 1.7). Пропускання отриманої кераміки підвищилося з 60% до 80% на довжині хвилі 1100 нм.



(a)



(б)

Рисунок 1.7 – Мікроструктура кераміки Y_2O_3 отриманої ГПІ з не оптимальних (а) та оптимальних (б) режимів помелу

Хоча в літературі немає згоди щодо різних параметрів помелу, дослідники погоджуються щодо того, що менш агломеровані порошки із вузьким розподілом частинок за розміром, мають більший потенціал утворити прозору кераміку з високою щільністю.

1.2.2 Саморозповсюджуваний високотемпературний синтез високодисперсних порошоків Y_2O_3 – MgO

Для приготування вихідних нанопорошків Y_2O_3 – MgO застосовують ряд методів, таких як розпилювальний піроліз, співосадження, золь-гель, гідротермальний [19-23]. Серед них велику увагу привертає саморозповсюджуваний високотемпературний синтез (СВС). Він заснований на швидкій і самостійній окислювально-відновній реакції між паливом (органічними молекулами-комплексоутворювачами) та окиснювачем (нітрат-іонами) у присутності катіонів металів, що призводить до утворення нанопорошків оксидів металів (так званих порошоків-прекурсорів) [24, 25]. Діаметр частинок і розподіл за розміром, стан поверхні, питома площа поверхні та пористість залежать від багатьох параметрів СВС, основним з яких є склад окислювально-паливної суміші. Зазвичай він виражається за допомогою стехіометричного коефіцієнта (Φ_e) [24]. Оптимізація умов отримання нанопорошків для підвищення значення їхньої активності до спікання зводиться до тонкого налаштування розміру та значень питомої поверхні наночастинок шляхом варіювання параметра Φ_e , рН розчину та подальшої температури прожарювання [20, 26-28].

Основна стратегія контрольованого утворення оксиду металу з розчину фази-попередника передбачає використання малих молекул-комплексоутворювачів для модифікації хімії водного гідролізу іонів металів. В процесі СВС водні розчини нітратів металів, що змішуються з розчином

комплексоутворювача і піддаються нагріву, утворюють в'язкий розчин або гель. По мірі нагрівання гелю органічний компонент самозаймається при температурах 200–400°C, залежно від природи органічної компоненту і катіона металу. Ключовою перевагою цього методу є однорідність вихідного матеріалу. Наявність органічної матриці на перших етапах синтезу забезпечує рівномірне зародкоутворення оксидної фази, забезпечуючи невеликі розміри кристалітів. У випадку багатокомпонентних систем органічна матриця забезпечує гомогенність розподілу компонентів на атомному рівні. Навіть у системах, де бажана сполука може не кристалізуватися до >700°C, наявність аморфного геля-попередника гарантує однорідність системи до початку нуклеації оксидних продуктів. Використання таких реакційних систем з надлишком органічного компоненту-відновника ($\Phi_e < 1$) дозволяє в процесі синтезу в короткий проміжок часу згенерувати велику кількість зародків фази оксиду металу, забезпечуючи формування нанокристалів оксидів металів з діаметрами 10-20 нм і вузьким розподілом за розмірами, а виділення великих об'ємів газів забезпечує дезагломерацію частинок.

Однією з проблем, що пов'язані з отриманням нанопорошків методом саморозповсюдженого синтезу, є інтенсивна адсорбція і хемосорбція CO₂ високорозвиненою поверхнею нанокристалів, що утворюються, в результаті чого на поверхні нанокристалів оксидів металів формується наносар окси- і гідроксикарбонатів. Видалення карбонатів з поверхні здійснюється шляхом відпалу порошку, що призводить до небажаних процесів рекристалізації наночастинок і зростання їхніх розмірів, тому керування структурно-морфологічними параметрами отриманого порошку, а також контроль вмісту карбонатних сполук є важливою задачею.

Хімічні властивості органічної речовини-відновника суттєво впливають на термодинаміку і кінетику процесу горіння, що в свою чергу визначає структуру і фазовий склад отриманого порошку, зокрема на формування карбонатів на поверхні наночастинок. Найбільш адекватним шляхом впливу на ці параметри є використання у якості комплексоутворювачів різних типів

молекул. Однією з найпоширеніших малих органічних молекул, що використовуються в золь-гель методі, є лимонна кислота – легко доступний і дешевий реактив, який є ефективним комплексоутворювачем. Глюкоза також широко використовується в золь-гель синтезі і дозволяє отримувати дезагломеровані нанопорошки з високою питомою площею поверхні. Гліцин є комплексоутворювачем, що також широко використовується в якості палива і має нижчу температуру самозаймання, ніж лимонна кислота [20, 26].

В роботі [29] тим же методом було отримано нанопорошок композитів ітрію-магнію(рис 1.8а). В іншому дослідженні [30] синтезували нанопорошок композиту $MgO-Y_2O_3$ за допомогою саморозповсюджуваному високотемпературному синтезу. Вони вивчали вплив молярного співвідношення нітрату ітрію до всієї суміші прекурсорів і температури витримки на властивості композитного нанопорошку. Коли співвідношення нітрату ітрію до всієї суміші прекурсорів досягає 22,5 мол.%, середній розмір частинок синтезованого композитного нанопорошку становить 13 нм, а питома поверхня – 45,9 м²/г (рис 1.8б). В іншому дослідженні [31] синтезовано нанопорошки композитів $MgO-Y_2O_3$. Вони синтезували методом СВС нанопорошки композитів $MgO-Y_2O_3$ із середнім розміром зерна 30 нм (рис 1.8в). Згідно з цими дослідженнями, золь-гель метод є хорошим методом для отримання нанопорошків зі сферичною морфологією, низькою агломерацією та малим розміром зерен. Сьогодні СВС вважається однією з найдешевших і найпростіших процедур отримання високочистих нанопорошків.

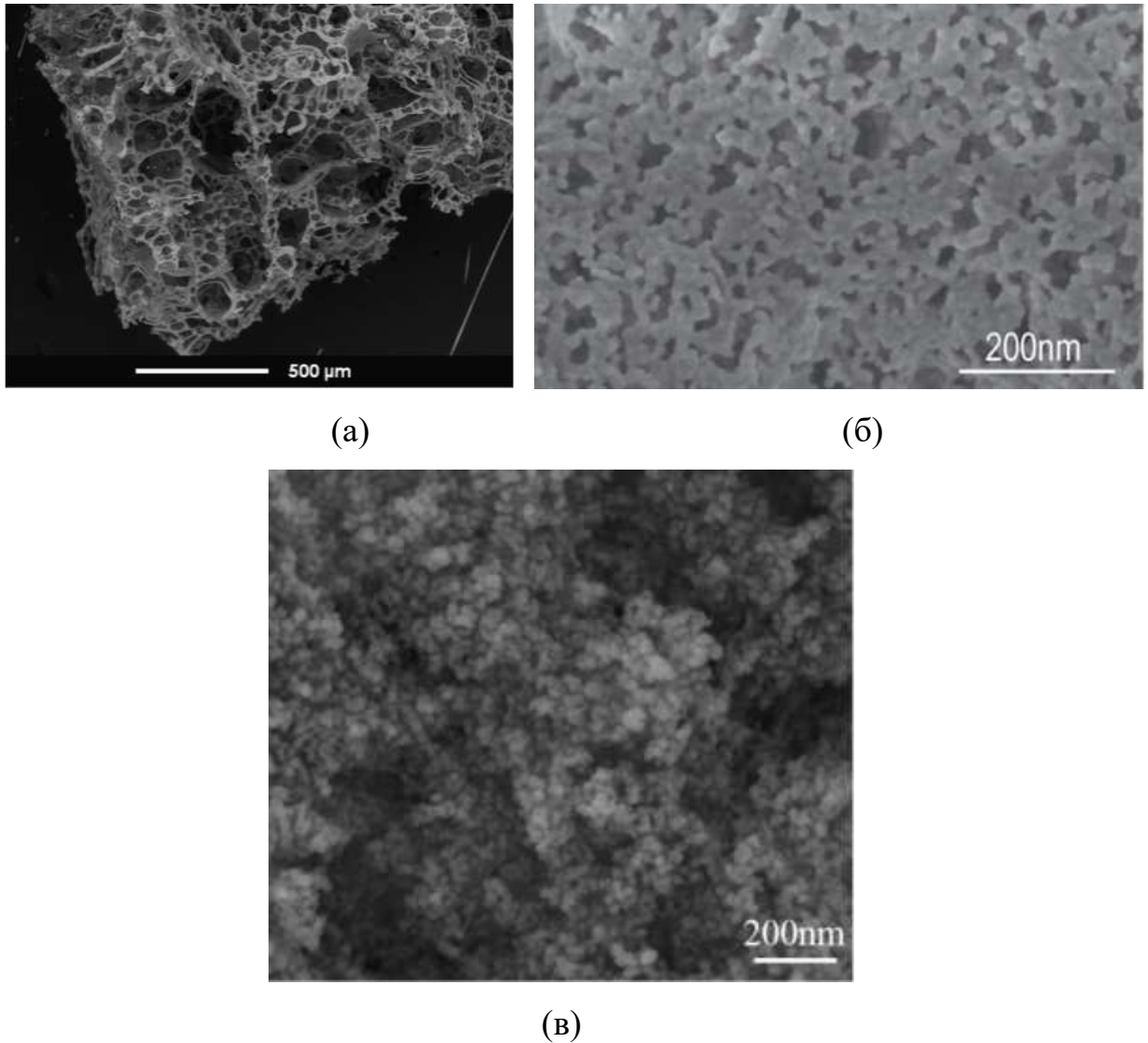


Рисунок 1.8 – Фотографії порошків отриманих золь-гель методом згідно з (а)[29], (б)[30] та (в) [31]

1.3 Наукові основи отримання оптичної кераміки системи MgO-Y₂O₃ методом консолідації нанопорошків

Керамічні технології отримання оксиду ітрію дозволяють усунути багато обмежень, що накладаються традиційними методами вирощування монокристалів на розробку матеріалів для ІЧ-вікон. Типові температури спікання кераміки знаходяться значно нижче за температуру плавлення ($\sim 0,7 \times T_{\text{пл}}$), що дозволяє поліпшити технологічність процесу та знизити витрати на виготовлення матеріалів вікон. Кераміка – це сукупність щільно упакованих, довільно орієнтованих кристалічних зерен із низькою

концентрацією залишкових пор, які визначають її оптичні характеристики. У оптичній кераміці присутні такі центри розсіювання світла: границі зерен (1), остаточні пори (2), домішкові фази (3), дволучезаломлення (4), вclusions (5) та поверхнева шорсткість (6) (рис. 1.9). Тому для отримання кераміки без залишкових пор та з щільністю близькою до теоретичної, необхідно виконання декількох умов. Насамперед, це забезпечити якомога щільнішу упаковку частинок, високу дифузійну рухливість атомів у процесі спікання і максимально використовувати внутрішній тиск, який є рушійною силою видалення пор під час консолідації кераміки. Другою специфічною особливістю отримання оптичної кераміки є те, що межі між зернами повинні бути оптично досконалі – не містити сторонніх домішок і мати якомога вужчу область невпорядкованості. Тому технологія отримання кераміки оптичної якості – це сукупність таких взаємозалежних параметрів, як структурно-морфологічні характеристики вихідних порошків, технологічні параметри спікання, мікроструктура та фазовий склад.

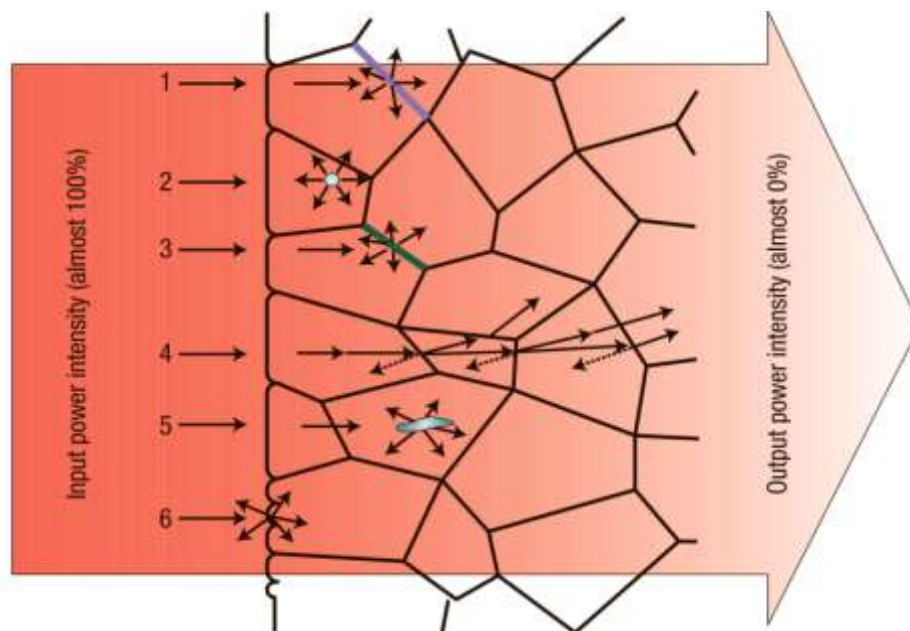


Рисунок 1.9 – Мікроструктура та центри розсіювання світла в прозорій кераміці [32]

Спiкання представляє собою процес ущiльнення та змiцнення пористих порошкових виробiв за допомогою термiчної обробки. Цей процес супроводжується збiльшенням щiльностi та усадки, зменшенням пористостi i змiнами фiзико-хiмiчних характеристик компакту, наближаючи їх до властивостей щiльного матерiалу. Процес спiкання включає рiзноманiтнi явища, що вiдбуваються при нагрiваннi формованих заготовок, включаючи рiзнi фiзико-хiмiчнi трансформацiї. Розрiзняють три можливих рушiйних сили спiкання (рис 1.10): кривизна поверхнi частинок, зовнiшньо прикладений тиск та хiмiчнi реакцiї. У порiвняннi з рушiйними силами, зумовленими тиском i кривизною поверхнi, максимальне зменшення вiльної енергiї системи спостерiгається у разi протiкання хiмiчних реакцiй. Фактично, хiмiчна реакцiя майже нiколи не використовується пiд час консолiдацiї, так як управлiння мiкроструктурою консолiдованого матерiалу в процесi спiкання стає надзвичайно складним. Без хiмiчних реакцiй, внесок зовнiшнього тиску в рушiйну силу консолiдацiї як мiнiмум на порядок перевищує внесок кривизни поверхнi (навіть при спiканнi нанокристалiчних частинок).

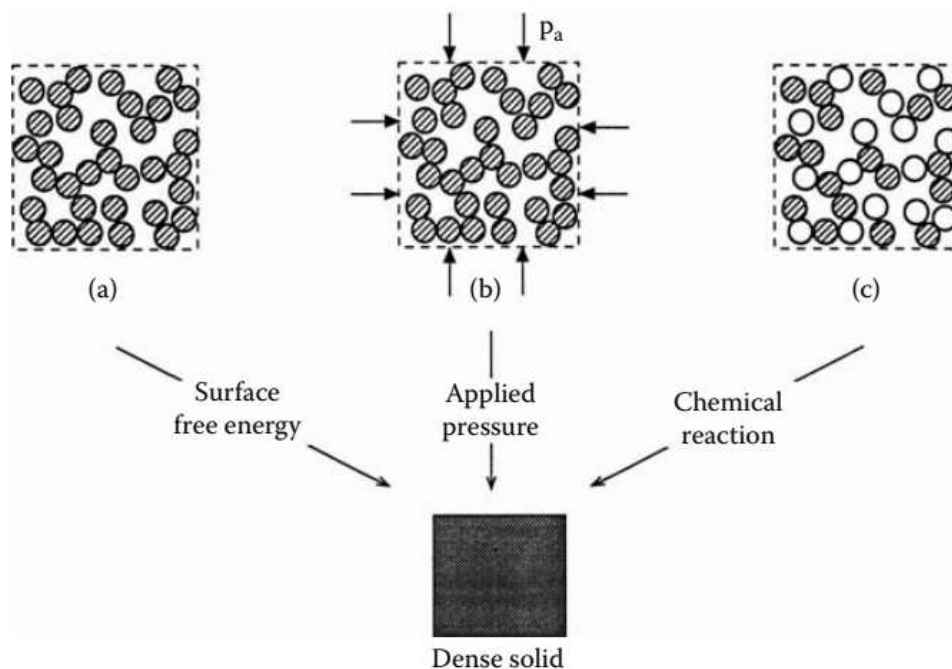


Рисунок 1.10 – Схематичне зображення рушiйних сил спiкання [33]

Спiкання є ключовим технологiчним процесом, оскiльки визначає кiнцевi властивостi отриманих матерiалiв i виробiв. Цей процес складається з ряду складних фiзико-хiмiчних явищ, якi вiдбуваються при нагрiваннi формованих або вiльно насипаного порошку, включаючи явища, що є характерними для пористих порошкових тiл [34]. Основними процесами пiд час спiкання є утворення мiцного твердого тiла iз сукупностi зв'язаних мiж собою зерен та змiна пористостi та об'єму заготовок. Це складний фiзико-хiмiчний процес, пiд час якого вiдбуваються твердофазнi хiмiчнi реакцiї, взаємне розчинення компонентiв з утворенням нових фаз, полiморфнi перетворення, перерозподiл концентрацiї внутрiшнiх напруг тощо. У результатi можна отримати високощiльнi матерiали iз компактiв заготовок, щiльнiсть яких складає 40-60%. Спiкання можна розглядати як релаксацiйний процес з прагненням системи перейти до рiвноважного стану за рахунок позбавлення дефектiв та процесiв утворення i мiграцiї мiжзеренних меж, якi не супроводжуються усадкою та ущiльненням (рис. 1.11).

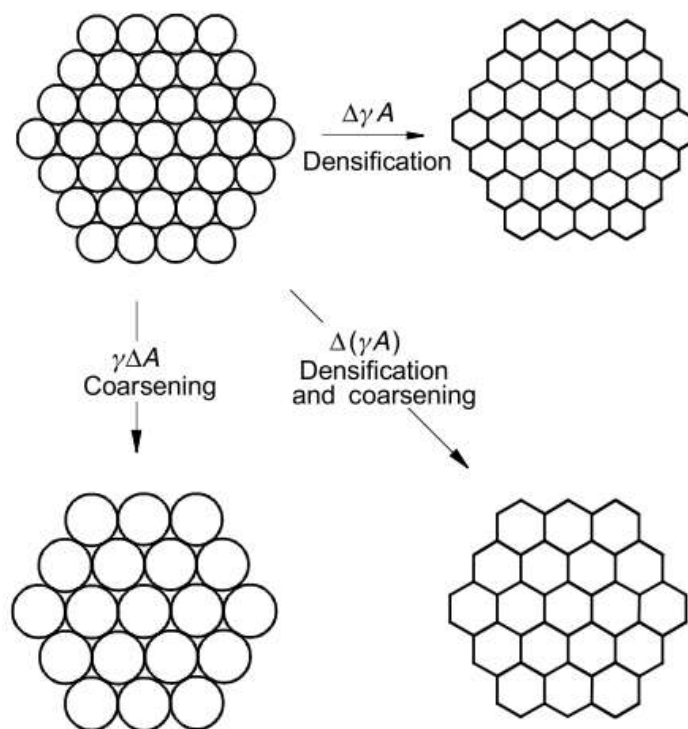


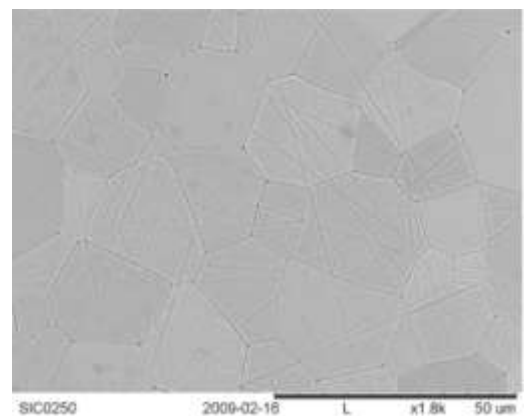
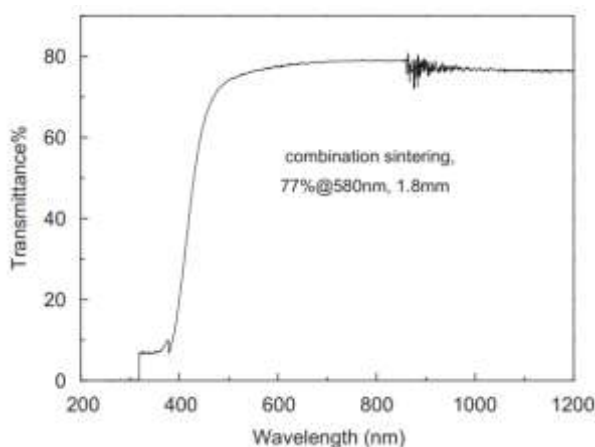
Рисунок 1.11 – Твердофазний механiзм утворення мiкроструктури керамiки при спiканнi [35]

1.3.1 Методи отримання оптичної кераміки Y_2O_3

Прозору кераміку часто виготовляють за допомогою технологій спікання під тиском, таких як гаряче пресування (ГП) і гаряче ізостатичне пресування (ГІП). Порівняно з ГП і ГІП, спікання без тиску (спікання з контрольованим вакуумом/атмосферою) є більш рентабельним, простотим у експлуатації з високою ефективністю виробництва, але вимагає більшої активності до спікання порошків. За допомогою механічного та гідростатичного тиску на форму, наповнену порошком, формується необхідні геометричні параметри виробу. Застосування тиску на прес-форму з'єднує частинки порошку разом (компакт), щоб їх можна було використовувати під час послідовного високотемпературного спікання у вакуумі. Більш висока швидкість нагрівання досягається завдяки тому, що нагрівається лише порошок (а не пуансон та матриці). При подальшому спіканні у вакуумному середовищі утворюється різниця тиску між внутрішньою частиною кераміки та вакуумною камерою, що сприяє розрядженню пор, зменшує пористість кераміки, сприяє зростанню зерна та формує керамічний матеріал з більш високою щільністю. В даний час це найбільш широко використовувана технологія спікання прозорої кераміки для керамічних матеріалів на основі оксидів, таких як YAG, Y_2O_3 та Al_2O_3 . Основним фактором, що впливає на вакуумне спікання прозорої кераміки є розмір частинок порошку. Для отримання кераміки методом вакуумного спікання нанопорошок більш вигідний через невеликий розмір частинок та високу поверхневу енергію, що збільшує активність до спікання порошку. Використання нанопорошків для процесу консолідації кераміки призводить до зменшення температури спікання за якої можна отримати керамічний матеріал з низькою пористістю та високим ступенем щільності. Також температура та час спікання є важливими факторами, які впливають на спікання кераміки. Вони значною мірою визначають розмір і розподіл зерен у кераміці. Контролюючи розмір і розподіл зерен, можна контролювати пористість і щільність всередині кераміки.

Атмосфера в процесі спікання може впливати на кількість пор всередині кераміки, що, у свою чергу, впливає на ступінь ущільнення кераміки. Для деяких матеріалів, коли процес спікання здійснюється на повітрі, присутність кисню спричиняє дефекти всередині матеріалу та збільшує пористість, що призводить до зменшення щільності керамічного матеріалу. Спікання у вакуумній атмосфері більше сприяє розрядженню пор всередині кераміки та прогресу процесу дифузії.

В літературі присутньо багато робіт присвячених отриманню кераміки оксиду ітрію, наприклад. В роботі [36] виготовили кераміку Y_2O_3 леговану La_2O_3 з коефіцієнтом пропускання $\sim 77\%$ на довжині хвилі 580 (рис 1.12а) нм і середнім розміром зерна ~ 25 мкм (рис 1,12б). За допомогою двоетапного спікання та вакуумного спікання. [37] виготовили кераміку на основі Y_2O_3 з прозорістю $\sim 81\%$ при 1079 нм і середнім розміром зерен 1–130 мкм шляхом вакуумного спікання при $1700^\circ C$ – $1950^\circ C$ протягом 10–20 годин використовуючи порошки отримані методом лазерного випаровування. В роботі [38] отримали прозору кераміку $Eu:Y_{1.8}La_{0.2}O_3$ з найвищим коефіцієнтом пропускання, близьким до 80% в діапазоні довжин хвиль 190–1400 нм (рис 1,13), і приблизним розміром зерна 55 мкм. Хоча всі ці кераміки були отримані спіканням після холодного пресування порошків, є багато відмінностей на всіх етапах їх консолідації. На момент постановки задачі в літературі відсутні данні, що до комплексного підходу отримання кераміки Y_2O_3 .



(a)

(б)

Рисунок 1.12 – Оптичне пропускання та мікроструктура кераміки Y_2O_3 отриманої за допомогою двоетапного спікання та вакуумного спікання [36]

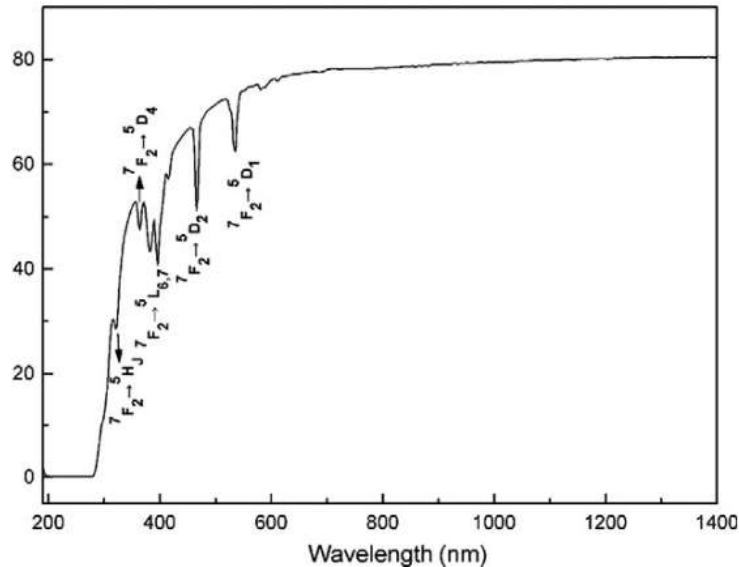


Рисунок 1.13 – Оптичне пропускання кераміки $Eu:Y_{1.8}La_{0.2}O_3$ отриманої за допомогою спікання у атмосфері H_2 [38]

1.3.2 Отримання кераміки методом іскрового спікання

Класичні методи консолідації матеріалів характеризуються повільною швидкістю нагрівання $5-10^\circ C$ і значним ростом частинок [39]. Через цей недолік класичного методу спікання була розроблена нова техніка іскрового плазмового спікання (ІПС) [40]. Вона також відома як технологія спікання з використанням поля (FAST), спікання, активоване плазмою (PAS) і спікання з активацією електричним струмом (ECAS). Sumitomo Heavy Industries Ltd у 1990 році випустила першу комерційну машину методу ІПС в якій досягалася швидкість нагріву до $1000^\circ C/хв$ залежно від геометрії матриці, пуансонів і джерела живлення. Перевагами методу ІПС є, відсутність попереднього ущільнення та отримання матеріалів з високою щільністю і контрольованою пористістю, рівномірне спікання за рахунок однорідного розподілу температури в об'ємі зразку, можливість отримання наноматеріалів завдяки

можливості цілеспрямованого контролю розмірів зерен та короткий час робочого циклу.

Система ІПС складається з однієї вертикальної осі тиску який передається на шток циліндра, які в свою чергу використовуються в якості електродів. Спечений порошок розміщується в графітову матрицю і встановлюється у вакуумну камеру, в яку подається імпульсний постійний струм з високим значенням сили струму для рівномірного розподілу енергії іскрової плазми між частинками (рис. 1.14). Метод іскрового плазмового спікання обробки забезпечує можливість обробляти електропровідні, діелектричні і композитні матеріали до будь-якого ступеня щільності. Це включає у себе ущільнення матеріалів до безпористого стану, забезпечуючи високу однорідність структури в усьому об'ємі матеріалу. Зазначена технологія особливо ефективна при отриманні наноструктурних матеріалів високої щільності, оскільки дозволяє проводити нагрівання зі швидкістю 500 °С/хв до температури консолідації.

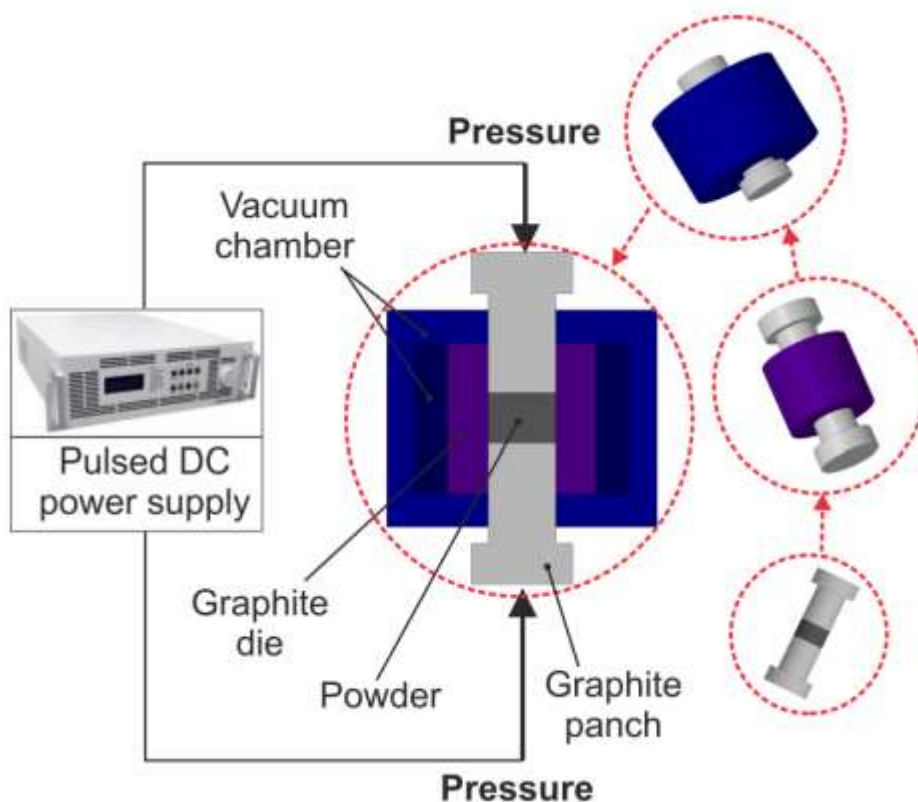


Рисунок 1.14 – Схематичне зображення методу ІПС [41]

Основна ідея теорії іскро-плазмового спікання (ІПС) базується на явищі електричного іскрового розряду. У цьому процесі імпульс високоенергетичного струму миттєво викликає утворення іскрової плазми при високих локальних температурах між частинками матеріалу. Вважається, що цей механізм сприяє випаровуванню домішок з поверхні частинок та оксидних плівок. А за рахунок джоулевого тепла на поверхні частинок в значній мірі збільшується швидкість консолідації матеріалу високої щільності.

В поодиноких статтях в літературі описується отримання композитних керамік $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ методом іскрового плазмового спікання [42], гарячого ізостатичного пресування [12] та мікрохвильового спікання [43]. В даних роботах отримують композити із середнім розміром зерен до 200 нм та пропусканням до 80%, в середній ІЧ області спектру (рис 1.15а, б). Але як і у випадку з керамікою Y_2O_3 методи отримання порошків та консолідація кераміки сильно відрізняються, на момент постановки задачі комплексний підхід до отримання такого типу матеріалів відсутній.

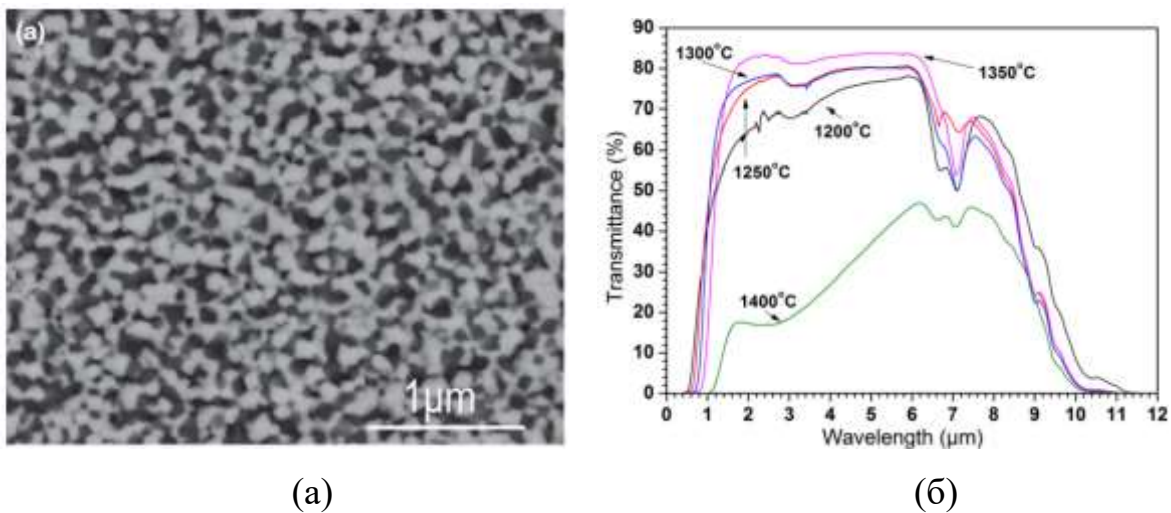


Рисунок 1.15 – Композитна кераміка $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ отримана методом ІПС з порошків синтезованих глюкозо-нітратним синтезом[44]

1.4 Використання домішок, модифікаторів спікання у методах отримання ІЧ-прозорих матеріалів.

При виготовленні керамік $Y_2O_3:Yb$ традиційно застосовують нанопорошки, отримані методом співосадження. Вибір нанопорошків із великим надлишком поверхневої енергії має за основну мету підвищення активності до спікання та зниження температури ущільнення кераміки. Однак, високі значення поверхневої енергії нанопорошків можуть призводити до їх морфологічної (агломерація) та фазової метастабільності (формування нерівноважних фаз). Наприклад, нанопорошки, отримані методом співосадження та наступного прожарювання прекурсорів мають високий ступінь багаторівневої агломерації, яка значно ускладнює ущільнення кераміки до безпористого стану та формування керамік із регульованої мікроструктурою [45, 46]. Ущільнення на проміжній та заключних стадіях спікання може бути значно покращено за рахунок застосування домішок, що сприяють спіканню, таких як ZrO_2 чи La_2O_3 .

Оксид лантану, як домішка, що сприяє спіканню використовувалась для отримання прозорої кераміки оксиду ітрію ще в 1980 роках (рис. 1.16) [47]. Для чого використовували високі температури спікання з утворенням гексогональної фази оксиду ітрію достатньої для уповільнення росту зерені не настільки високою, щоб викликати пористість та інші проблеми під час спікання. Але незважаючи на збільшення оптичного пропускання керамік, використання високих концентрацій La_2O_3 в якості домішки, що сприяє спіканню, може супроводжуватися формуванням тріщин в кераміці (рис 1.17), або неупорядкованої склоподібної структури [48]. Не зважаючи на те, що кераміка, легована La_2O_3 , і чиста кераміка мають схожі інфрачервоні оптичні властивості, пропускання легованого лантаном оксиду ітрію було кращим, ніж пропускання нелегованого оксиду ітрію (рис. 1.18). Теплові та механічні властивості також були подібними, за винятком теплопровідності та міцності. Теплопровідність нелегованого оксиду ітрію в 2,5 рази більша, ніж у легованого лантаном оксиду ітрію при 300 К, і на 30% більше при 1400 К (рис.

1.19). Ітрій, легований лантаном, на 40% міцніший за нелегований оксид ітрію при 300 К, хоча модуль Вейбулла нелегованого оксиду ітрію більший. При підвищених температурах нелегований оксид ітрію виявився трохи міцнішим.

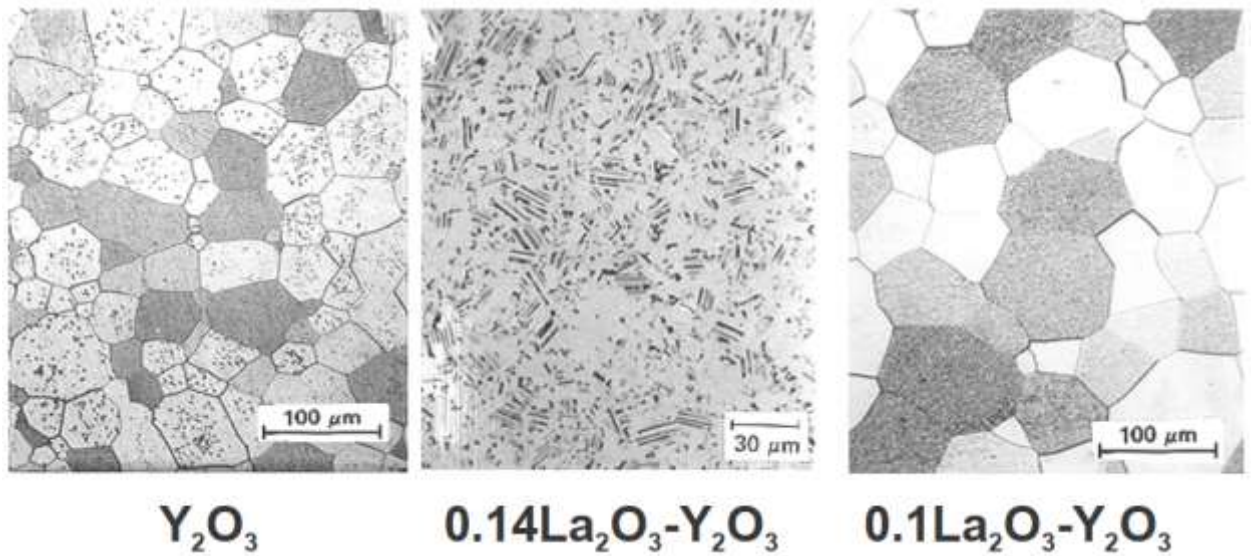


Рисунок 1.16 – Мікроструктура кераміки Y_2O_3 , легованої іонами La^{3+} .

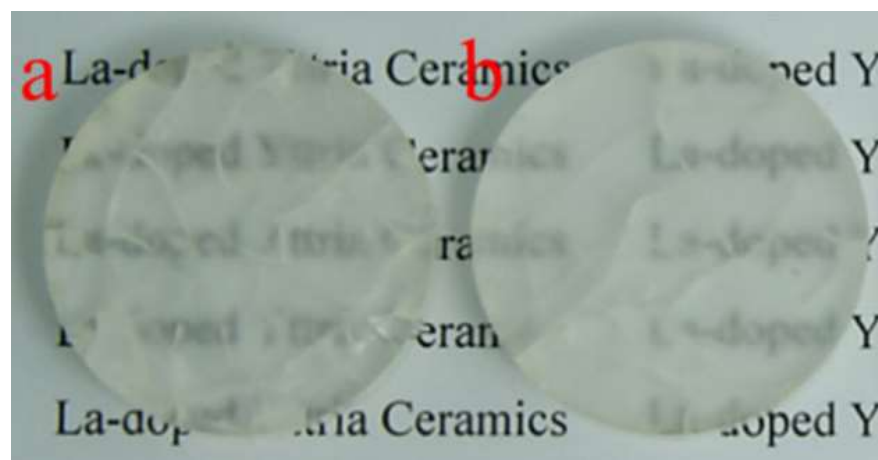


Рисунок 1.17 – Приклади тріщин в кераміці Y_2O_3 , допованої La_2O_3 [49]

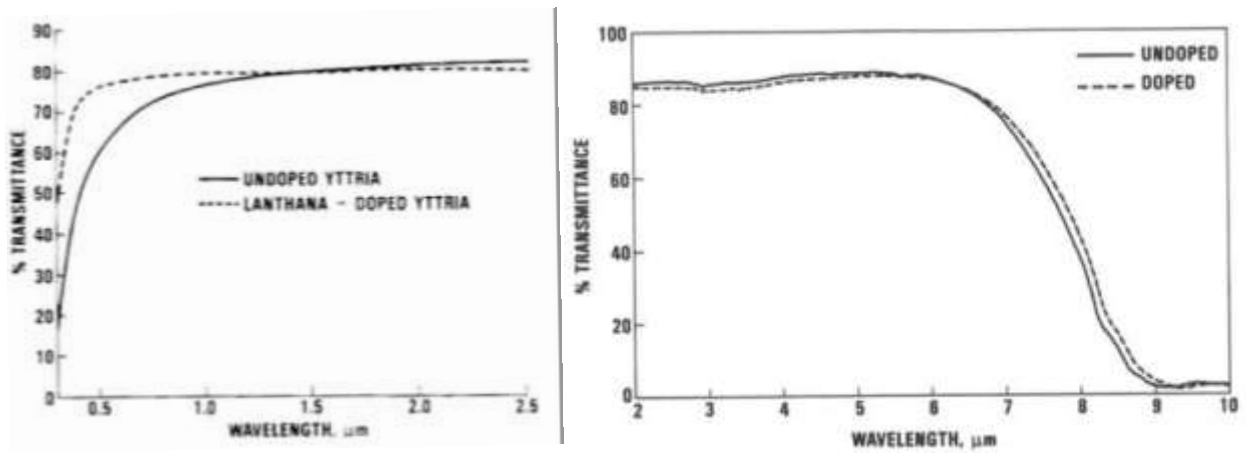


Рисунок 1.18 – Коефіцієнт пропускання видимого та інфрачервоного діапазонів нелегованого та легovanого лантаном оксиду ітрію [47].

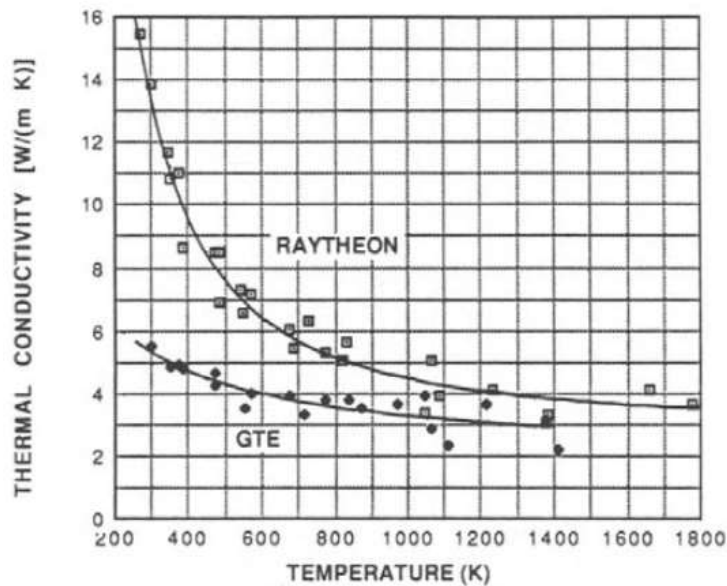


Рисунок 1.19 – Теплопровідність нелегованого Raytheon і GTE легovanого лантаном ітрію як функція від температури [47]

Загальновідомо, що домішка ZrO_2 , сприяє покращенню оптичних властивостей кераміці Y_2O_3 , як показано на рис. 1.20. Причини цього можна пояснити наступним чином: по-перше, введення ZrO_2 може певною мірою знизити температуру плавлення системи $Y_2O_3-ZrO_2$ [50]. По-друге, на завершальній стадії спікання фракція зерен з низькою поверхневою енергією має тенденцію збільшуватися за рахунок споживання навколишніх дрібніших зерен, що відомо як переривчастий або надмірний ріст зерен. Під час цього процесу, завдяки високій рухливості межі зерен, пори легко охоплюються зернами і викликають зниження прозорості. ZrO_2 схильний до утворення

твердого розчину на границях зерен через його високу температуру плавлення (2715°C), що може перешкоджати рухливості меж зерен і виникненню вторинної рекристалізації через механізм перетягування розчиненої речовини. Це сприяє видаленню пор і сприяє однорідності розмірів зерен, що є критично важливим для пропускання. По-третє, частина Zr^{4+} може переходити в решітку Y_2O_3 із заміщенням Y^{3+} , різниця радіусів і валентності між Zr^{4+} ($R=0,80 \text{ \AA}$) і Y^{3+} ($R=0,93 \text{ \AA}$) може спричинити спотворення решітки та точкові дефекти, які можуть посилити об'ємну дифузію та ущільнення.



Рисунок 1.20 – Фотографії кераміки Y_2O_3 легованої (A) 0, (B) 0.1 at.%, (C) 0.4 at.%, (D) 0.7 at.%, (E) 1.0 at.%, (F) 3.0 at.%, (G) 5.0 at.% Zr [51]

Комплексна добавка оксидів лантану і цирконію досліджувалась в літературі та показує свою ефективність в кераміці Y_2O_3 . Передбачається, що Zr^{4+} і La^{3+} протилежно впливають на масообмін у процесі спікання. Однак за належних концентрацій легування та умов спікання два різні механізми доповнюють один одного та добре взаємодіють, що може призвести до поліпшення мікроструктури, як показано в [52] (рис. 1.21 зразки b та d). Менший розмір зерен може вказувати на те, що іони Zr^{4+} мають сильніший вплив на спікання ніж іони La^{3+} . Причина може полягати в тому, що іон Zr^{4+} має менший радіус ($0,8 \text{ \AA}$) порівняно з іоном Y^{3+} ($0,93 \text{ \AA}$), який може трохи пом'якшити спотворення решітки, викликане великим іоном La^{3+} ($1,061 \text{ \AA}$), і служить чинником послаблення дії La^{3+} .

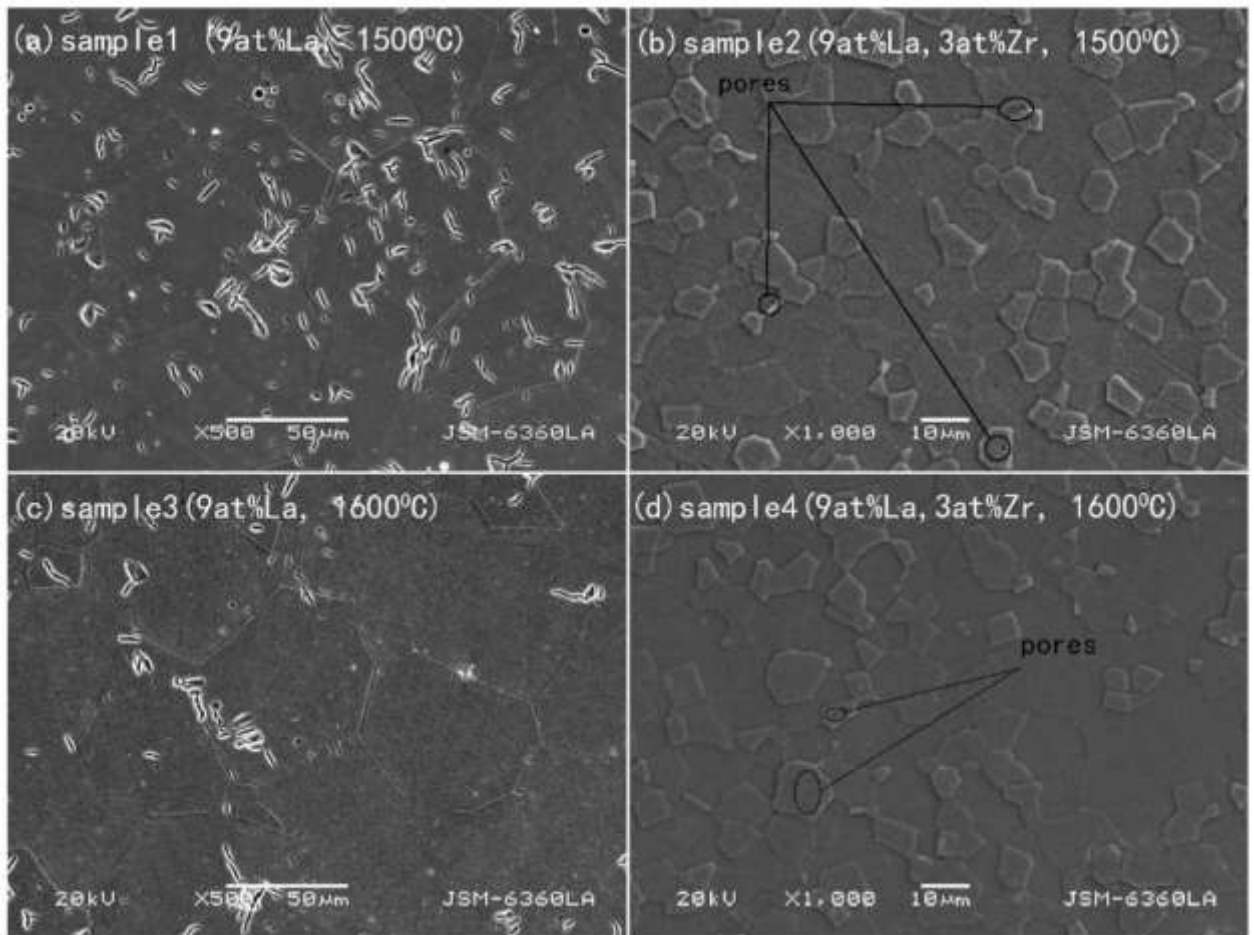


Рисунок 1.21 – Морфологія полірованих зразків кераміки $Tm:Y_2O_3$ з різною концентрацією добавок і температур спікання: (a) 9 ат.% La, $T=1500\text{ }^\circ\text{C}$, (b) 9 ат.% La, 3 ат.% Zr, $T=1500\text{ }^\circ\text{C}$, (c) 9 ат.% La, $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$, (d) 9 ат.% La, 3 ат.% Zr, $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$.

1.5 Висновки до першого розділу

На момент постановки задачі вже існували окремі публікації, які досліджували отримання ІЧ-прозорої композитної нанокераміки $MgO-Y_2O_3$ з середнім розміром зерна від 150 до 300 нм. Консолідація нанопорошків виконувалася за допомогою швидких методів консолідації, таких як іскрове спікання та гаряче ізостатичне пресування. Зазначалося, що наноконізити Y_2O_3-MgO відзначаються винятковою оптичною прозорістю, покращеною механічною міцністю та твердістю порівняно з однофазною керамікою Y_2O_3 та MgO .

У літературі були описані окремі аспекти синтезу кераміки оксиду ітрію з контрольованим розміром зерен, але комплексний підхід до процесів консолідації на всьому маршруті спікання практично не застосовувався. Структурний дизайн оксидних нанопорошків, оптимізація методів консолідації за допомогою домішок, що сприяють спіканню, а також визначення структурних особливостей та фізичних властивостей кераміки залишалися недостатньо розкритими аспектами. Отже, розвиток фізико-технологічних основ синтезу цих матеріалів, визначення особливостей процесів консолідації багатокомпонентних оксидних нанопорошків системи Y_2O_3-MgO , а також розробка принципів керування мікроструктурою та фізичними властивостями кераміки в середньому ІЧ діапазоні є актуальною науково-технічною задачею, яка визначила напрямки даної дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА АПАРАТУРА

2.1 Методи синтезу порошкових прекурсорів.

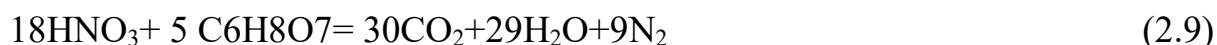
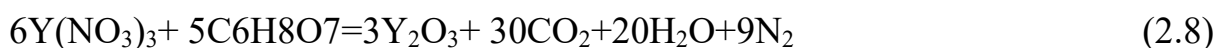
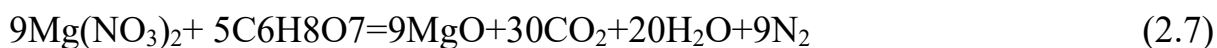
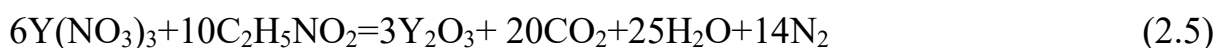
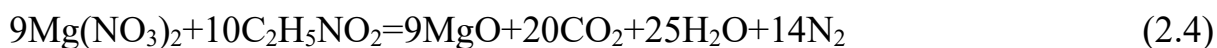
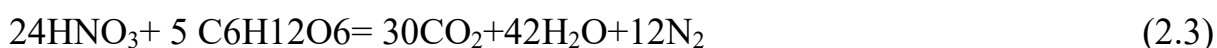
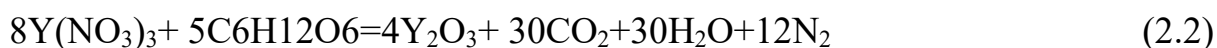
2.1.1 Синтез порошкового прекурсорю Y_2O_3 методом високоенергетичного помелу.

Синтез порошкового прекурсорю Y_2O_3 проводили методом високоенергетичного помелу у планетарному млині Fritsch Pulverisette 5/4, Germany. Вихідний порошок ітрію був переведений до оксидного стану Y_2O_3 . La_2O_3 (99.99%, Alfa-Aesar) та ZrO_2 (99+%, US Research Nanomaterials) використовували як добавку, що сприяє спіканню. Порошки зважували відповідно до стехіометрії $(Y_{0.98}La_{0.005}Zr_{0.015})_2O_3$ (далі – Y_2O_3) та розмелювали в цирконієвих стаканах з 10-міліметровими цирконієвими кульками. Синтез порошкового прекурсорю проводили шляхом варіювання швидкості обертання диску млина в діапазоні 100-180 об/хв, та тривалості помелу протягом 2-24 годин. Помел було проведено з використанням абсолютного етанолу у якості розчинника. Отриману суспензію сушили при $60^\circ C$ протягом 4 год. і просіювали через сито з розміром отворів 75 мкм. Потім порошок суміші прожарювали при $800^\circ C$ протягом 4 годин.

2.1.2 Синтез порошкових прекурсорів Y_2O_3 – MgO методом гліцин-нітратного синтезу.

Вихідний порошок ітрію був переведений до оксидного стану Y_2O_3 . Порошки оксиду ітрію Y_2O_3 та оксиду магнію MgO (99,99%, Alfa Aesar) розчиняли в азотній кислоті HNO_3 (69%, Fluka Trace Select), взяті у пропорції 1:1 відносно об'ємів оксидів, отримуючи водно-кислотний розчин $Y(NO_3)_3$ та $Mg(NO_3)_2$. Отриманий розчин був розділений на три рівних частини. Розчини органічних відновників (палив) глюкоза $C_6H_{12}O_6$ (ACS reagent, Sigma Aldrich), гліцин $C_2H_5NO_2$ (99+%, ThermoFisher), лимонна кислота $C_6H_8O_7$, 99+%, Merck) у деіонізованій воді змішували з розчином $Y(NO_3)_3$ та $Mg(NO_3)_2$ у мольному

співвідношенні, що відповідає стехіометрії окисно-відновних реакцій (2.1, 2.2, 2.4, 2.5, 2.8, 2.9), враховуючи надлишок азотної кислоти (5%), що використовується для розчинення оксидів (1.5, 1.8, 1.11).



Властивості окислювально-паливної суміші, яка зазвичай виражається через елементний стехіометричний коефіцієнт (Φ_e), було розраховано за допомогою рівняння (2.10) [53]

$$\phi_e = \frac{\sum(C_{\text{oxi}})x(v)}{(-1)\sum(C_{\text{red}})x(v)} \quad (2.10)$$

де, C_{oxi} – коефіцієнт елемента-окисника; C_{red} – коефіцієнт елемента-відновника; v – валентність. $\Phi_e=1$ відповідає стехіометричному співвідношенню, $\Phi_e>1$ вказує систему з нестачею палива, а $\Phi_e<1$ – на систему з надлишком палива. Значення коефіцієнта Φ_e в цій роботі становило 0,7-0,83, що відповідало системам з надлишком палива.

Отримані розчини перемішували і нагрівали до кипіння. Після випаровування води розчини перетворювалися на гелі, який самозапалювався приблизно при 200°C, утворюючи порошок прекурсор.

2.1.3 Методика прожарювання порошкових прекурсорів Y_2O_3 , Y_2O_3 – MgO .

Для прожарювання нанопорошків Y_2O_3 і Y_2O_3 – MgO використовували муфельну піч Nabertherm HTCT 01/16, Німеччина. Прожарювання проводили в атмосфері повітря у платиновому тиглі безпосередньо після процесів помелу і просіювання Y_2O_3 , або синтезу у випадку Y_2O_3 – MgO .

2.2 Методи дослідження порошкових прекурсорів.

Електронно-мікроскопічні дослідження проводилися методом скануючої електронної мікроскопії (JSM-6390 LV, JEOL, Japan) та скануючої електронної мікроскопії надвисокої роздільної здатності (UHR FE-SEM) (Hitachi S-5500, Hitachi High-Technologies Corporation, Japan). Зразки готувалися за стандартною методикою, нанесенням водних розчинів частинок на графітові підкладки (SEM) та видаленням надлишку розчину фільтрувальним папером. Сіточки (підкладки) із зразками поміщалися в електронний мікроскоп і досліджувалися для визначення форми і розміру часток. Точність визначення розміру часток становила 0,1-1 нм в залежності від використовуваного збільшення для приладу JEM 2100F та Hitachi S-5500.

Гранулометричний склад порошкових сумішей визначали методом динамічного розсіювання світла (DLS) за допомогою Analysette 22 NanoTec plus, Fritsch GmbH, Німеччина. Вимірювання кожного зразка проводили в режимі Nano (0,01–45,00 мкм) під ультразвуком протягом 30 с. А також за допомогою приладу ZetaPALS Zeta Potential Analyzer" ("Brookhaven Instruments Corporation"; програмне забезпечення 9kpsdw32 - версія 5.33).

Рентгенографічні дослідження фазових перетворень нанопорошків і об'ємних наноматеріалів виконані на порошковому дифрактометрі Siemens D500 за схемою Бреґґа-Брентано в інтервалі кутів $5 < 2\theta < 90$ (CuK α – випромінювання, Ni-фільтр, сканування з кроком $0,02^\circ$, час накопичення 3 сек в кожній точці, горизонтальна розбіжність первинного пучка - 1° , приймальна щілина $0,1^\circ$). В якості стандартної рентгенограми для визначення інструментальних параметрів профілю лінії використана рентгенограма порошку бориди лантану LaB $_6$, отримана в аналогічних умовах. Розрахунки отриманих рентгенограм виконані за допомогою програм WinLOTR and FullProg з використанням функції Фойгта для опису профілю. Ідентифікація фаз проводилася з використанням бази «PDF-1 JCPDS X-ray database of the EVA survey system», що є частиною програмного забезпечення дифрактометра.

Хімічний склад отриманих порошків досліджували за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри вимірювалися за стандартною технологією в таблетках KBr на спектрофотометрі SPECTRUM ONE (Perkin-Elmer) в області від 400 до 4000 cm^{-1} .

Для визачення середнього розміру зерна керамік Y $_2$ O $_3$ та MgO-Y $_2$ O $_3$ поліровані зразки кераміки піддавали термічному травленню на повітрі при 1300°C впродовж 15 годин (для Y $_2$ O $_3$). Середній розмір зерен розраховано за методом січних. Для перетворення середньої довжини перерізу в середній розмір зерна використовувався поправочний коефіцієнт 1,56. Статистична вибірка для кожного зразка складала не менше 300 вимірювань.

2.3 Методи компактування і дослідження сумішей нанопорошків Y_2O_3

Стехіометричні суміші нанопорошків компактувалися у два етапи у таблетки циліндричної форми діаметром 10 мм та товщиною 2 мм. На першому етапі 0,37 г суміші ущільнювали в сталевій прес-формі одновісним пресом під тиском 50 МПа з використанням олеїнової кислоти. Отримані таблетки герметично пакували в еластичну упаковку та додатково ущільнювали в масляному ізостатичному пресі під тиском 250 МПа. Всі виготовлені компакти нанопорошків піддавали відпалу на повітрі за температур 600–1200°C протягом 4 годин.

Розподіл розмірів пор і пористість відпалених зразків визначали за допомогою ртутної порометрії. Криві проникання ртуті записувалися на приладі AutoPore IV (Micromeritics GmbH, США). Перед експериментами зразки дегазували при температурі 250°C для видалення повітря, залишкової вологості та інших можливих газових слідів.

2.4 Методи консолідації ІЧ-прозорої кераміки

2.4.1 Консолідація порошків Y_2O_3 методом реакційного спікання

Консолідація компактів нанопорошків Y_2O_3 у високощільну прозору кераміку здійснювалося шляхом реакційного спікання у вакуумі за температур 1750- 1825 °C з ізотермічною витримкою при максимальній температурі впродовж 10 годин. Спікання проводилося у печі з вольфрамовими нагрівачами у вакуумній камері за тиску $p=10^{-3}$ Па. Отримані зразки кераміки піддавали додатковому відпалу на повітрі за температури 1350 °C для усунення механічних напружень та заповнення кисневих вакансій, що утворюються при спіканні в атмосфері вакууму.

2.4.2 Консолідація порошків Y_2O_3 -MgO методом іскрового плазмового синтезу

Отримані порошки Y_2O_3 -MgO завантажували в графітову матрицю з внутрішнім діаметром 15 мм, внутрішня поверхня якої була покрита листом графіту. Експерименти зі спікання проводили на установці SPS-515S (Dr. Sinter*LAB, Японія) в інтервалі температур 1100-1300°C протягом 8 хв за тиску 50 МПа та середньої швидкості нагріву 100°C/хв. Після спікання композитна кераміка була дзеркально відполірована з обох сторін алмазними суспензіями різної жорсткості.

2.5 Метод вимірювання мікротвердості

Мікротвердості керамік визначалися за методом Віккерса шляхом вдавнення піраміди в досліджуваний зразок під дією сили певної величини. Знаючи прикладену силу та площу відбитка можна визначити твердість поверхні досліджуваного матеріалу. Замість розрахунку площі відбитка використовуються значення вимірних діагоналей ромба, між якими знаходиться пряма залежність. Підсумковий результат твердості визначають за формулою:

$$H_V = 1.854 \cdot F/d^2 \quad (2.11),$$

де F - це значення сили, а d – середнє значення діагоналі отриманого відбитку. Значення прикладеної сили може варіюватись в діапазоні від 0.05 до 3 Н. Час впливу на поверхню зазвичай становить 10-15 с. Значення сили навантаження та часу індентування встановлюються в залежності від властивостей досліджуваних зразків.

2.6 Метод дослідження оптичних характеристик кераміки

Електронно-мікроскопічні дослідження проводилися на скануючому електронному мікроскопі (SEM) JSM-6390 LV, JEOL, Japan. Мікроструктурні

дослідження кераміки здійснювались за допомогою оптичного мікроскопу Zeiss Primotech зі збільшенням до $\times 1600$ в режимах відбитого світла (поверхня та зеренна структура) Для визачення середнього розміру зерна кераміки Y_2O_3 поліровані зразки кераміки піддавали термічному травленню на повітрі при $1300^\circ C$ впродовж 15 годин. Середній розмір зерен розраховано за методом січних. Для перетворення середньої довжини перерізу в середній розмір зерна використовувався поправочний коефіцієнт 1,56. Статистична вибірка для кожного зразка складала не менше 300 вимірювань.

Спектри оптичного пропускання полірованих зразків товщиною 1,5-3 мм вимірювались при кімнатній температурі за допомогою спектрофотометра Lambda-35 (Perkin-Elmer, USA) у діапазоні довжин хвиль 200-1100 нм. ІЧ-спектри вимірювалися за стандартною технологією в таблетках KBr на спектрофотометрі SPECTRUM ONE (Perkin-Elmer) в області від 2 до 10 мкм. Та на інфрачервоному Фур'є-спектрометрі (FTIR) (Vertex-80, Bruker Optik GmbH, Німеччина) в діапазоні довжин хвиль 1000–10000 нм.

РОЗДІЛ 3. ОТРИМАННЯ, ЕВОЛЮЦІЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ, СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКІВ Y_2O_3

Отримання нанопорошків з сукупністю необхідних структурно-морфологічних параметрів, а також високоякісних компактів на їх основі є необхідними, але недостатніми умовами отримання оптично-прозорих керамік. Залишкові пори є найбільш серйозним дефектом прозорої кераміки, оскільки вони викликають серйозне погіршення оптичних властивостей [13]. Завдання формування оптичної кераміки полягає в з'ясуванні можливостей управління мікроструктурою кераміки на всіх етапах отримання, в тому числі на етапі спікання. Основною особливістю методу вакуумного спікання є відносно низька рушійна сила ущільнення в порівнянні з методами спікання під тиском. Швидкість ущільнення гетероіонної сполуки на фінальній стадії спікання (на якій формується мікроструктура матеріалу) лімітується процесом з найменшим коефіцієнтом дифузії в матеріалі – катіона або аніона. Для більшості ОРЗМ швидкість твердофазних процесів лімітована дифузією катіона (коефіцієнти дифузії для структурного аналога Y_2O_3 при $T=1600^\circ C$: (O) $D=3,44 \times 10^{-11}$ см²/с, (Y) $D=1,44 \times 10^{-10}$ см²/с). Відомо, що ефективні коефіцієнти дифузії рідкісноземельних іонів можуть бути підвищені за рахунок активації порошкових сумішей, наприклад методом високоенергетичного помелу. Як правило, більшість комерційних порошків Y_2O_3 демонструють сильну агрегацію, що складається з первинних кристалів нанорозміру [14]. Тому подрібнення слід проводити ретельно для зменшення розміру частинок і підвищення реакційної здатності порошку щоб отримати кераміку без пор із високою оптичною якістю.

Для отримання порошку з набором зазначених вимог застосовували відносно простий метод механічного подрібнення твердих тіл на частинки під дією зовнішніх зусиль, який характеризується високою відтворюваністю результатів [15].

3.1 Дослідження впливу структурно-морфологічних властивостей вихідних порошків Y_2O_3 на активність порошкових сумішей до спікання.

Для вибору вихідних матеріалів, придатних для отримання кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$ методом спікання у твердій фазі, було досліджено три типи комерційних порошків оксиду ітрію $Y_2O_3 < 10$ мкм (99,999% REO, Alfa-Aesar); $Y_2O_3 < 10$ мкм (ІТО-В) та Y_2O_3 25-50 нм (99,99% REO, Alfa-Aesar). В подальшому ці порошки для зручності позначені Альфа-мікро, Альфа-нано та ІТО-В, відповідно. На рис. 3.1 представлено FESEM зображення вихідних порошків Y_2O_3 . Середній розмір агрегатів вихідних порошків оксиду ітрію Альфа-мікро та ІТО-В становить близько 5–7 мікрон (рис. 3.1а та в), що в цілому відповідає даним виробників (< 10 мкм).

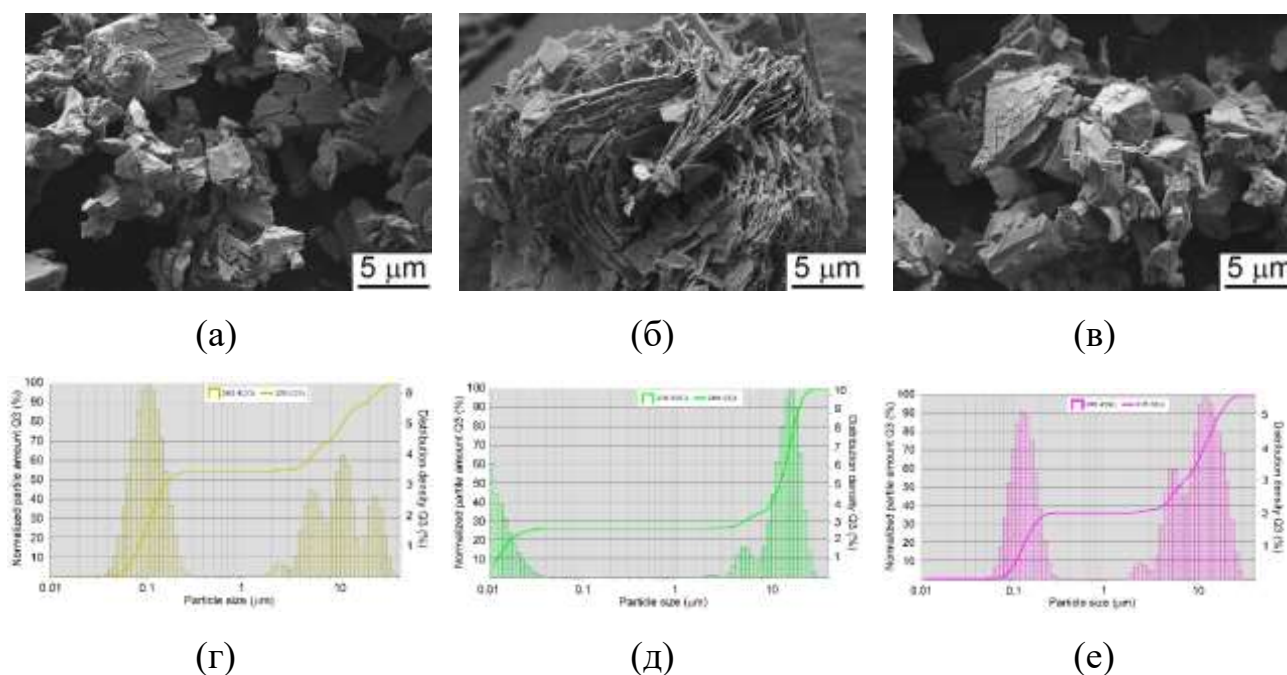


Рисунок 3.1 – SEM зображення та середній розмір агрегатів комерційних порошків Y_2O_3 Альфа-мікро (а, г), Альфа-нано (б, д) та ІТО-В (в, е)

За результатами SEM, агломерати оксиду ітрію утворюються з первинних частинок ізометричної форми з діапазону розмірів 40–60 нм (рис. 3.1а та в). Агрегати частинок оксиду ітрію мають складну ієрархічну структуру і містять велику кількість тріщин між сусідніми блоками. Така

структура характерна для порошків, отриманих методом хімічного осадження, а наявність тріщин зумовлена видаленням газоподібних продуктів під час кристалізації прекурсорів. Для нанорозмірного оксиду ітрію (рис. 3.1б) середній розмір агломератів також досягає кількох мікрон, але форма агрегатів значно відрізняється. Порошки Альфа-нано Y_2O_3 утворені пластинчастими агрегатами частинок ромбічної форми з типовою товщиною 25–50 нм. Подібні частинки можна отримати методом хімічного співосадження при великих значеннях перенасичення маточного розчину [54].

Згідно з результатами динамічного розсіювання світла (DLS), порошки Альфа-мікро та ІТО-В мають подібний розподіл частинок за розміром (рис. 3.1г та д). Вони містять частинки із середнім розміром близько 100 нм і кілька виражених фракцій агломератів з діапазону 2–20 мкм, що підтверджується даними СЕМ (рис. 3.1). Було встановлено, що середній діаметр D_{50} становить 0,2 мкм для порошків Альфа-мікро і 6 мкм для ІТО-В, що вказує на набагато міцнішу агломерацію. Порошки Альфа-нано характеризуються наявністю частки ізольованих наночастинок розміром менше 50 нм, а також агломератів розміром 5–12 мкм (рис. 3.1д). Середнє значення розміру частинок D_{50} становить 12 мкм.

За даними РФА порошки Альфа-Мікро, Альфа-нано та ІТО-В є однофазними, кристалізуються в кубічній структурі оксиду ітрію, вторинних фаз виявлено не було (рис. 3.2). Параметри решітки, розраховані за методом Рітвельда, наведені в табл. 3.1. Розмір кристалітів вихідних порошків оксиду ітрію знаходиться в межах 25–60 нм. Порошки Альфа-нано Y_2O_3 характеризуються найменшим середнім розміром кристалітів і найбільшим параметром решітки. За даними РФА всі досліджувані порошки є нанокристалічними (табл. 3.1).

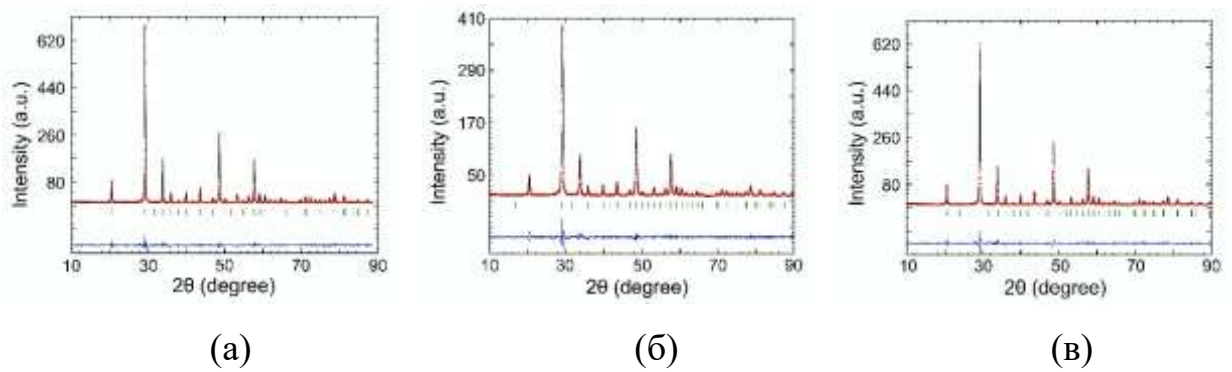


Рисунок 3.2 – Рентгенівські дифрактограми комерційних порошків Y_2O_3 Альфа-мікро (а), Альфа-нано (б) та ІТО-В (в)

Таблиця 3.1 – Фазовий склад та характеристики фаз в зразках Y_2O_3

Зразок	Фаза	Зміст (мас.%)	Середній розмір частинок, нм	Параметри решітки (\AA , °)
Y_2O_3 _ Альфа-мікро	Y_2O_3	100	58	$a=10.60027(11)$
Y_2O_3 _ Альфа-нано	Y_2O_3	100	26	$a=10.60309(19)$
Y_2O_3 _ ІТО-В	Y_2O_3	100	43	$a=10.59976(13)$

СЕМ зображення порошкових сумішей Y_2O_3 , отриманих із використанням різних вихідних порошків оксиду ітрію, наведено на рис. 3.3. Суміш, отримана з використанням порошку ІТО-В, містить тверді агломерати розміром 2 мкм, які не були подрібненню. під час високоенергетичного кульового помелу (рис. 3.3в). Порошкова суміш, отримана з використанням оксиду ітрію Альфа-Мікро та Альфа-Нано, є найбільш однорідною, а найменший середній розмір частинок менше 100 нм виявлено для порошків

Альфа-Нано (рис. 3.3б). Це вказує на те, що агломерати у вихідному оксиді ітрію Альфа-Нано м'які.

Гранулометричний склад усіх досліджуваних порошкових сумішей показує наявність основної фракції з розміром частинок близько 0,2 мкм; також виявлено полімодальні фракції агломератів розміром від 1–5 до 40 мкм (рис. 3.3 г–е). Схоже, що виявлені ДЛС агломерати мають зовсім іншу структуру. У той час як агломерація порошкових сумішей ІТО-В походить від вторинних агрегатів, що збереглися після помелу (рис. 3.3с), агломерація порошоків Альфа-нано, очевидно, пояснюється взаємодією наночастинок у суспензії під час дослідження ДЛС. Суміші Альфа-мікро демонструють проміжну поведінку між описаними випадками. Параметр D_{50} для всіх досліджуваних сумішей лежить в межах 0,4–0,5 мкм.

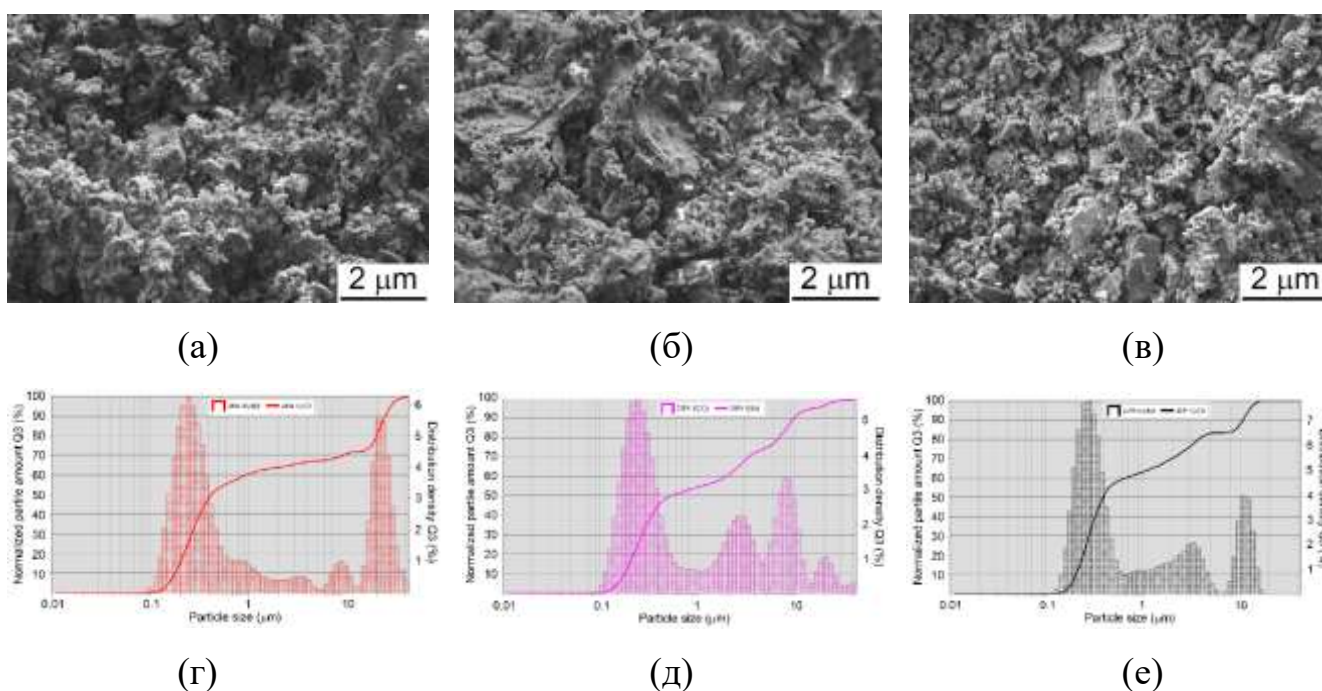
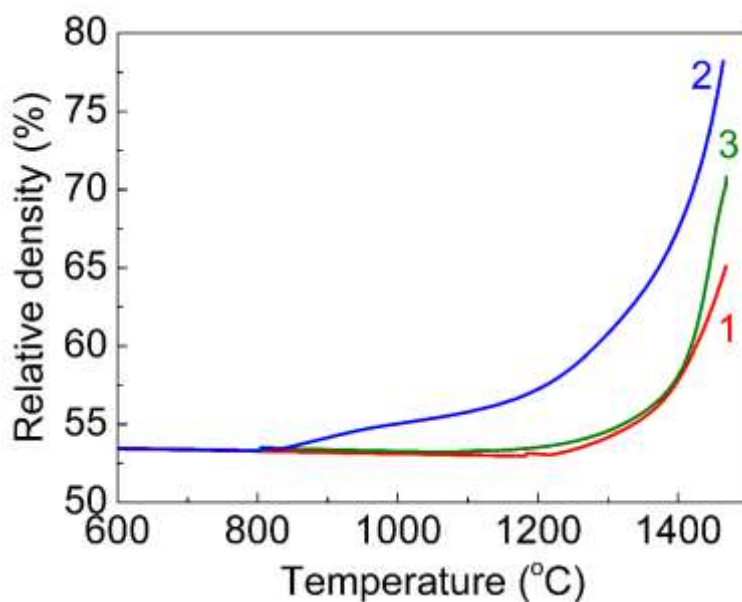


Рисунок 3.3 – СЕМ зображення та середній розмір агрегатів порошкових сумішей $(Y_{0,86}La_{0,09}Yb_{0,05})_2O_3$ отриманих з порошоків Альфа-мікро (а, г), Альфа-нано (б, д) та ІТО-В (в, е) після високоенергетичного помелу

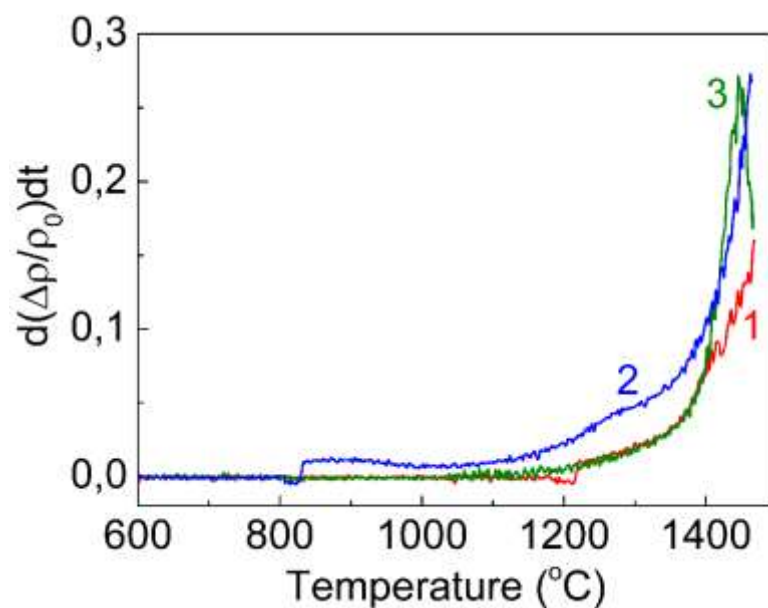
Ступінь агломерації порошоків після високоенергетичного помелу оцінювали за допомогою співвідношення D_{50}/L , де L – розмір кристалітів. Було

визначено, що $D_{50}/L \approx 83$ і 139 для комерційних порошоків Альфа-мікро та ІТО-В, відповідно. Комерційний порошок Альфа-нано має більш розгалуджену форму агломератів (рис. 3.1б), які мають легше піддаватися руйнуванню під час високоенергетичного помелу і характеризується ступенем агломерації ≈ 46 . Це підтверджує оптимальні структурно-морфологічні характеристики цього порошку через розгалуджену (квіткоподібну) форму агломератів, та його здатність до ефективного подрібнення під час високоенергетичного помелу.

Особливості ущільнення порошоків оксиду ітрію вивчали двома різними методами спікання (спікання з постійною швидкістю нагрівання та вакуумне спікання) з використанням модельного складу $(Y_{0,86}La_{0,09}Yb_{0,05})_2O_3$, що має високу здатність до спікання [46, 55, 56]. Порошкові суміші, отримані методом помелу у шаровому млині з різних вихідних порошоків оксиду ітрію, пресували холодним ізостатичним пресуванням під тиском 250 МПа та спікали при постійній швидкості нагріву $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$. Щільність спечених зразків як функція температури спікання наведена на рис. 3.4а.



(a)



(б)

Рисунок 3.4 – Криві усадки (а) та швидкість усадки (б) порошкових сумішей $(Y_{0,86}La_{0,09}Yb_{0,05})_2O_3$ отриманих з порошків Альфа-мікро (1), Альфа-нано (2) та ІТО-В (3)

Відносна щільність усіх досліджуваних компактів становила $\approx 55\%$ від теоретичної, при цьому характер зростання щільності з температурою був досить різним для різних нанопорошків. Консолідація порошкових сумішей, отриманих із порошків Альфа-мікро та ІТО-В, починається при $1200^\circ C$ (рис. 3.4а, криві 1 і 3). Порошкова суміш $(Y_{0,86}La_{0,09}Yb_{0,05})_2O_3$, отримана з нанокристалічних порошків Альфа-нано, починає ущільнюватися при значно нижчій температурі $850^\circ C$ (рис. 3.4а, крива 2). Після досягнення температури $1500^\circ C$ порошкові суміші $(Y_{0,86}La_{0,09}Yb_{0,05})_2O_3$, отримані з використанням порошків оксиду ітрію Альфа-мікро, Альфа-нано та ІТО-В, мають відносну щільність 65% , 78% та 70% , відповідно. Підвищена активність до спікання порошкової суміші, виготовленої з порошків Альфа-нано, пов'язана з високою дисперсією, слабким станом агломерації та малим розміром наночастинок, отриманих після високоенергетичного помелу (рис. 3.3б).

На рис. 3.4б показано швидкість усадки та активність спікання порошкових сумішей $(Y_{0,86}La_{0,09}Yb_{0,05})_2O_3$, виготовлених з використанням

різних вихідних порошків оксиду ітрію. Здатність до спікання порошкових сумішей, виготовлених з порошків Альфа-мікро та І-В, виміряна при 1450°C, становить $d(\Delta\rho/\rho_0)dt \approx 0,15$. Це приблизно половина від значення для порошкової суміші Альфа-нано ($d(\Delta\rho/\rho_0)dt \approx 0,3$). Крім того, швидкість ущільнення порошкової суміші, виготовленої з використанням мікронних порошків ІТО-В, демонструє зниження після досягнення температури 1420°C. Це можна пояснити особливостями мікроструктури порошків після помелу (рис. 3.3). Порошкові суміші, виготовлені з мікронних порошків ІТО-В, містять залишкові агломерати розміром до 2 мкм, що залишилися після помелу (рис. 3.3в). Компакти, виготовлені на основі даного порошку, локально неоднорідні за щільністю та характеризуються нівномірним спіканням. На першому етапі відбувається спікання окремих частинок всередині агломератів, а на другому починається спікання великих агломератів. Незважаючи на постійне підвищення щільності кераміки ІТО-В, швидкість усадки зменшується через локальні неоднорідності упаковки частинок (рис. 3.4б, крива 3). І навпаки, порошки, подрібнені в шаровому млині, виготовлені з порошків Альфа-мікро та Альфа-нано, добре дисперговані та досить гомогенні, агломератів виявлено не було (рис. 3.3а та б). Отже, компакти, виготовлені з останніх порошків, мають відносно високу активність до спікання і виявляють подальшу тенденцію до ущільнення навіть при досягненні температури 1500°C. На основі даних аналізу мікроструктури, гранулометричного складу та здатності до спікання порошкових сумішей, отриманих на основі різних комерційних порошків оксиду ітрію, було показано, що порошок Альфа-нано має найвищу активність до спікання. Крім того, можна припустити, що агломерати, виявлені за допомогою ДЛС у порошках Альфа-нано, отриманих після помелу, є м'якими та можуть бути розбиті під час холодного пресування.

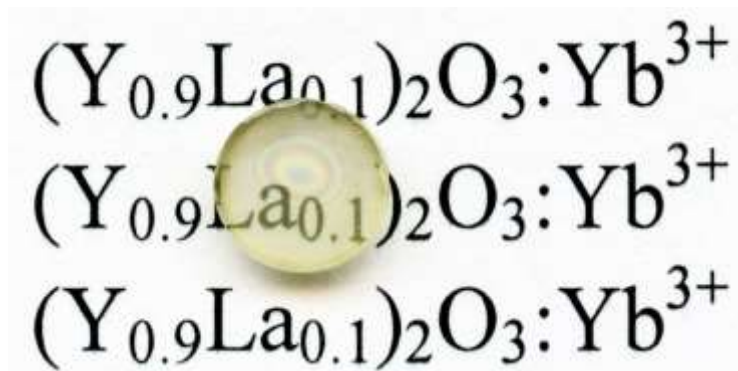
Порошкові суміші після високоенергетичного помелу були відкомпактовані в однакових умовах методом одновісного пресування та спечені в вакуумі при температурі 1750°C протягом 10 годин. Після спікання

кераміки мали світло-сірий колір, що може бути пов'язано з формуванням дефіцитного по кисню оксиду ітрію. Аналогічний колір спостерігався в монокристалах і кераміках Re_2O_3 ($R=Y, Lu$), отриманих в відновлювальних умовах. Стандартною процедурою для позбавлення від дефіциту кисню є відпал в атмосфері кисню (окислювальний відпал).

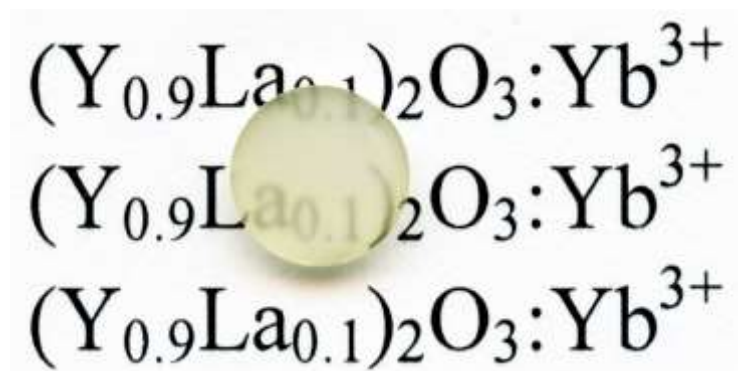
На рис. 3.5 представлений зовнішній вигляд керамік $(Y_{0,9}La_{0,1})_2Yb^{3+}$, отриманих методом реакційного спікання. З огляду на невисокий ступінь ущільнення при спіканні з лінійною швидкістю нагрівання до $1500^\circ C$, можна припустити, що основне ущільнення керамік відбувається в процесі ізотермічної витримки. Слід зазначити, що спікання в умовах фазових перетворень може активізувати процеси ущільнення за рахунок підвищення дифузійної рухливості атомів в умовах фазового переходу. Кераміки $(Y_{0,86}La_{0,09}Yb_{0,05})_2O_3$, виготовлені з порошку ІТО-В, були практично непрозорі, (рис. 3.5в), тоді як кераміки, виготовлені з порошків Альфа-мікро та Альфа-нано були прозорі у видимому спектрі – скрізь них можна було легко читати текст (рис. 3.5а,б). Як і очікувалося, найвищу прозорість демонструють кераміки виготовлені з нанопорошків Альфа-нано, що мають оптимальний дисперсний склад та найвищу активність до ущільнення. Гранулометричний склад та ступінь агломерації вихідних порошкових сумішей суттєво впливають на оптичне пропускання отриманих з них керамік. Наявність прозорості кераміки $(Y_{0,86}La_{0,09}Yb_{0,05})_2O_3$ означає, що її відносна щільність перевищує 99,5 %.



(а)



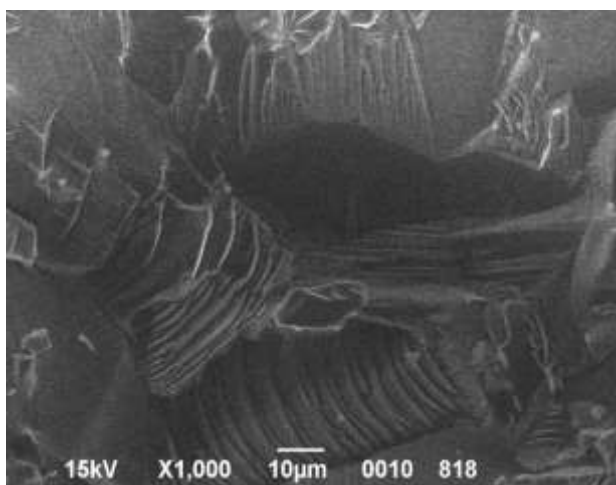
(б)



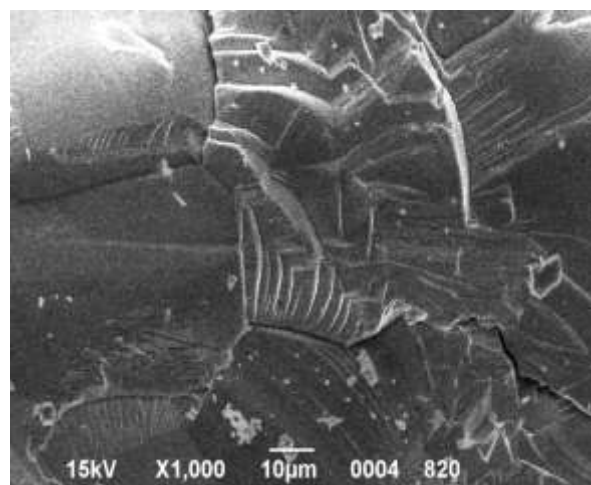
(в)

Рисунок 3.5 – Зовнішній вигляд керамік $(Y_{0.9}La_{0.1})_2:Yb^{3+}$, виготовлених з використанням порошків оксиду ітрію Альфа-мікро (а), Альфа-нано (б) та ІТО-В (в).

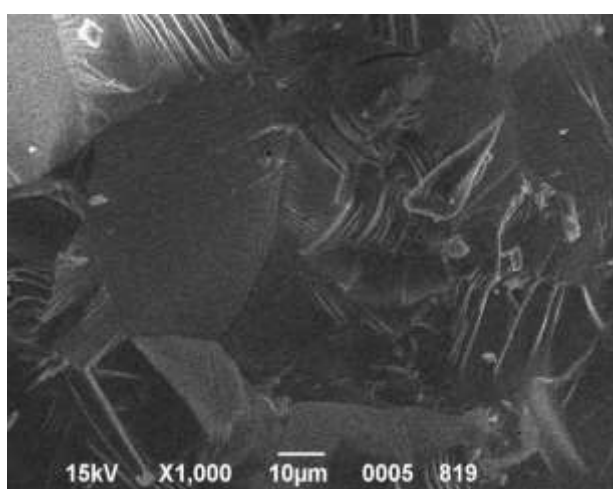
Мікрофотографії кераміки $(Y_{0.9}La_{0.1})_2:Yb^{3+}$ приведена на рис. 3.6. Після вакуумного спікання при фіксованій температурі $1750^{\circ}C$ кераміки виходять на стадію формування закритої пористості ($\rho \geq 95\%$). Можна бачити, що всі кераміки мають щільну тонку структуру, розмір зерен лежить в діапазоні від 10 до 30 мкм.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3.6 – Мікроструктура поверхні сколу керамік $(Y_{0,9}La_{0,1})_2:Yb^{3+}$, виготовлених методом спікання в твердій фазі з використанням порошоків оксиду ітрію Альфа-мікро (а), Альфа-нано (б) та ІТО-В (в)

Спектр лінійного оптичного пропускання отриманої кераміки $(Y_{0,86}La_{0,09}Yb_{0,05})_2O_3$ представлений на рис. 3.7. Найбільш прозорі кераміки $(Y_{0,9}La_{0,1})_2:Yb^{3+}$ характеризуються коефіцієнтом лінійного оптичного пропускання у видимій області спектра близько 45 %, що становить близько 55 % від теоретичного значення (рис. 3.7). Ширина забороненої зони нелегованого Y_2O_3 складає біля $\sim 5,5$ еВ, тобто він є прозорим від довжини хвилі 230 нм [58]. В області довжин хвиль 850-1050 нм спостерігаються характерні лінії поглинання, пов'язані з 4f-4f переходами в іонах Yb^{3+} . Таким

чином, прозорість кераміки якісно узгоджується з результатами дослідження мікроструктури та активності до спікання комерційних порошоків оксиду ітрію. Підвищення оптичної якості кераміки $(Y_{0,9}La_{0,1})_2:Yb^{3+}$ можливе при подальшій оптимізації відпалу компактів, спікання та окислювального відпалу прозорих керамік.

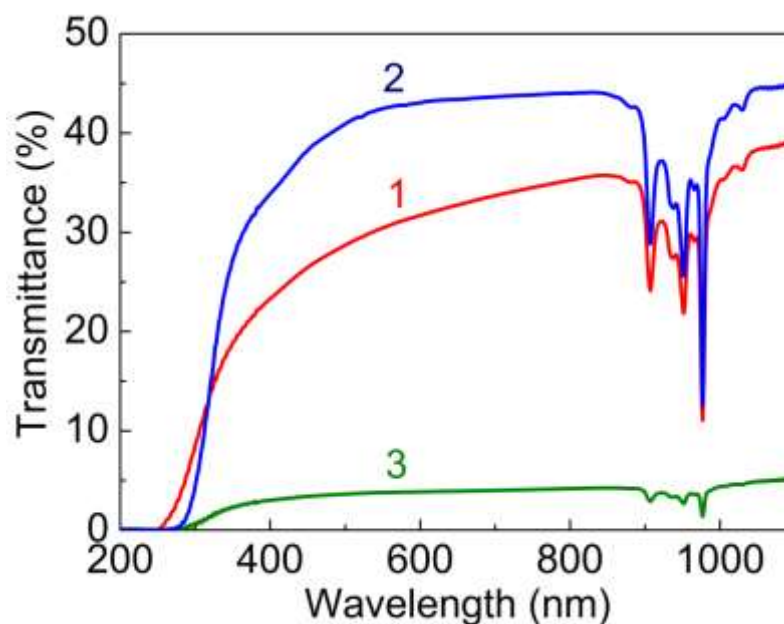


Рисунок 3.7 – Спектри оптичного пропускання керамік $(Y_{0,9}La_{0,1})_2:Yb^{3+}$, виготовлених методом спікання в твердій фазі з використанням порошоків оксиду ітрію Альфа-мікро (1), Альфа-нано (2) та ІТО-В (3)

3.2 Встановлення впливу особливостей формування твердих розчинів заміщення порошоків модельного складу $Y_2O_3-La_2O_3-Yb_2O_3$

Температуру спікання кераміки Y_2O_3 можна знизити, додавши різні домішки (La_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 або HfO_2) що сприяють спіканню [59, 60]. Спікаючі домішки утворюють тверді розчини на границі зерна, які знижують поверхневу енергію та рухливість границь і гальмують аномальний ріст зерна, що призводить до зниження пористості кераміки. La_2O_3 є традиційною домішкою, яка використовується для сприяння ущільненню кераміки $Nd:Y_2O_3$ [61]. Zhang та ін. повідомляли, що прозору кераміку $Yb:Y_2O_3$ з максимальним

оптичним пропусканням 75,0% у діапазоні 1–2 мкм можна виготовити, використовуючи до 10 мол.% La_2O_3 [61]. Використання такої високої концентрації La^{3+} супроводжується низкою проблем, пов'язаних з тим, що оксид лантану є нестабільною та високогігроскопічною речовиною. Навіть прожарений порошок швидко змінює свій фазовий склад після охолодження. Якщо оксид лантану не розчиняється повністю в кристалічній структурі оксиду ітрію, може спостерігатись часткове руйнування та погіршення оптичних властивостей кераміки Y_2O_3 [62]. Розтріскування кераміки $(\text{Y}_{0.94}\text{La}_{0.06})_2\text{O}_3$ пояснювалося тим, що оксид лантану в непрожареному зразку перетворюється на гідроксид лантану. Під час прожарювання відбувається зворотна реакція, яка супроводжується певною зміною питомого об'єму, що припадає на формульну одиницю [49]. Нещодавно було показано, що в якості прекурсору можуть використовуватися більш стабільні джерела іонів лантану – $\text{La}(\text{OH})_3$ та $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Вони зміщують ущільнення до нижчих температур [63].

Незважаючи на широке використання оксиду лантану в якості спікаючої домішки, практично немає опублікованих даних про механізми потрапляння лантану в решітку оксиду ітрію, хоча іонні радіуси ітрію та лантану значно відрізняються (0,090 та 0,103 нм, відповідно). Більше того, кристалічні решітки La_2O_3 та Y_2O_3 не є ізоструктурними (La_2O_3 має гексагональну структуру, а Y_2O_3 – кубічний при атмосферному тиску). Тому дослідження процесів фазоутворення в системі Y_2O_3 – La_2O_3 – Yb_2O_3 на різних етапах синтезу прозорої кераміки є актуальною задачею.

Відомо, що процеси розчинення La_2O_3 та Yb_2O_3 в оксиді ітрію, а також значне ущільнення кераміки відбуваються в інтервалі температур від 1100 до 1400°C [62]. Метою даного підрозділу є вивчення еволюції фазового складу кераміки $(\text{Y}_{0.86}\text{La}_{0.09}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$ під час взаємодії оксидів ітрію, ітербію та лантану в інтервалі температур 1100-1400°C. Висока концентрація іонів лантану та ітербію дає змогу з достатньою точністю фіксувати зміни концентрації фаз, що містять лантан та ітербій.

Вихідні матеріали, які використовуються для виготовлення кераміки, показані на рис. 3.8 Порошок оксиду ітрію має пластинчасту морфологію з розміром агрегатів приблизно 500 нм. Агломерати утворюються з первинних наночастинок діаметром близько 20 нм. Частинки порошку оксиду ітербію мають стрижневу структуру довжиною в кілька мікрометрів, що складається з 30-50 нм наночастинок. Вихідний порошок оксиду лантану складається з агломератів розміром від 1 до 3 мкм. Після високоенергетичного помелу та просіювання порошкова суміш $1,81\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0,18\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0,01\text{Yb}_2\text{O}_3$ демонструє значне зменшення середнього розміру частинок нижче 1 мкм і складається з частково подрібнених частинок (рис. 3.8г).

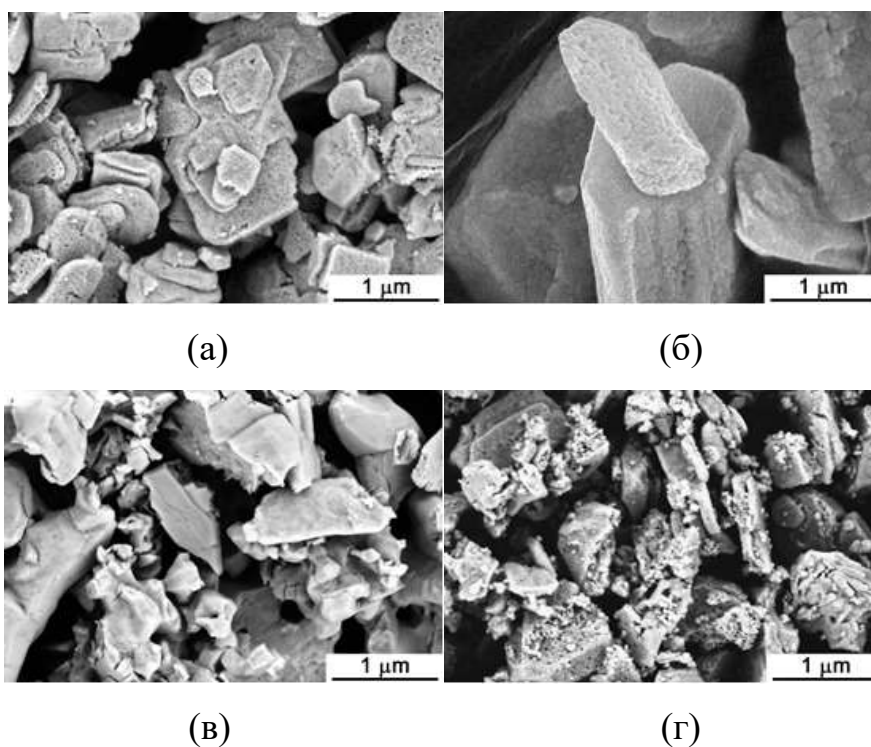


Рисунок 3.8 – СЕМ -зображення Y_2O_3 (а), La_2O_3 (б) та Yb_2O_3 (в) вихідних порошків та порошкової суміші $1,81\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0,18\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0,01\text{Yb}_2\text{O}_3$ після планетарного кульового помелу протягом 12,5 годин та просіювання (г)

Оскільки оксид лантану є нестійкою сполукою при атмосферному тиску, слід визначити фазовий склад вихідних комерційних порошків. Згідно з нашими даними РФА, порошок оксиду лантану містить приблизно рівну

кількість гідроксиду лантану та оксиду лантану (близько 45%) та фази оксикарбонату лантану у кількості 10% (табл. 3.2). Фази La_2O_3 і $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ характеризуються розмірами кристалітів приблизно 90 і 70 нм відповідно.

Таблиця 3.2 – Фазовий склад вихідного комерційного порошку оксиду лантану та відпаленої порошкової суміші.

Зразок	Фаза	Вміст фаз (ваг.%)	Розмір кристалітів, (нм)	Параметр решітки (Å)
La_2O_3 Alfa Aesar	$\text{La}(\text{OH})_3$	44	30	$a=6,52977(18),$ $c=3,85544(16)$
	La_2O_3	46	93	$a=3,93520(5),$ $b=6,12645(8),$
	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	10	69	$a=12,2263(16)$ $b=7,0544(9),$ $c=16,462(2),$ $\beta=75,68(3)^\circ$
$(\text{Y},\text{La},\text{Yb})_2\text{O}_3$ 1100°C	$\text{La}(\text{OH})_3$	5.8	17	$a=6,5193(8)$
	$\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	4.6	26	$c=3,8239(8)$ $a=12,166(2)$ $b=7,0573(11)$ $c=6,423(3)$ $\beta=76,080(15)$
$(\text{Y},\text{La},\text{Yb})_2\text{O}_3$ 1200°C	$\text{La}(\text{OH})_3$	2.3	17	-
	$\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	5.3	18	-
$(\text{Y},\text{La},\text{Yb})_2\text{O}_3$ 1300°C	$\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	3.1	24	-

$(Y,La,Yb)_2O_3$	$La_2O_2(CO_3)$	0.6	30	-
1400°C				

Рентгенограми зразків порошку, відпаленого в температурному діапазоні 1100-1400°C, представлені на рис. 3.9. Вони містять дифракційні лінії, що відповідають кубічним фазам оксиду ітрію та оксиду ітербію. Також були виявлені фази гідроксиду та оксикарбонату лантану. Слід зазначити, що для всіх зразків, відпалених при різних температурах, рентгенограми незначно відрізняються. Однак зразки порошку, відпаленого при $T=1400^\circ\text{C}$, не містять дифракційних піків, що відповідають фазі Yb_2O_3 .

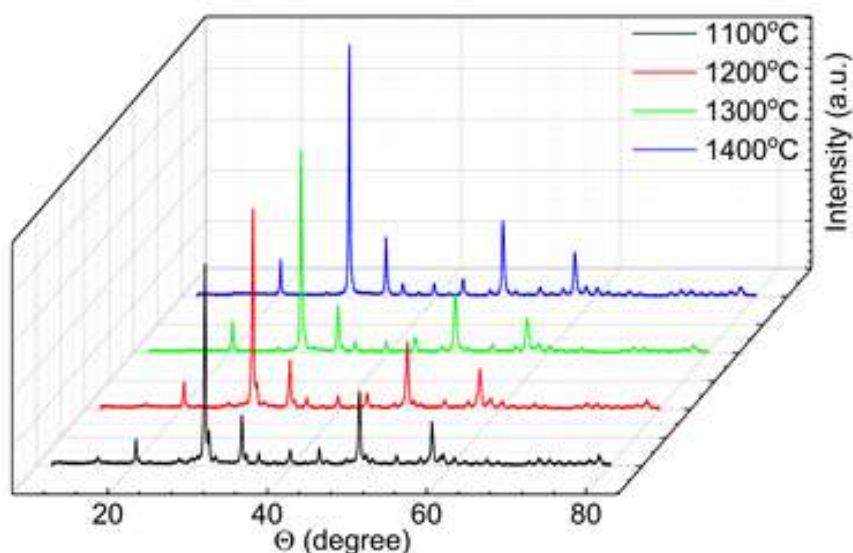


Рисунок 3.9 – Рентгенограми зразків порошку $1,81Y_2O_3 \cdot 0,18La_2O_3 \cdot 0,01Yb_2O_3$, відпаленого при температурі 1100, 1200, 1300 і 1400°C

На рис. 3.10 показано еволюцію фазового складу порошкової суміші в залежності від температури відпалу. Вміст твердого розчину $(Y,La,Yb)_2O_3$ з кубічною структурою лінійно збільшується зі збільшенням температури за рахунок протікання твердотільної реакції. В результаті іони лантану та ітербію

входять у кубічну структуру оксиду ітрію. Також спостерігається монотонне зниження вмісту кубічної фази Yb_2O_3 . У діапазоні температур відпалу від 1300 до 1400°C оксид ітербію повністю розчиняється в матриці оксиду ітрію.

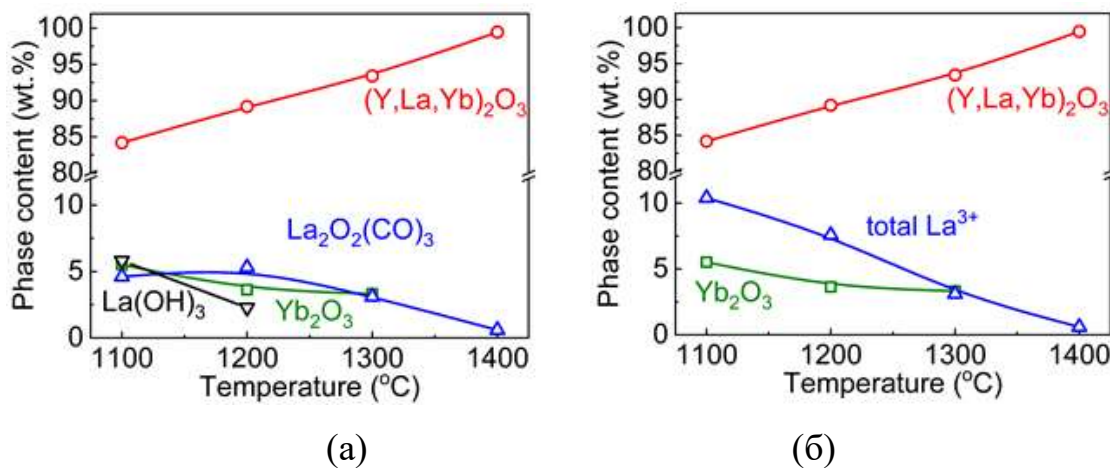


Рисунок 3.10 – Фазовий склад порошкової суміші $1,81\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0,18\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0,01\text{Yb}_2\text{O}_3$ залежно від температури відпалу: (а) – всі виявлені фази, що містять La; (б) – фази, що містять La, як суму гідроксиду лантану та оксикарбонату

У відпалених порошках представлені La-вмісні фази $\text{La}(\text{OH})_3$ та $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Згідно з [62, 63], термоліз $\text{La}(\text{OH})_3$ і $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ до La_2O_3 закінчується нижче 800°C. Вочевидь, ці фази утворюються *de novo* із La_2O_3 , який не прореагував з Y_2O_3 та Yb_2O_3 . Наявність цих фаз пояснюється взаємодією La_2O_3 з H_2O і CO_2 з атмосфери після охолодження відпалених порошкових сумішей через високу гігроскопічність оксиду лантану. Це опосередковано підтверджується меншими розмірами кристалітів $\text{La}(\text{OH})_3$ та $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (17 нм та 20-25 нм відповідно) порівняно з розмірами стартового комерційного реагенту (30 нм та 69 нм) (табл. 3.2). Відсутність фази $\text{La}(\text{OH})_3$ у порошкових сумішах, що відпалюються при 1300 та 1400°C, можна, імовірно, пояснити переважанням карбонізації La_2O_3 над гідратацією в процесі охолодження.

Внесок атомів La у молекулярну масу $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ та La_2O_3 є досить високим і незначно відрізняється (73, 75 та 85%, відповідно). Таким

чином, масовий вміст фази, що містить лантан, для кожного зразка (1100-1400°C) можна оцінити шляхом підсумовування мас $\text{La}(\text{OH})_3$ та $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. З рис. 3.10б видно, що кількість фаз, що містять La, монотонно зменшується зі збільшенням температури відпалу, що відповідає поступовому розчиненню іонів лантану в решітці оксиду ітрію. У порошку, відпаленому при температурі 1400°C, спостерігали також сліди фази оксикарбонату лантану (рис. 3.10а). Екстраполюючи цю залежність на більш високі температури, можна припустити повне розчинення La_2O_3 нижче 1500°C.

Як видно з рис. 3.11, параметр решітки кубічного $(\text{Y}, \text{La}, \text{Yb})_2\text{O}_3$ зростає з 10,6053 Å до 10,6649 Å зі збільшенням температури відпалу (1100-1400°C). Така поведінка добре узгоджується з даними, що повідомлялися для твердого розчину $(\text{Y}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Yb}_y)_2\text{O}_3$ ($a=10,592-10,680$ Å) [64]. Також константи решітки $(\text{Y}, \text{La}, \text{Yb})_2\text{O}_3$, визначені в даній роботі, корелюють з раніше визначеними результатами для $(\text{Y}_{0.94}\text{La}_{0.06})_2\text{O}_3$ [62]. Параметри решітки $(\text{Y}_{0.86}\text{La}_{0.09}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0.94}\text{La}_{0.06})_2\text{O}_3$, отримані при 1200 і 1300°C, дуже близькі. Очевидно, що більша концентрація іонів лантану повинна збільшувати параметр решітки $(\text{Y}, \text{La}, \text{Yb})_2\text{O}_3$. Входження іонів ітербію в решітку оксиду ітрію призводить до протилежного ефекту. Як результат, спостерігається взаємно компенсуючий вплив іонів лантану та ітербію на параметр решітки твердого розчину на основі оксиду ітрію. Параметр решітки $(\text{Y}, \text{La}, \text{Yb})_2\text{O}_3$ суттєво збільшується у діапазоні температур відпалу 1200-1300°C (рис. 3.11), подібно до результатів [62].

Параметр решітки оксиду ітербію при $T=1200-1300^\circ\text{C}$ зазнає більш значних змін. Комірка розширюється значно більшою мірою, ніж впливає з різниці між іонними радіусами ітрію та ітербію (0,090 та 0,087 нм, відповідно). Це свідчить про утворення твердих розчинів, що містять іони з великими іонними радіусами – La^{3+} та Y^{3+} . При більш високій температурі фаза оксиду ітербію зникає; отже, його розчинення в решітці оксиду ітрію відбувається в інтервалі температур 1300-1400°C.

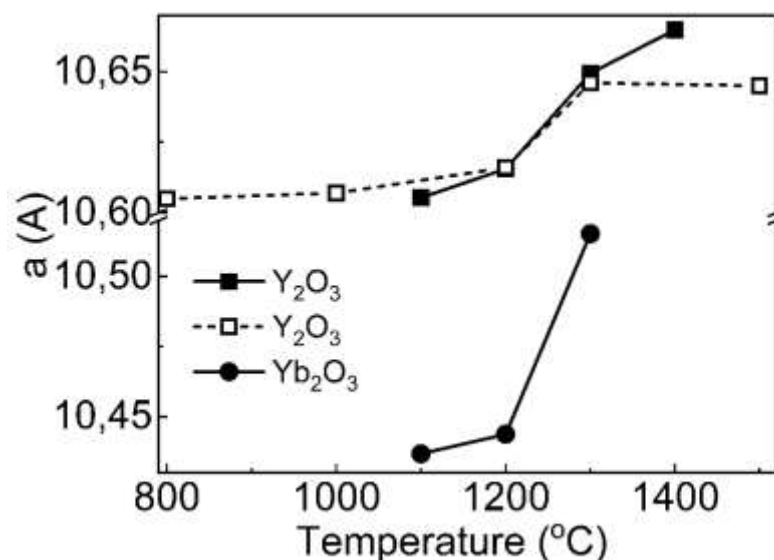


Рисунок 3.11 – Параметри решітки $(Y,La,Yb)_2O_3$ та Yb_2O_3 в залежності від температури відпалу порошкової суміші $1,81Y_2O_3 \cdot 0,18La_2O_3 \cdot 0,01Yb_2O_3$. Штриховою лінією показані дані для $(Y_{0,94}La_{0,06})_2O_3$, взяті з посилання [62]

Залежність розміру кристалітів оксиду ітрію та оксиду ітербію від температури відпалу немонотонна (рис. 3.12). У діапазоні температур відпалу $1100-1200^\circ C$ розміри кристалітів $(Y,La,Yb)_2O_3$ та Yb_2O_3 незначно збільшуються, але при $1300^\circ C$ вони стають меншими, ніж у зразків, відпалених при нижчих температурах. Це зниження є більш вираженим для оксиду ітербію, тоді як у зразку, відпаленому при $1400^\circ C$, фаза Yb_2O_3 більше не виявляється. Розмір кристалітів $(Y,La,Yb)_2O_3$ знову зростає для зразку, відпаленого при $1400^\circ C$. Пригнічення росту кристалічних зерен зі збільшенням температури в межах $1200-1300^\circ C$ може свідчити про утворення проміжної фази, хоча РФА не виявляє додаткових фаз. Детальний аналіз фазових діаграм $Y_2O_3-La_2O_3-Yb_2O_3$ [64] та $Y_2O_3-La_2O_3$ [65,66] показує, що декілька фаз може утворюватися під час відпалу порошкової суміші $1,81Y_2O_3 \cdot 0,18La_2O_3 \cdot 0,01Yb_2O_3$. Відповідно до фазових діаграм, у діапазоні температур $1400-1500^\circ C$ тверді розчини $(Y_{1-x-y}La_xYb_y)_2O_3$ з кубічною та гексагональною структурами ніколи не співіснують в одному зразку, а

концентраційні області їх існування завжди розділені проміжними фазами перовскіту LaLnO_3 (де $\text{Ln}=\text{Y}$ або Yb). Ці фази перебувають у рівновазі з усіма фазами, які існують у системі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$. Отже, процес розчинення гексагонального оксиду лантану в кубічній решітці Y_2O_3 повинен супроводжуватися складними структурними змінами через проміжні фази, збагачені лантаном.

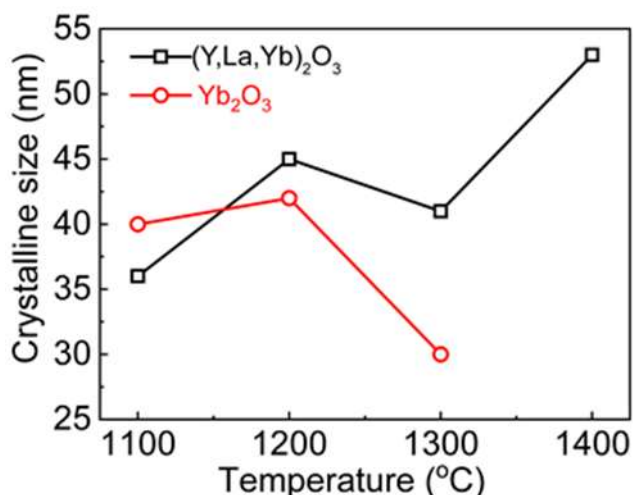


Рисунок 3.12 – Вплив температури відпалу порошкової суміші $1,81\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0,18\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0,01\text{Yb}_2\text{O}_3$ на розмір кристалітів фаз $(\text{Y},\text{La},\text{Yb})_2\text{O}_3$ та Yb_2O_3

Можна припустити, що в діапазоні температур $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ зростання кристалітів $(\text{Y},\text{La},\text{Yb})_2\text{O}_3$ пригнічується утворенням метастабільної фази, що містить лантан. Вона утворюється на поверхні порошку під час взаємодії оксиду лантану з Y_2O_3 та Yb_2O_3 , але не може бути зареєстрована методом РФА через її невелику кількість. При високій температурі відпалу 1400°C відбувається розкладання метастабільної проміжної фази, що містить лантан, що призводить до більш інтенсивного зростання кристалітів $(\text{Y},\text{La},\text{Yb})_2\text{O}_3$ та майже повного розчинення іонів лантану в ітрієвій підрешітці. Це підтверджується значним збільшенням параметра решітки твердих розчинів в інтервалі температур $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ (рис. 3.11).

На рис. 3.13. представлено зразок кераміки Y_2O_3 з високою концентрацією іонів La^{3+} . Фазові перетворення з переходом гексагонального

La_2O_3 в кубічний, що супроводжуються збільшенням питомого об'єму майже на 6%, на прикладі Y_2O_3 [66], а також наявність фаз $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, утворених при взаємодії La_2O_3 з H_2O і CO_2 з атмосферою через високу гігроскопічність оксиду лантану, призводять до розтріскування високолегованої кераміки $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{La}^{3+}$ при спіканні, як показано на рис. 3.13.



Рисунок 3.13– Зовнішній вигляд кераміки Y_2O_3 з високою концентрацією іонів La^{3+}

Кераміка $(\text{Y}_{0.86}\text{La}_{0.9}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$ була отримана реактивним вакуумним спіканням порошкової суміші при різних температурах. Спектри пропускання представлені на рис. 3.13а. Видно, що підвищення температури спікання з 1650 до 1750°C супроводжується поліпшенням оптичних характеристик (рис. 3.14). Кераміка $(\text{Y}_{0.86}\text{La}_{0.9}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$, отримана при 1750°C, характеризується оптичним пропусканням у видимому діапазоні довжин хвиль близько 60%. Лінії поглинання в діапазоні довжин хвиль 850-1050 нм пов'язані з $4f-4f$ переходами іонів Yb^{3+} . Слід зазначити, що значення пропускання спечених зразків нижче, ніж у кераміки $(\text{Y}_{0.94}\text{La}_{0.06})_2\text{O}_3$, отриманої у [63], при використанні $\text{La}(\text{OH})_3$ або $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ в якості прекурсорів. Це можна пояснити наявністю La_2O_3 разом із фазами $\text{La}(\text{OH})_3$ та $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ у вихідній порошковій суміші (табл. 3.2). Дрібні та хімічно активні частинки La_2O_3 , що утворюються при розкладанні $\text{La}(\text{OH})_3$ та $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ при відносно низьких температурах (350-730°C), активізують процеси перенесення маси та

ущільнення кераміки. У той же час використання однофазного La_2O_3 як добавки для спікання різко знижує прозорість спечених керамічних зразків [63].

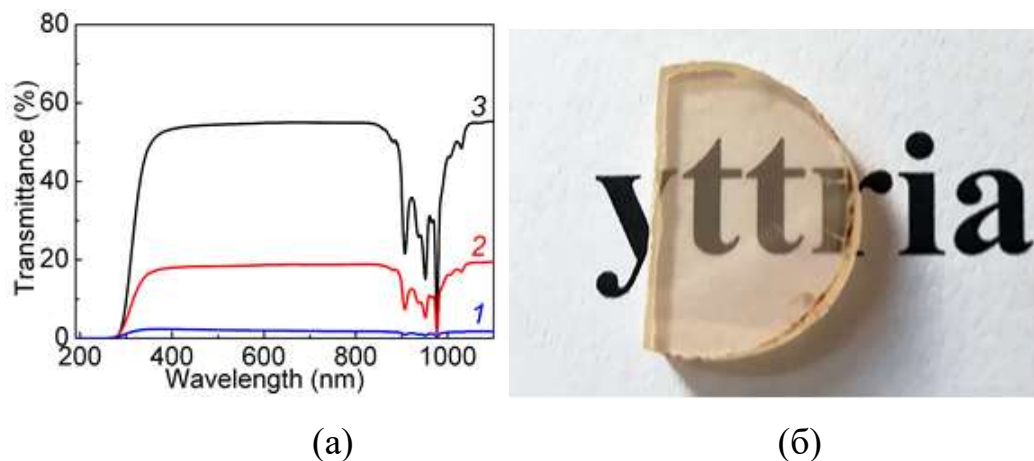
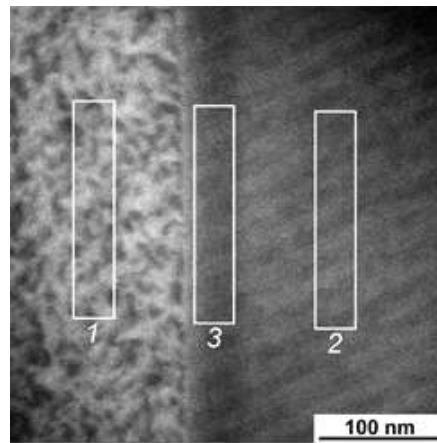
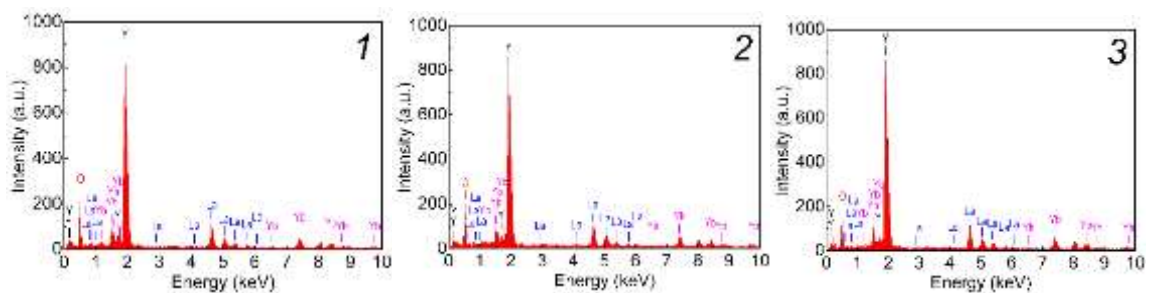


Рисунок 3.14 – Оптичні спектри пропускання кераміки $(\text{Y}_{0.86}\text{La}_{0.9}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$, отриманої протягом 10 годин при 1 – $T=1650$, 2 – 1700 та 3 – 1750°C (а), та фотографія кераміки $(\text{Y}_{0.86}\text{La}_{0.9}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$, отриманої при 1750°C (б)

Мікроструктура кераміки $(\text{Y}_{0.86}\text{La}_{0.9}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$, спеченої при 1750°C , показана на рис. 3.15. Видно, що вона характеризується однорідною мікроструктурою, а граніці зерен є рівномірними та чіткими. Наявність плям у лівій частині зображення STEM є артефактом, пов'язаним із процедурою підготовки зразків [67]. Травлення поверхні керамічного зразка іонами аргону може призвести до утворення слідів травлення або ямок дислокацій [67]. За результатами EDX аналізу, елементний склад кераміки в об'ємі зерна і на границі зерна однаковий. На границі зерна та в об'ємі зерен кераміки жодних домішкових фаз не виявлено.



(а)



(б)

(в)

(г)

Рисунок 3.15 – STEM-зображення (а) та спектри EDS кераміки $(Y_{0.86}La_{0.9}Yb_{0.05})_2O_3$, спеченої при $1750^{\circ}C$ протягом 10 годин (б-г): 1, 3 – об'єм зерна, 2 – границя зерна

3.3 Висновки до третього розділу

Проведено вибір вихідних порошків, що придатні для отримання кераміки $(Y_{0,9}La_{0,1})_2O_3:Yb^{3+}$ методом спікання у твердій фазі. Встановлено, що комерційні порошки Y_2O_3 утворюють тривимірні агломерати складної ієрархії розміром до 3-5 мікрон, та формуються з більш дрібних первинних частинок з розмірами 25-60 нм (тобто є нанористалічними).

На основі даних аналізу мікроструктури, гранулометричного складу та здатності до спікання порошкових сумішей, отриманих на основі різних комерційних порошків оксиду ітрію, було показано, що порошок Альфа-нано має найвищу активність до спікання.

Методом реакційного вакуумного спікання з використанням порошків Y_2O_3 з розміром частинок 25-50 нм синтезовано кераміку $(Y_{0,9}La_{0,1})_2:Yb^{3+}$, що

має оптичне пропускання біля 45 % на довжині хвилі 1030 нм. Кераміка характеризується відносною щільністю вище 99,5%, тонкою кристалічною структурою та середнім розміром зерен із діапазону 10-30 мкм.

Досліджено процеси фазоутворення в системі $Y_2O_3-La_2O_3-Yb_2O_3$ на різних стадіях синтезу прозорої кераміки. Показано, при температурі 1200-1300°C відбувається входження іонів лантану в кристалічну структуру Y_2O_3 і Yb_2O_3 , що супроводжується різким зростанням об'єму відповідних кристалічних комірок і затримкою росту кристалічних зерен відповідних фаз. В діапазоні 1300-1400°C спостерігається розчинення фази Yb_2O_3 в матриці Y_2O_3 . Повне розчинення La_2O_3 в матриці Y_2O_3 відбувається при температурах вище 1400°C.

Фазові перетворення з переходом гексагонального La_2O_3 в кубічний, що супроводжуються збільшенням питомого об'єму майже на 6%, на прикладі Y_2O_3 , а також наявність фаз $La(OH)_3$, $La_2O_2CO_3$, утворених при взаємодії La_2O_3 з H_2O і CO_2 з атмосферою через високу гігроскопічність оксиду лантану, призводять до розтріскування високолегованої кераміки $Y_2O_3:La^{3+}$ при спіканні.

РОЗДІЛ 4. ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ Y_2O_3

Полуторний оксид ітрію (Y_2O_3) розглядається як вельми перспективний конструкційний матеріал для створення вогнетривів, оболонок газорозрядних ламп із високої яскравістю, термічно-стійких вікон, та ін. Він володіє унікальною комбінацією фізико-хімічних властивостей (висока корозійна стійкість та термічна стабільність; оптична прозорість у діапазоні довжин хвиль 0,2-6,5 мкм; висока ізоморфна ємність для введення іонів, що люмінесціюють; низька енергія фононів; низьке концентраційне гасіння люмінесценції, та ін.), що робить його перспективним матеріалом для застосування в фотоніці, оптоелектроніці, лазерній техніці. В той же час, існують істотні обмеження при вирощуванні кристалів Y_2O_3 високої якості та великих розмірів через надзвичайно високу температуру плавлення сполуки ($\sim 2430^\circ C$) та фазовий перехід поблизу точки плавлення ($\sim 2280^\circ C$) [68]. Деякі методи, такі як витягування кристалів із «мікророзплаву» (μ -PD), метод теплообмінника (HEM) можуть бути використані для росту монокристалів оксиду ітрію. Однак, через структурний фазовий перехід кристали розтріскуються в процесі охолодження, тому розмір отриманих блоків є обмежений декількома міліметрами. Окрім того, ріст кристалів характеризується вкрай високими економічними витратами, що обумовлено використанням резистивного нагріву, коштовних тиглів та термічної ізоляції із Re. Керамічні технології отримання оксиду ітрію дозволяють усунути багато обмежень, що накладаються традиційними методами вирощування монокристалів на розробку матеріалів для твердотільних лазерів із високою потужністю. Типові температури спікання кераміки знаходяться значно нижчу за температуру плавлення ($\sim 0,7 \times T_{пл.}$), що дозволяє поліпшити технологічність процесу та знизити витрати на виготовлення оптичних елементів.

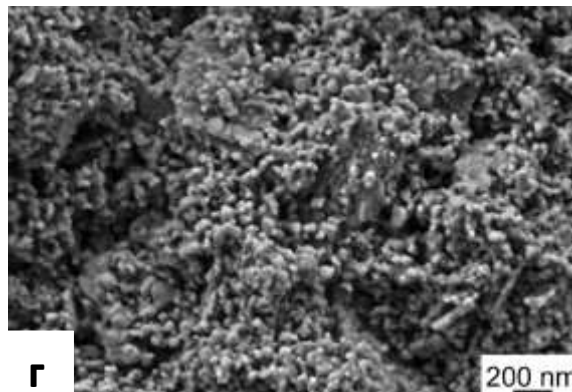
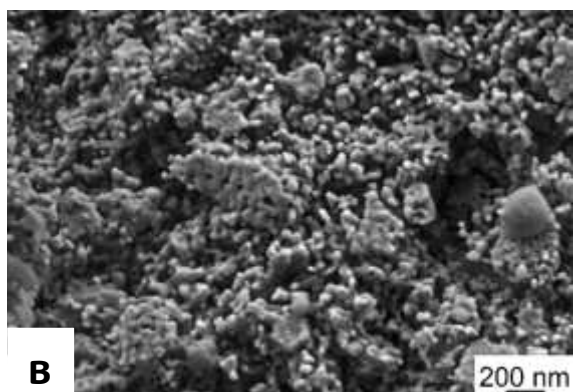
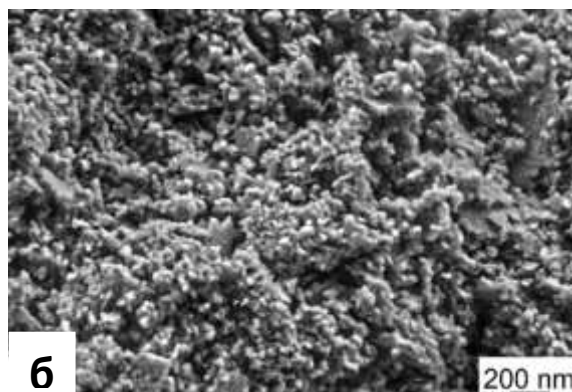
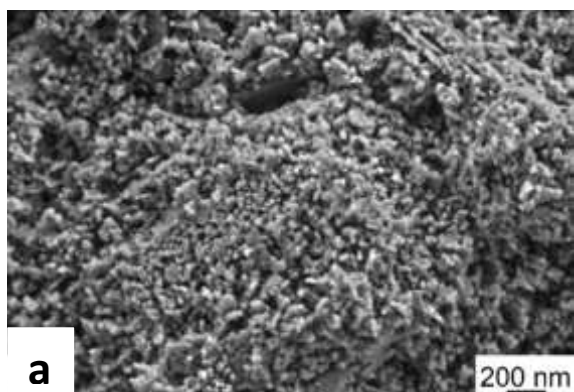
4.1 Дослідження еволюції мезоструктури порошкових компактів $Y_2O_3:Yb^{3+}$ залежно від умов попередньої термообробки

На даний момент в літературі повідомлялось про різні аспекти отримання прозорої кераміки Y_2O_3 , такі як вплив вихідних порошків [69, 70], режимів помелу порошкових сумішей [17, 18], типу та концентрації домішок, що сприяють ущільненню [59, 71, 72]. В той же час, вплив температури прожарювання компактів на вихідну мезоструктуру, процеси ущільнення та оптичні властивості прозорої кераміки оксиду ітрію не описано в сучасній літературі.

Взаємодія меж зерен з поверхнею пор визначає характер ущільнення у процесі спікання і є ключем для отримання безпористої кераміки [73, 74]. Відомо, що навіть незначні зміни мезоструктури вихідних компактів здатні суттєво змінити властивості кінцевої кераміки [75]. Розмір, форма і структура системи пор та меж зерен (мезоструктура) на фінальній стадії спікання значним чином залежить від початкового стану компакту, тобто визначається характеристиками та конфігурацією частинок у порошковому компакті [73, 76-79]. Мезоструктура порошкового компакту може бути змінена варіацією методу або параметрів компактування, або ж термічною обробкою компактів. Під впливом температури відбувається зміна розмірів частинок, їх перегрупування зі збільшенням щільності компакту, також можливе протікання фазових перетворень, що супроводжуються зміною питомої поверхні компактів. Метою даного підрозділу дисертаційної роботи є вивчення впливу попереднього термічного відпалу порошкових компактів на мікроструктуру та оптичні властивості прозорої кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$, отриманої методом реакційного спікання.

Розглянемо зміни морфології порошкових компактів $Y_2O_3:Yb^{3+}$, відпалених у діапазоні температур $T=600-1200^\circ C$ впродовж 4 годин (позначені далі як $600^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$, $1000^\circ C$, $1200^\circ C$). На рис. 4.1 наведено FESEM мікрознімки поверхні зламу порошкових компактів $Y_2O_3:Yb^{3+}$. Розмір частинок вихідних нанопорошків лежить в діапазоні від 25 до 60 нм. За даними

FESEM, суттєвих змін у мікроструктурі поверхні зразків $T=600-1000^{\circ}\text{C}$ (рис. 4.1a-e) не спостерігається. Середній розмір частинок, отриманий з підрахунку щонайменше 500 частинок, складає близько 40 нм. Подальше зростання температури відпалу компактів візуально призводить до зростання середнього розміру частинок d_{ave} . У той же час, кількісна оцінка ускладнена через малі значення середнього розміру вихідних порошків, досить високу дисперсію наночастинок за розмірами, а також деяку агломерацію.



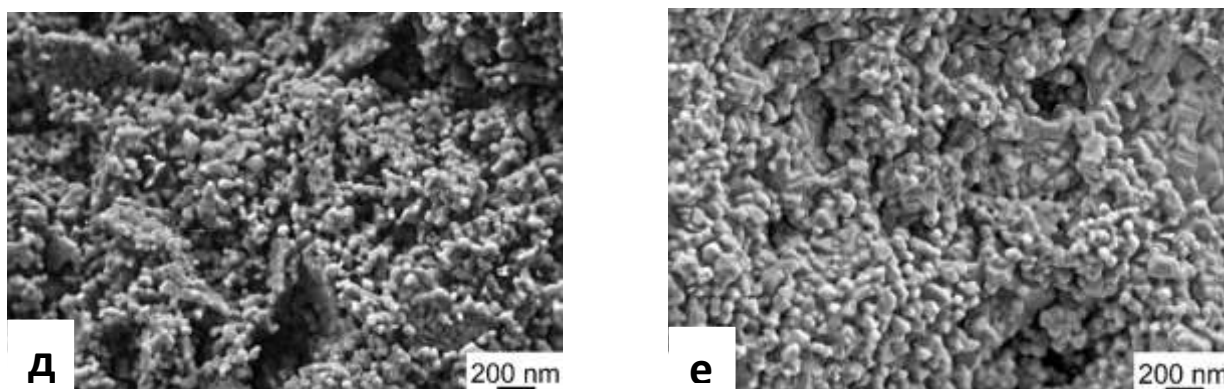


Рис. 4.1. Мезоструктура компактів $Y_2O_3:Yb^{3+}$, які відпалено за температури 600 (а), 700 (б), 800 (в), 900 (г), 1000 (д) та 1200°C (е).

Для більш детального дослідження еволюції мезоструктури, компакти $Y_2O_3:Yb^{3+}$ вивчалися методом ртутної порометрії, щоб визначити діаметр пор, використовуючи їх об'єм та площу питомої поверхні. Щільність вихідних компактів становила приблизно 45-50%. Як показано на рис. 4.2, криві розподілу розмірів пор компактів трохи змінюються при підвищенні температури. Зразки "600°C", "700°C" та "800°C" демонструють бімодальний розподіл розмірів пор, який стає менш вираженим для зразка «900°C» порівняно з більш низькими температурами відпалу. Розподіл пор в зразках "1000°C" та "1200°C" майже однорідний. Найбільш поширений діаметр пор відрізняється від середнього через небімодальний розподіл розмірів пор. Максимальний розмір пор компактів після холодного ізостатичного пресування та подальшого відпалу, визначений за допомогою ртутної порометрії, виявився меншим за 100 нм. Це означає, що після процесу пресування не утворюються субмікронні гетерогенності. З ростом температури відпалу компактів від $T=600^\circ\text{C}$ до $T=1200^\circ\text{C}$ площа питомої поверхні у порошкових компактах $Y_2O_3:Yb^{3+}$ майже лінійно зменшується з $23,8 \text{ м}^2/\text{г}$ до $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 4.3а). Середній діаметр пор майже однаковий для зразків «600°C», «700°C» та «800°C» (24-28 нм), але збільшується більш ніж в 2 рази для зразка «1200°C» (52 нм) (рис. 4.3б). Варто зазначити, що початковий розмір пор компакту «600°C» був взятий як вихідна точка, оскільки відпал при

цій температурі не супроводжується змінами поверхні та середнього діаметра пор.

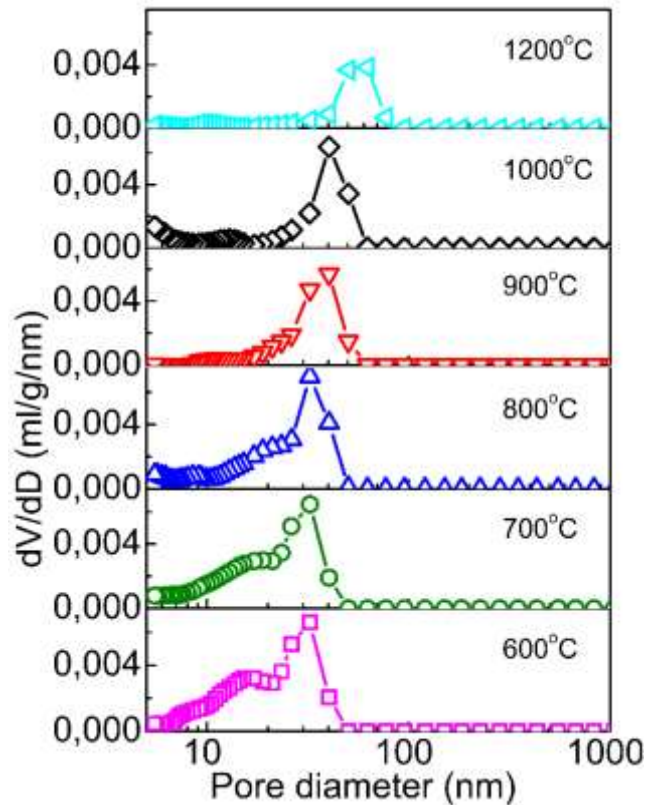
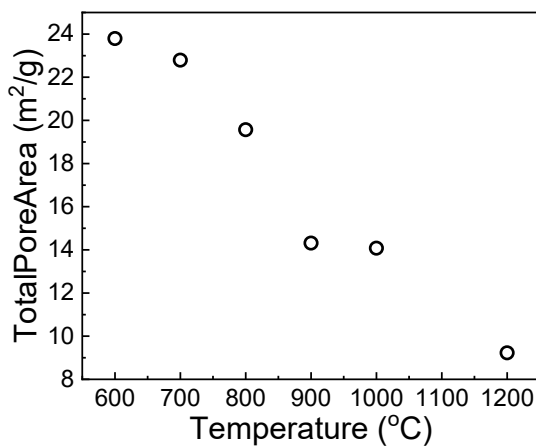
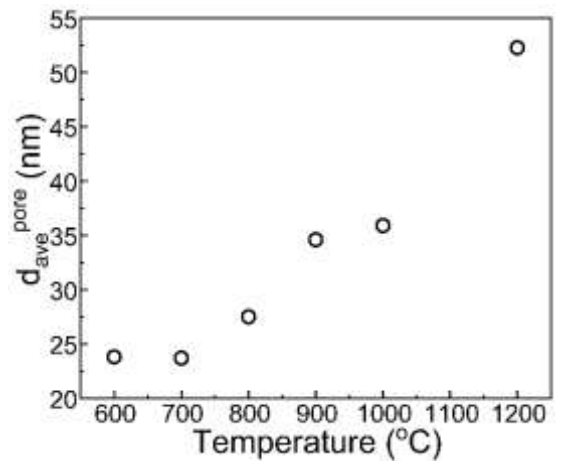


Рисунок 4.2 – Розподіл об'єму пор за діаметром пор компактів $Y_2O_3:Yb^{3+}$, відпалених при різних температурах



(a)



(b)

Рисунок 4.3 – Площа питомої поверхні (a) та абсолютні (b) значення середнього розміру пор у компактах $Y_2O_3:Yb^{3+}$ у залежності від температури відпалу

На рис. 4.4 показано криві ТГА-ДТГ зразків $Y_2O_3:Yb^{3+}$ без відпалу та тих, які відпалювалися за температур 600°C і 800°C. Загальна втрата ваги невідпалених зразків становить 3,6%. Широкий пік ДТГ при 85°C пов'язаний із видаленням поглиненої води, тоді як пік з максимумом при 315°C відноситься до розкладу органічної домішки (олеїнової кислоти), а також вивільнення CO_2 , поглинутого з атмосфери. Варто зазначити, що зразок відновлює 2,1% втрати ваги протягом 24 годин після проведення вимірювань ТГА-ДТГ. Цей факт підтверджує незворотне видалення залишкових органічних речовин.

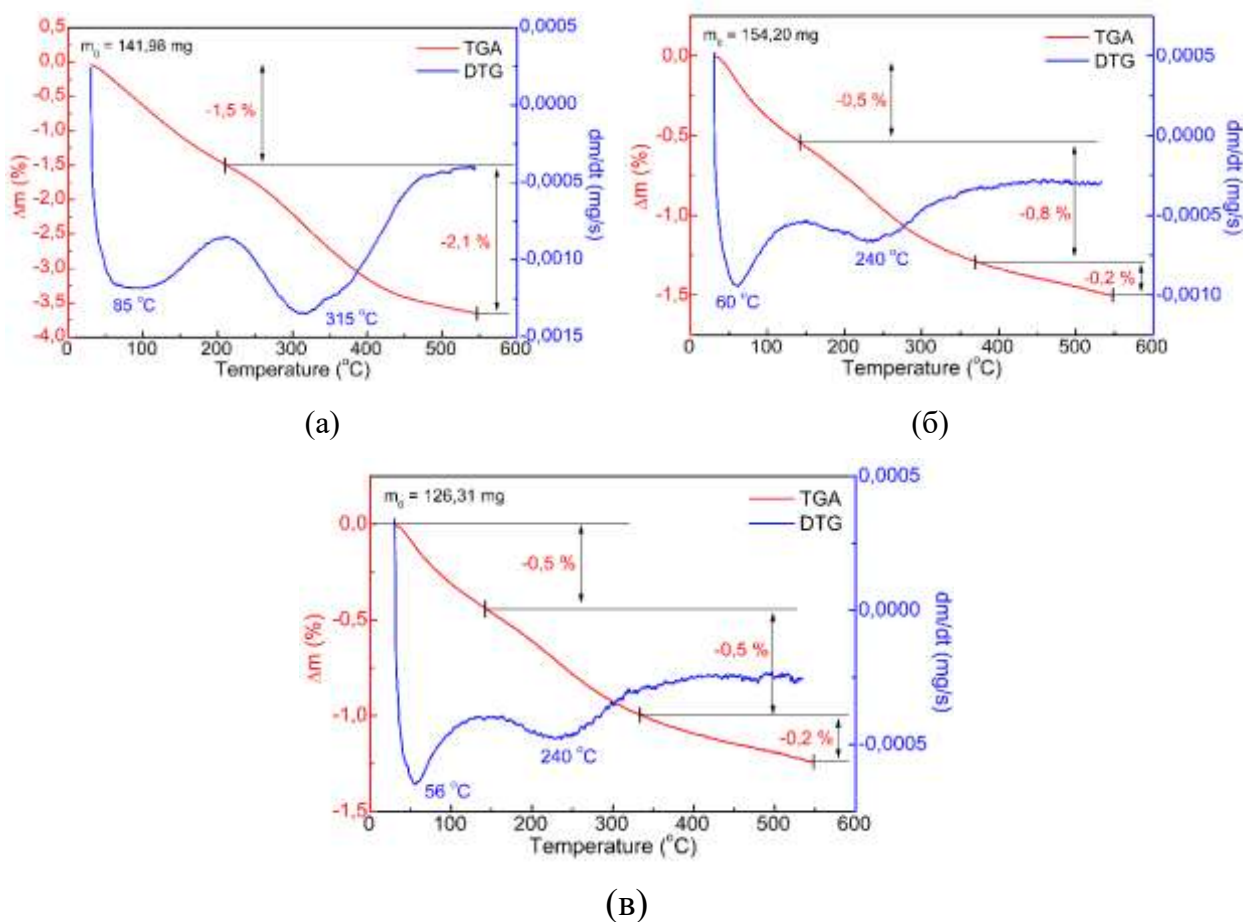


Рисунок 4.4 – Криві ТГА-ДТГ компактів $Y_2O_3:Yb^{3+}$ без відпалу (а) та компактів, відпалених за температур 600°C (б) та 800°C (в)

Зразки, відпалені за температур 600°C і 800°C, демонструють піки ДТГ близько 60°C та 240°C, які пов'язані з видаленням поглиненої води та CO₂, відповідно. Втрата ваги зменшується зі збільшенням температури відпалу і становить 1,2% для зразка «800°C». Повне відновлення початкової маси зразка було виявлено лише через кілька годин після вимірювань, що свідчить про відсутність забруднення органікою в відпалених зразках.

Методом вакуумного спікання (T=1800°C) отримано серію керамік Y₂O₃:Yb³⁺, що різняться умовами попередньої термообробки компактів (T=600-1000°C). Порошкові компакти «1200°C» не використовували для вакуумного спікання, беручи до уваги значні зміни морфології й мезоструктури, виявлені за результатами даних електронної мікроскопії та ртутної порометрії. Фотографії керамік після відпалу у повітряному середовищі при T=1400°C й полірування наведено на рис. 4.5. Усі зразки демонструють прийнятну оптичну якість – крізь кераміку можна добре розрізнити текст, розміщений під нею. Зразок «T=600°C» (рис. 8.5а) демонструє найменший рівень прозорості – спостерігається часткове розмиття тексту за керамікою.

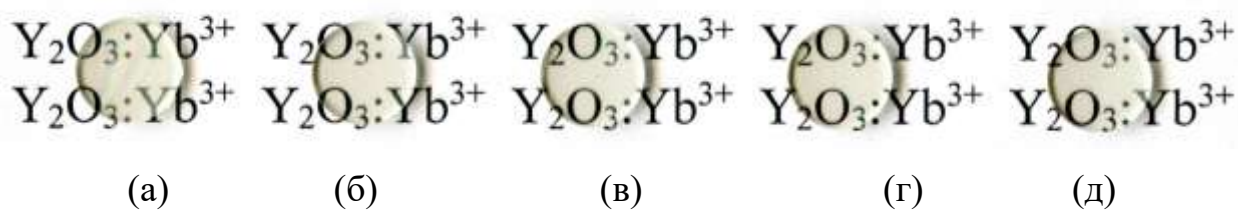


Рисунок 4.5 – Фотографії керамік Y₂O₃:Yb³⁺, виготовлених з використанням порошкових компактів, відпалених за температури 600 (а), 700 (б), 800 (в), 900 (г), та 1000°C (д). Товщина зразків складає 1,5 мм

Спектри лінійного оптичного пропускання керамік Y₂O₃:Yb³⁺ (рис. 4.6) містять лінії поглинання в області довжин хвиль 850-1050 нм, що відповідають 4f–4f переходам іонів Yb³⁺. Коефіцієнт оптичного пропускання керамік на довжині хвилі λ=1100 нм зростає при збільшенні температури попереднього

відпалу компактів з $T=600^{\circ}\text{C}$ (~52%) до $T=800^{\circ}\text{C}$ (~72%). Подальше підвищення температури відпалу компактів ($900-1000^{\circ}\text{C}$) супроводжується зменшенням значення лінійного оптичного пропускання керамік ~66%.

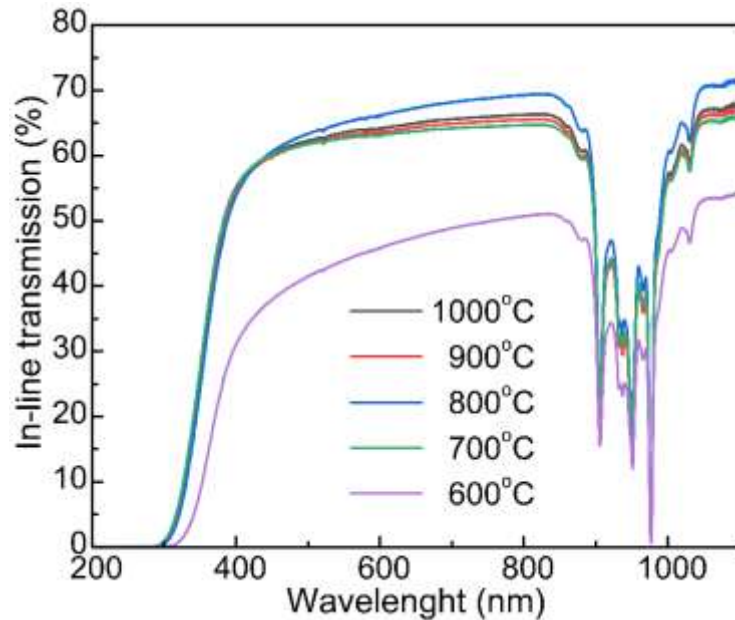
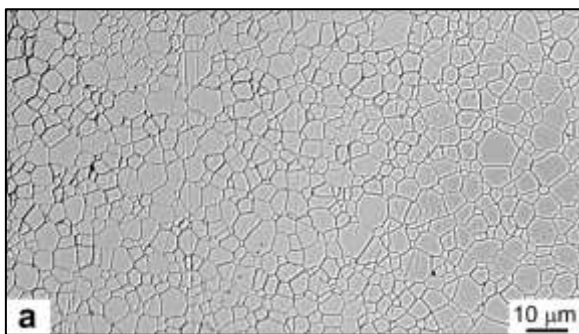
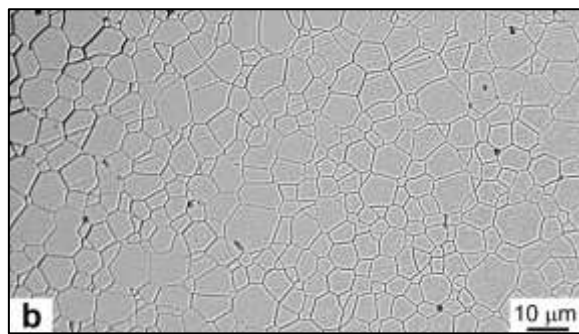


Рисунок 4.6 – Спектри оптичного пропускання керамік $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$, виготовлених з компактів, відпалених при різних температурах

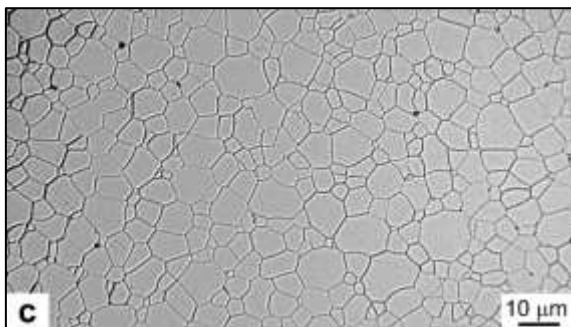
Для спостереження зеренної структури кераміки $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ були піддані термічному травленню ($T=1400^{\circ}\text{C}$ на повітрі) після етапу полірування. Кераміка, отримана з компактів, відпалених за різних температур, має середні розміри зерен в діапазоні від 4,0 до 7,4 мкм (рис. 4.7). Виходячи з результатів статистичної обробки мікробіляжень поверхні керамік $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ (рис. 4.8), значення середнього розміру зерен зростає від 4,6 до 7,4 мкм з підвищенням температури відпалу з 600°C до 800°C , а потім поступово зменшується до 4 мкм ($T=1000^{\circ}\text{C}$). Залишкові пори, які виступають в якості основних центрів розсіювання, спостерігалися для всіх зразків кераміки ($T=600-1000^{\circ}\text{C}$), що свідчить про те, що процеси ущільнення на останньому етапі спікання досі не завершені. Однак пори приєднані до зернових меж можливо повністю усунути шляхом подальшої адаптації спікання.



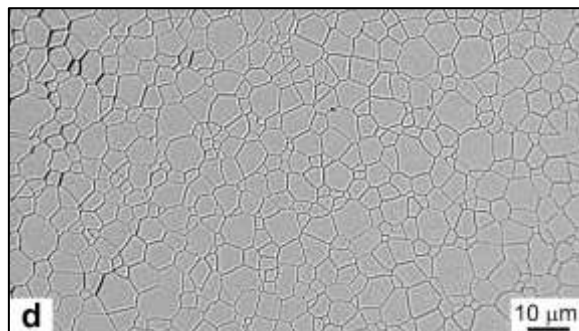
(а)



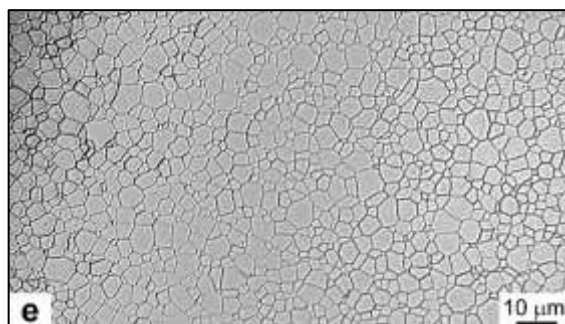
(б)



(в)



(г)



(д)

Рисунок 4.7 – Мікрображення поверхні керамік $Y_2O_3:Yb^{3+}$, виготовлених з компактів, відпалених за різних температур: 600°C (а), 700°C (б), 800°C (в), 900°C (г) та 1000°C (д)

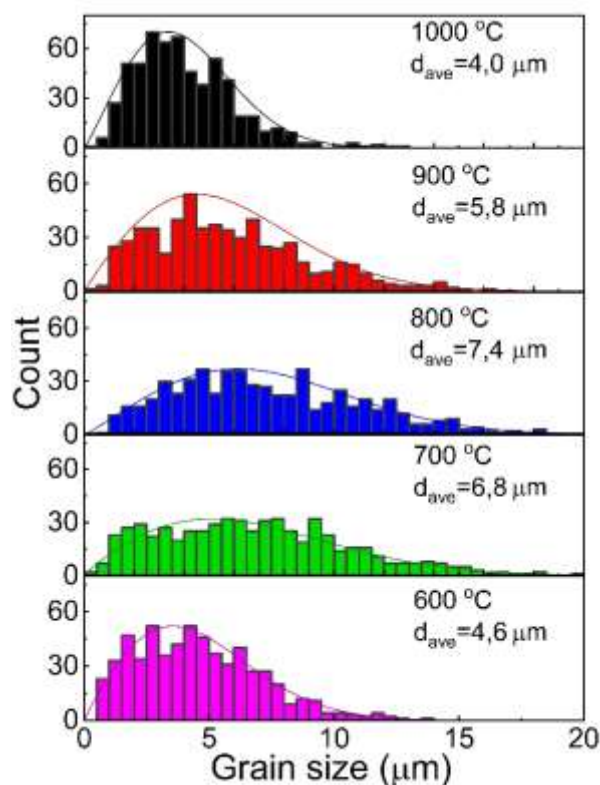


Рисунок 4.8 – Гістограми розподілу розмірів зерен прозорої кераміки $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$, виготовленої з компактів, відпалених за $T=600^\circ\text{C}$, 700°C , 800°C , 900°C та 1000°C

Загалом, рушійною силою спікання є зменшення енергії питомої поверхні. Спікання у вакуумі створює додаткову рушійну силу за рахунок зміни напружень на межі розділу пора/тверде тіло зі зменшенням тиску газу в об'ємі пор. Стадія відпалу порошкових компактів у повітряній атмосфері є невід'ємною складовою технології вакуумного спікання оксидних керамік. Це обумовлено необхідністю видалення органічних домішок після етапу помелу й формування порошку, а також підвищення міцності компактів на стискання [80]. Температури такого відпалу інколи сягають більше 1000°C , що впливає на їх мезоструктуру, тобто змінює геометрію поверхонь розділу всередині компакту. Необхідно мати на увазі, що саме стан поверхні після відпалу є вихідним для вакуумного спікання і значною мірою обумовлює характер подальшого ущільнення.

Аналіз результатів FESEM (рис. 4.1) та ртутної порометрії (рис. 4.2, 4.3) компактів дає розуміння, що з ростом температури відпалу відбуваються незначні зміни розмірів частинок у компактi, які супроводжуються значним зменшенням площі внутрішньої поверхні у три рази. При цьому середній розмір пор збільшується майже вдвічі з 24 до 52 нм. Співставлення даних щодо початкової мезоструктури компакту з мікроструктурою (рис. 4.7, 4.8) й оптичними властивостями (рис. 4.6) фінальної кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$ дозволяє вирізнити наступні стадії спікання: 1) утворення міжчасткових перешийків за рахунок поверхневої дифузії, що не супроводжується збільшенням пор (температура відпалу $\approx 600-800^\circ C$); 2) зближення центрів частинок внаслідок дії ущільнюючих механізмів спікання, формування пролонгованих порових каналів та перехід від початкового до проміжного етапу спікання (температури відпалу $\approx 800-1200^\circ C$). Слід зауважити, що в певному діапазоні температур відпалу неущільнюючі та ущільнюючі механізми можуть діяти одночасно. Поділення на стадії є досить умовним, але дозволяє якісно описати процеси, що відбуваються в процесі відпалу компактів та їх вплив на фінальну мікроструктуру й оптичні властивості кераміки. Розглянемо більш детально кожен етап окремо.

Компакти, віднесені до першої групи (відпалені при $T=600-800^\circ C$), мають наступні особливості. Початкова взаємодія частинок порошку у точкових контактах з розрощуванням контактної шийки обумовлена необхідністю зменшення поверхневої енергії системи. Масоперенос вздовж поверхні від широких вільних ділянок до вузьких зон контакту призводить до округлення форми пор і зменшення площі поверхні, що лімітується критичним розміром контактної шийки. Неущільнююча дія поверхневої дифузії унеможливорює зближення центрів частинок з подальшим зменшенням площі поверхні системи. Подальше спікання частинок стане можливим лише з початком роботи ущільнюючих механізмів масопереносу.

Через те, що на першому етапі відсутнє будь-яке ущільнення, зменшення площі поверхні не супроводжується зміною загального об'єму пор у системі. Оптимізується лише форма пор. Інтерпретація результатів ртутної порометрії для компактів на початковій стадії спікання ($T=600-800^{\circ}\text{C}$) має деякі особливості [81]. Геометрична модель, що використовується у ртутній порометрії для підрахунку розмірів пор, визначає діаметр пори як прямо пропорційний об'єму та обернено пропорційний площі поверхні. Тобто зменшення площі поверхні без супутнього зменшення об'єму пор призводить до хибного визначення збільшення розміру пор на первинній стадії спікання. Обмеження цієї похибки залежить від вихідної щільності порошкового компакту (координаційного числа частинок). В [81] розраховано, що для порошкових компактів щільністю 50%–62% похибкою є початкове збільшення значення діаметру пор у 1,22–1,28 разів. Типовим представником такої системи є компакти, відпалені за температури 600°C . Їх вакуумне спікання призводить до отримання прозорої кераміки $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ з лінійним оптичним пропусканням лише $\sim 50\%$ (рис. 4.6).

Зазвичай вважається, що залишковий вуглець у компактах після спікання та окислювального відпалу кераміки може утворювати пори, що містять вуглець [81]. Однак, ТГА-ДТГ аналіз показує, що відпал призводить до повного видалення органічних домішок. Зворотна втрата маси зразка « 600°C » викликана лише поглинанням летючих домішок з атмосфери (рис. 4.4). Іншим поясненням помірної прозорості ітрієвої кераміки, виготовленої з використанням компактів, відпалених за відносно низьких температур, є утворення великої кількості дефектів (вакансії, дислокації, дефектів упаковки тощо) у суміші порошоків після помелу у шаровому млині [81]. Ці дефекти можуть зберегтися в порошкових YAG, відпалених протягом 4 годин при температурі 600°C [81] (як і в нашому випадку). Це означає, що під час вакуумного спікання частина вільної енергії системи порошку буде споживатися на залікування дефектів, а не на ущільнення, що призводить до

зниження прозорості кінцевої кераміки. Крім того, видалення органічних домішок збільшить пористість[82] або питому площу поверхні пор[81], що не спостерігалось в нашому експерименті, оскільки ртутна порометрія не виявляє пори менше 5 нм. Це також може ускладнювати процеси формування безпористої кераміки. Збільшення температури відпалу до 700°C не змінює розмір пор в компактах (рис. 4.3б), але кераміка характеризується значно кращим оптичним пропусканням приблизно 66% (рис. 4.6). Це, ймовірно, пов'язано з більш повним залікуванням дефектів, які утворилися під час помелу. Компакти, відпалені при $T=800^{\circ}\text{C}$, характеризуються оптимальною мезоструктурою з точки зору подальшого ущільнення на останньому етапі спікання. Пропускання кераміки, отриманої з цих компактів, досягає $\sim 72\%$. Температура відпалу компактів $T=800^{\circ}\text{C}$ відповідає найвищій температурі відпалу на початковому етапі спікання, при якій збільшення розміру пор не перевищує 1,22 від вихідного значення (рис. 4.3б).

Перехід до ущільнюючих механізмів спікання починається в діапазоні температур $T=900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ (друга група), за яких розміром пор в компактах знаходиться у межах 35–52 нм. На цьому етапі збільшення розміру пор у порівнянні з вихідним значенням перевищує 30%. Залежність середнього розміру пор від температури відпалу компактів $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ показує, що початок укрупнення пор відбувається за температур відпалу $T=900^{\circ}\text{C}$ і вище (рис. 4.3б). На цьому етапі механізми ущільнюючого спікання вже переважають. Перший – це перегрупування частинок зі зміною орієнтації та наближенням до центри частинок. Кераміка, отримана з компактів, відпалених в діапазоні температур 900–1000°C, має оптичну прозорість 66-68% (рис. 4.6). Це свідчить про те, що збільшення температури відпалу з 800°C до 900–1000°C призводить до зниження оптичної якості кераміки (рис. 4.6). Цей ефект можна пояснити таким чином. Напруги, спричинені локальними неоднорідностями упаковки, створюють розтягуючий ефект на точкових контактах, що може перевищити капілярні сили та призвести до руйнування контактів. Зростання

вже сформованих з'єднань зупиняється, і вони починають руйнуватися. Якщо кількість розірваних контактів перевищує кількість новоутворених, то відбувається формування великих відкритих порожнеч. Цей момент свідчить про утворення розгалуженої мережі з'єднаних порових каналів на проміжному етапі спікання, які проникають усередину компакту [73, 74]. Ущільнення компакту під час відпалу зменшує енергію системи порошку перед вакуумним спіканням та зберігає залишкову пористість у кінцевій оптичній кераміці [82]. Таким чином, відпал компактів слід проводити при максимально можливих температурах, при яких немає укрупнення пор та немає процесів спікання з наближенням частинок. Іншими словами, збільшення середнього розміру пор під час відпалу не повинно перевищувати 1,22-1,28 початкового значення, згідно з результатами ртутної порометрії.

Досліджено вплив температури відпалу в діапазоні температур $T=600-1200^{\circ}\text{C}$ на мезоструктуру порошкових компактів $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ та властивості отриманих з них керамік. Показано, що попередній відпал компактів доцільно проводити при максимально можливих температурах, за яких не відбувається спікання зі зближенням центрів частинок, а збільшення розміру пор не перевищує у 1,28 разів за результатами ртутної порометрії. Компакти, що відпалено $T=800^{\circ}\text{C}$, характеризуються оптимальною мезоструктурою з точки зору ефективності ущільнення при подальшому вакуумному спіканні. Кераміка $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$, що виготовлена з компактів, попередньо відпалених при 800°C , демонструє найвищу оптичну якість, лінійне оптичне пропускання складає 72% на довжині хвилі $\lambda=1100$ нм. Підвищення температури відпалу до 900 та 1000°C призводить до ущільнення компактів під час відпалу та до зниження вільної енергії порошкової системи перед наступним етапом вакуумного спікання, що сприяє збереженню залишкової пористості у фінальній кераміці та знижує її оптичне пропускання.

4.2 Оптимізація режимів синтезу кераміки $(Y_{0.93}Yb_{0.05}La_{0.005}Zr_{0.015})_2O_3$

Відомо, що процес спікання супроводжується зменшенням поверхневої енергії системи за рахунок зниження площі вільної поверхні зерна (видалення пір), а також укрупнення зерен (рекристалізації), що супроводжується зменшенням кривизни границь [33]. Рекристалізація відноситься до «неущільнюючих» механізмів спікання, та супроводжується активним ростом зерен за рахунок поглинання великими зернами менших, що часто веде до захоплення пор в об'ємі зерна. Для забезпечення переважання «ущільнюючих» дифузійних процесів над процесами рекристалізації в ході вакуумного спікання необхідно визначити оптимальні температурно-часові режими спікання.

Помел порошоків сумішей $1,86Y_2O_3 \cdot 0,01La_2O_3 \cdot 0,1Yb_2O_3 \cdot 0,03Zr_2O_3$ дозволяє практично повністю позбутися мікронних агрегатів і змістити середній розмір частинок суміші в субмікронний діапазон (рис. 4.9). Мелені порошки характеризуються тонкою структурою, а середній розмір агрегатів становить 300-450 нм, що свідчить про високу однорідність порошку після помелу. Агрегатів та агломератів, що досягають в розмірі більше одного мікрона, зафіксовано не було.

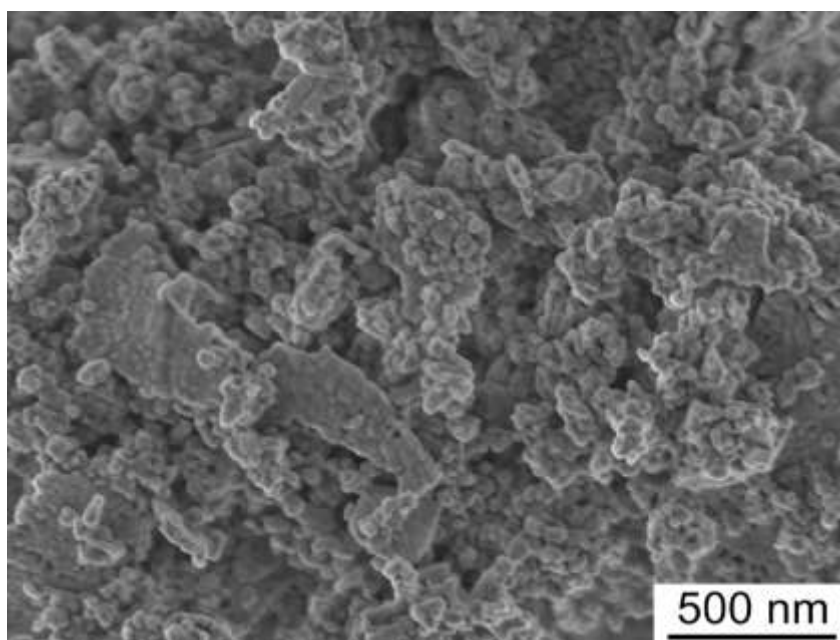


Рисунок 4.9 – СЕМ-зображення порошкової суміші

$1,86Y_2O_3 \cdot 0,01La_2O_3 \cdot 0,1Yb_2O_3 \cdot 0,03Zr_2O_3$ після помелу протягом 15 годин

На рис. 4.10 представлені фотографії полірованих зразків прозорої кераміки $(Y_{0.93}Yb_{0.05}La_{0.005}Zr_{0.015})_2O_3 \cdot 2O_3$ (далі $Y_2O_3:Yb^{3+}$), отриманої методом вакуумного спікання в діапазоні температур $T=1750-1825^\circ C$. Видно, що зразки характеризуються різним ступенем прозорості. Оптичне пропускання істотно зростає при збільшенні температури від 1750 до 1800-1825 $^\circ C$.

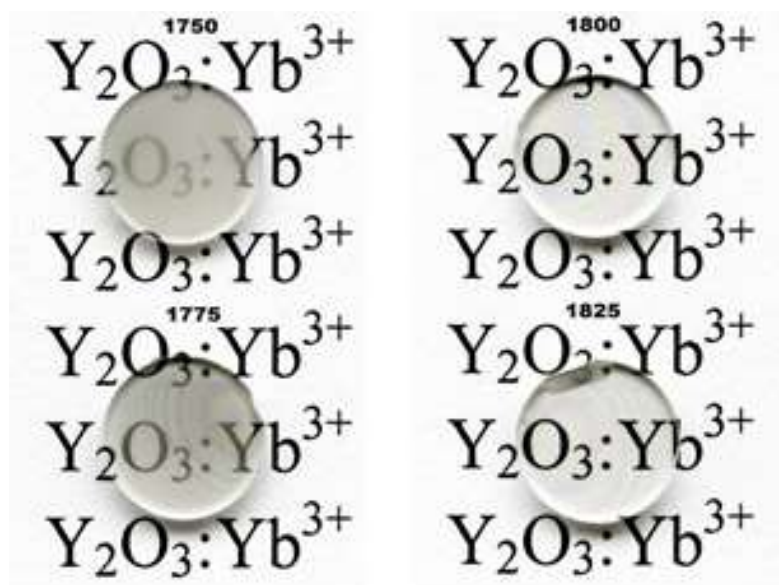


Рисунок 4.10 –Зображення оптичних керамік $Y_2O_3:Yb^{3+}$, виготовлених методом вакуумного спікання за різних температурних умов

На рис. 4.11 представлені СЕМ мікрофотографії поверхні керамік $Y_2O_3:Yb^{3+}$ після термічного травлення. Як видно з рис. 4.11а, кераміка, отримана при 1750 $^\circ C$, характеризується значною кількістю залишкових пор, огранка зерен нечітка. Можна стверджувати, що процеси спікання не завершені, структура кераміки не до кінця сформована, що проявляється в невисоких значеннях щільності й оптичного пропускання. Спікання при $T=1775^\circ C$ практично не впливає на мікроструктуру кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$ (рис. 4.11б). Залишкові пори присутні, як і раніше, але зерна набувають більш чітку огранку. Можна відзначити викривлену форму границь зерен, що вказує на незавершеність процесів ущільнення.

Підвищення температури спікання до $T=1800^{\circ}\text{C}$ призводить до інтенсифікації дифузійних процесів масопереносу. Якісна зміна мікроструктури керамік $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ проявляється в отриманні однорідної зереної структури, збільшенні середнього розміру зерна і відсутності пір (рис. 4.8в). Після спікання при $T=1800^{\circ}\text{C}$ в кераміках спостерігаються переважно пласкі межі зерен. Дана тенденція зберігається в кераміках $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$, отриманих вакуумним спіканням при $T=1825^{\circ}\text{C}$ (рис. 4.11в, г).

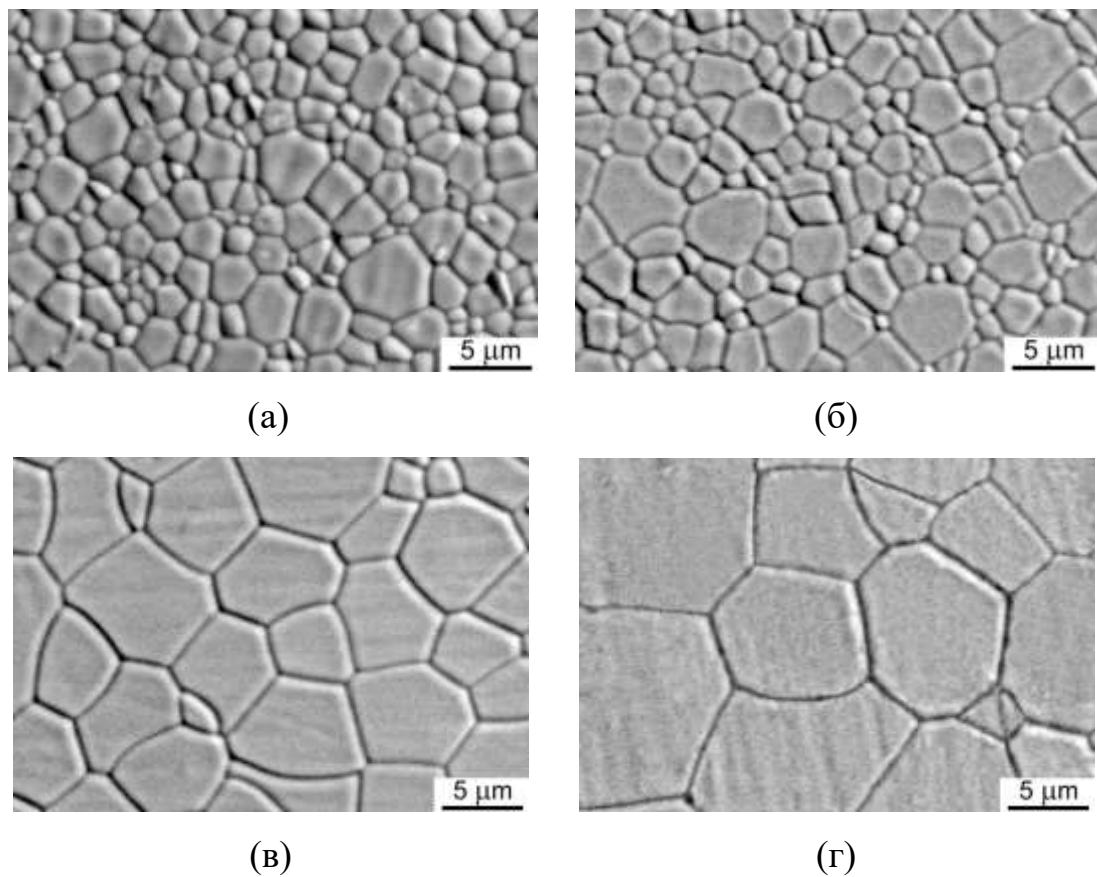


Рисунок 4.11 – СЕМ зображення поверхні керамік $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$, виготовлених з використанням порошоків оксиду ітрію Альфа-нано за методом вакуумного твердофазного спікання при $T=1750^{\circ}\text{C}$ (а), $T=1775^{\circ}\text{C}$ (б), $T=1800^{\circ}\text{C}$ (в) та $T=1825^{\circ}\text{C}$ (г)

Щоб виявити можливі неоднорідності хімічного складу, спечену кераміку оксиду ітрію досліджували за допомогою методів STEM та EDS, що забезпечують роздільну здатність у кілька нанометрів, в залежності від локальної товщини зразка. Було отримано картування за елементами областей,

що містять межі зерен. STEM-зображення та елементне картування складових елементів кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$, спеченої при 1800 °C, показано на рис. 4.12. Можна побачити, що кераміка характеризується однорідною мікроструктурою, а границі зерен є однорідними і прозорими, без будь-яких вторинних або склоподібних фаз. Згідно з результатами EDS-аналізу, елементний склад кераміки всередині зерен і на межах зерен ідентичний в межах похибки методу. Сегрегації легуючих домішок Yb^{3+} , La^{3+} та Zr^{4+} уздовж меж зерен виявлено не було, що вказує на високу структурну та композиційну однорідність кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$ на мікро- та нанорівнях (рис.4.12).

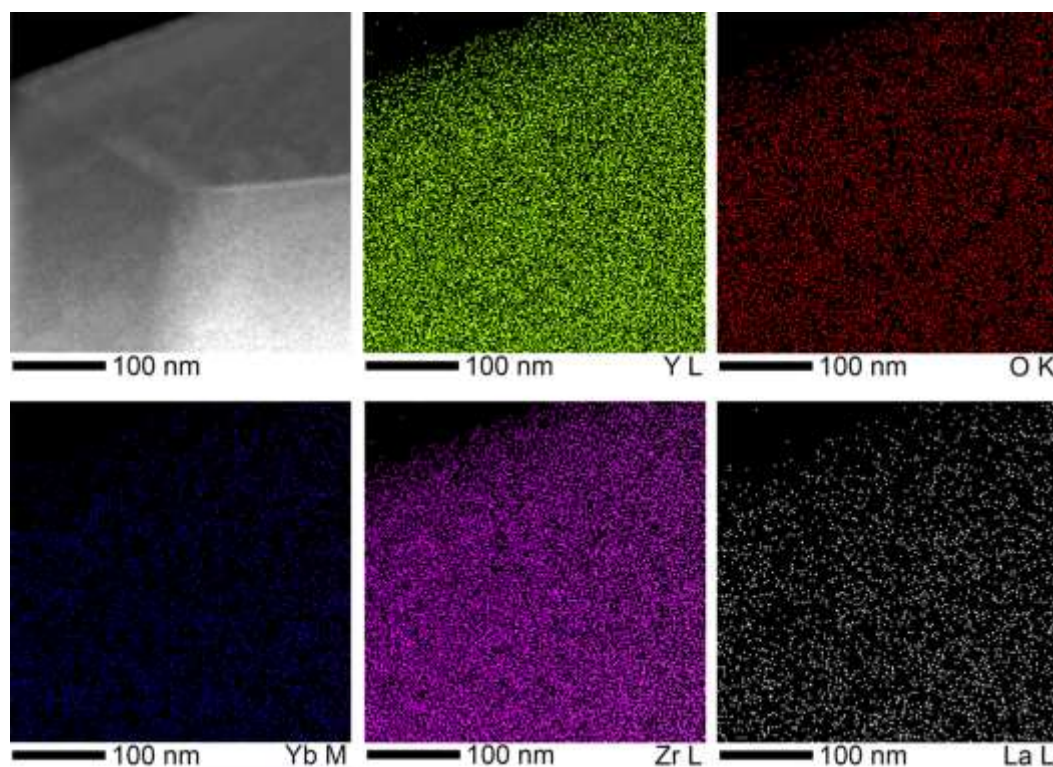


Рисунок 4.12 – STEM-зображення та елементне картування кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$, спеченої при 1800 °C протягом 10 годин.

Гістограми розподілу зерен за розмірами в кераміці $Y_2O_3:Yb^{3+}$ наведено на рис. 4.13. Кераміки, синтезовані при температурах нижче 1800°C, характеризуються вузьким одномодальним розподілом зерен за розміром. Температурам спікання $T=1750^\circ C$ і $T=1775^\circ C$ відповідає середній розмір зерна

2,79 та 2,88 мкм, відповідно (рис. 4.13а,б). У діапазоні температур спікання 1800-1825°C дисперсія розподілу зерен за розмірами значно збільшується, а середній розмір зерна становить 8 та 11 мкм, відповідно (рис. 4.13в,г). Подібна різка зміна розподілу зерен кераміки за розмірами з підвищенням температури спікання може бути пов'язана з різною залежністю рухливості границь зерен від температури [83].

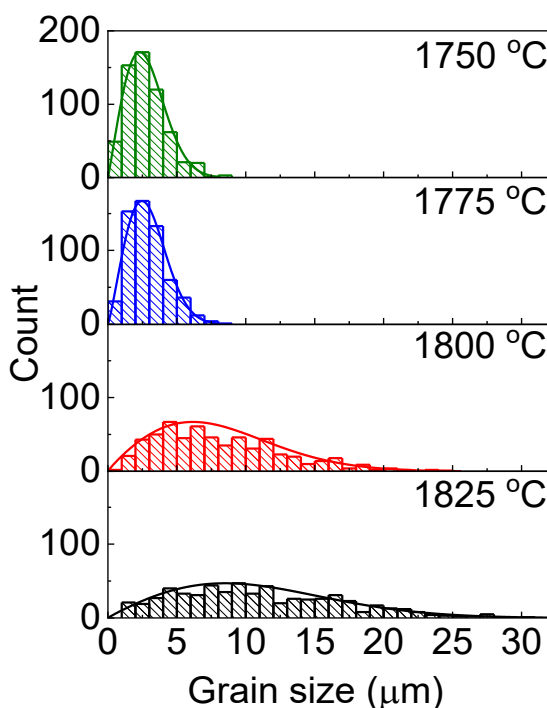


Рисунок 4.13 – Гістограми розподілу зерен за розмірами для керамік $Y_2O_3:Yb^{3+}$, які синтезовано при різних температурах

З рис. 4.14 видно, що діапазон прозорості керамік $Y_2O_3:Yb^{3+}$, синтезованих при різних температурах спікання, становить 0,3-8,0 мкм. В спектрах пропускання спостерігалися лінії поглинання в області 850-1050 нм, що відповідають внутрішньо-конфігураційним f-f переходам іонів Yb^{3+} . Смуги поглинання, що відповідають переходам іонів Yb^{2+} , виявлені не були. Оптичне пропускання керамік $Y_2O_3:Yb^{3+}$ збільшується зі зростанням температури спікання від 1750°C до 1800°C, а при подальшому збільшенні температури спікання дещо знижується. Кераміки, синтезовані при $T=1800^\circ C$,

характеризуються найвищою оптичною однорідністю, оптичне пропускання становить 63% при 400 нм, 79% при 1050 нм, а максимум 83% спостерігається на довжині хвилі 5000 нм. Дані по оптичному пропусканню прекрасно узгоджуються з результатами дослідження мікроструктури керамік (рис. 4.11). Таким чином, оптимальною температурою для отримання безпористої кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$ є $T=1800^\circ C$.

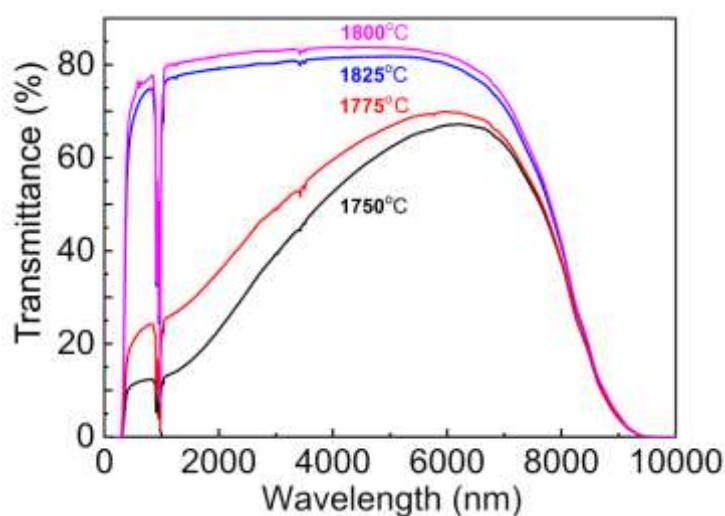


Рисунок 4.14 – Спектри оптичного пропускання керамік $Y_2O_3:Yb^{3+}$ товщиною 1,5 мм, виготовлених методом вакуумного спікання за різних температурних умов

Немонотонну зміну середнього розміру зерна кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$ з температурою спікання (рис. 4.11) можна описати в рамках теорії зернограничних комплексів [84] Термін «комплексон» використовується для позначення груп меж зерен, які є термодинамічно стабільними фазами, що мають різну структуру та хімічний склад, що відрізняються від таких для об'ємних фаз [85]. Кераміка, отримана при температурах $1750^\circ C$ і $1775^\circ C$, має майже однаковий середній розмір зерен близько 3 мкм. Подальше підвищення температури спікання від 1800 до $1825^\circ C$ призводить до збільшення розміру зерна до 8 і 11 мкм відповідно (рис. 4.11). Згідно [84], така ступінчаста поведінка відповідає комплексному переходу першого роду, який супроводжується різким збільшенням зернограничної рухливості. Подібний

перехід нещодавно спостерігався для кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ при значно нижчих температурах 1450–1490 °C [86] (див. рис. 4.15). Схоже, що підвищення температури спікання змінює структуру та хімічний склад меж зерен, що зменшує середню енергію меж зерен і збільшує рухливість меж зерен кераміки з оксиду ітрію, легованої Zr^{4+} . Таким чином, можна припустити, що для кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$ порівняно з керамікою $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ температурний зсув комплексного переходу в область вищих температур зумовлений легуванням Zr^{4+} . Однак у роботі [86] було зазначено, що не існує систематичної кореляції між концентрацією допанту Yb/Er і температурою комплексного переходу, хоча зразки Y_2O_3 , леговані різними концентраціями іонів Yb/Er, демонструють подібні стрибки розміру зерен у цьому діапазоні температур спікання.

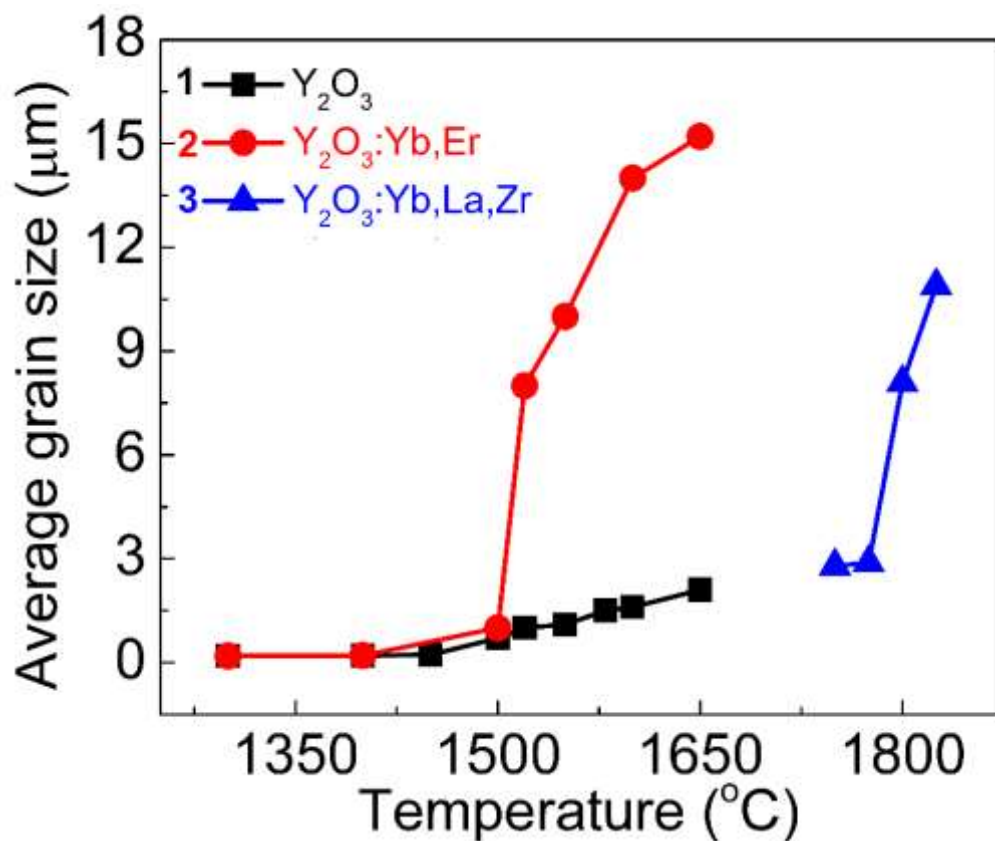


Рисунок 4.15 – Середній розмір зерен кераміки Y_2O_3 1,2 [87] та 3 данна робота, в залежності від температури спікання

4.3 Особливості впливу легуючих домішок кераміки Y_2O_3

Виготовлення кераміки Y_2O_3 з використанням комплексної домішки $La_2O_3+ZrO_2$ описано в чисельних роботах[51, 87-91]. Однак, більшість авторів використовують високі концентрації домішок, що сприяють спіканню (6–13 ат.%). Такий вміст домішок може призводити до утворення центрів забарвлення, порушення стехіометрії та формування вторинних фаз, сегрегації домішок уздовж границь зерен, що обмежує оптичну якість кераміки та її функціональні характеристики. Тому останнім часом основною тенденцією розвитку технології консолідації оптичної кераміки на основі тугоплавких оксидів стає прагнення до зменшення концентрації застосовуваних домішок. Зокрема, повідомлялося про синтез прозорої кераміки Y_2O_3 з домішками $ZrO_2+La_2O_3$ із загальною концентрацією 2 мол.% [92].

Даний підрозділ присвячено дослідженню механізму інкорпорування домішок Zr^{4+} та La^{3+} у кристалічну структуру Y_2O_3 , впливу домішок на мікроструктуру й оптичні властивості кераміки оксиду ітрію, а також визначенню їх оптимальної концентрації для одержання ІЧ-прозорої кераміки з мінімальними оптичними втратами. Методом вакуумного спікання при $1800^\circ C$ було синтезовано кераміки з концентрацією іонів Zr^{4+} 0, 1, 1,5 та 2,5 ат.%. Концентрація іонів La^{3+} була постійною та становила 0,5 ат. %. Фото отриманих зразків після полірування представлено на рис. 4.16.

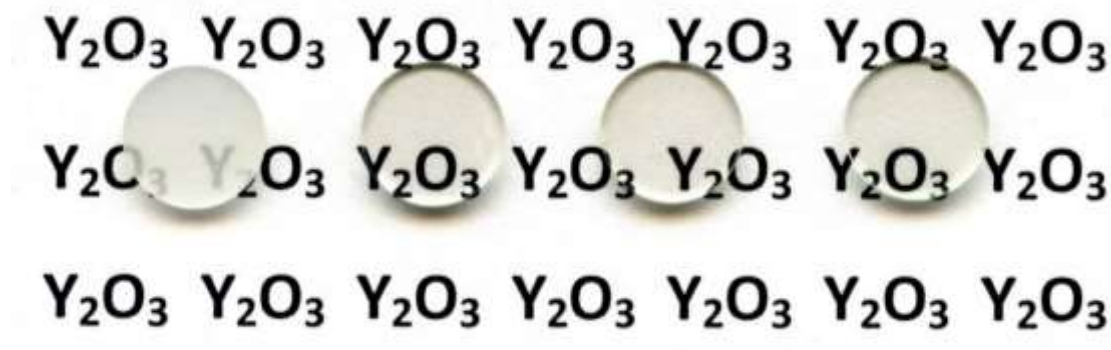


Рисунок 4.16 – Фото зразків кераміки $Y_2O_3:La^{3+},Zr^{4+}$, легованою різною концентрацією іонів Zr^{4+} (зліва направо): 0; 1; 1,5 та 2,5 ат.%. Концентрація іонів La^{3+} є постійною і складає 0,5 ат. %

На рис. 4.17 наведено дані РФА кераміки Y_2O_3 , легованою різною концентрацією іонів Zr^{4+} . Зі збільшенням вмісту Zr^{4+} параметр решітки оксиду ітрію монотонно зменшується від $a=10,6035 \text{ \AA}$ до $a=10,5989 \text{ \AA}$ у відповідності до правила Vegarda. Це вказує на формування твердих розчинів заміщення у досліджуваному діапазоні концентрації. Жодних вторинних фаз виявлено не було.

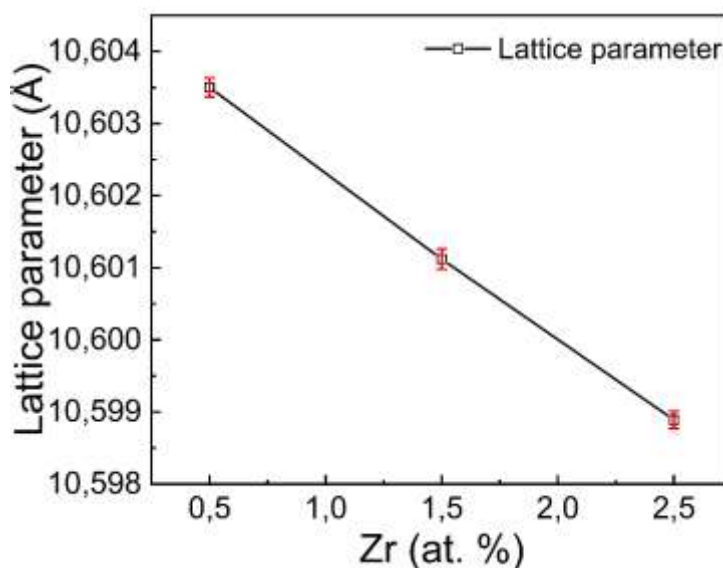


Рисунок 4.17 – Параметр решітки кераміки $Y_2O_3:La^{3+},Zr^{4+}$ в залежності від концентрації іонів Zr^{4+} . Концентрація іонів La^{3+} є постійною і складає 0,5 ат. %

Розглянемо механізм входження іонів допантів в матрицю оксиду ітрію. Кристалічна структура Y_2O_3 характеризується наявністю двох кристалографічних позицій катіона Y^{3+} з симетрією $24d$ і $8b$ (в позначеннях Вайкоффа [93]). Більша за об'ємом позиція $8b$ є центросиметричною, а позиція $24d$ характеризується меншим об'ємом та відсутністю центру симетрії.

Введення ізовалентних іонів лантану в Y_2O_3 супроводжується формуванням точкових дефектів заміщення La_Y (рис. 4.18).

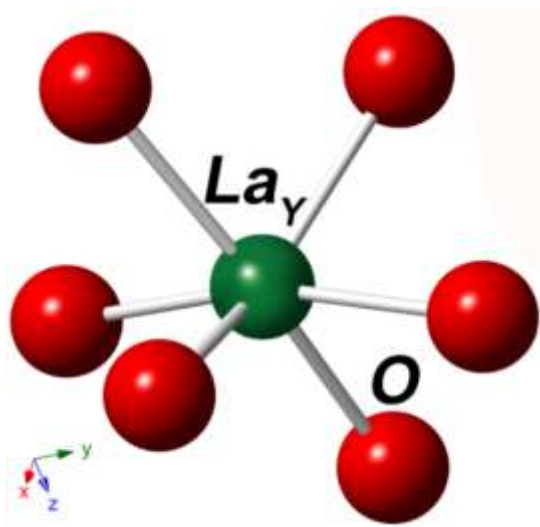


Рисунок 4.18 – Дефект заміщення La_Y в кристалічній структурі Y_2O_3

Введення іонів цирконію Zr^{4+} вимагає компенсації надлишкового заряду, яка відбувається згідно з такими механізмами 4.1, 4.2 [94] (рис. 4.19). Найбільш енергетично-вигідним є входження іонів Zr^{4+} у 24d нецентросиметричну позицію ітрію Y^{3+} відповідно до рівняння (4.1), де в якості компенсатора надлишкового заряду виступає міжвузельний іон кисню [94]. Такий дефект має більший питомий об'єм у порівнянні із регулярною позицією іону ітрію, тобто його формування повинно супроводжуватися збільшенням об'єму елементарної комірки Y_2O_3 . Інший механізм зарядокompенсації передбачає утворення вакансії ітрію (4.2), а різниця в енергії формування дефектів за механізмами (4.1) і (4.2) складає менше 1 еВ. Формування такого дефекту супроводжується зменшенням питомого об'єму дефекту. З урахуванням даних РФА щодо зменшення параметра решітки кераміки оксиду ітрію при введенні чотиривалентних іонів цирконію (рис. 4.17) можна зробити висновок, що формування твердих розчинів заміщення відбувається згідно механізму 4.2.

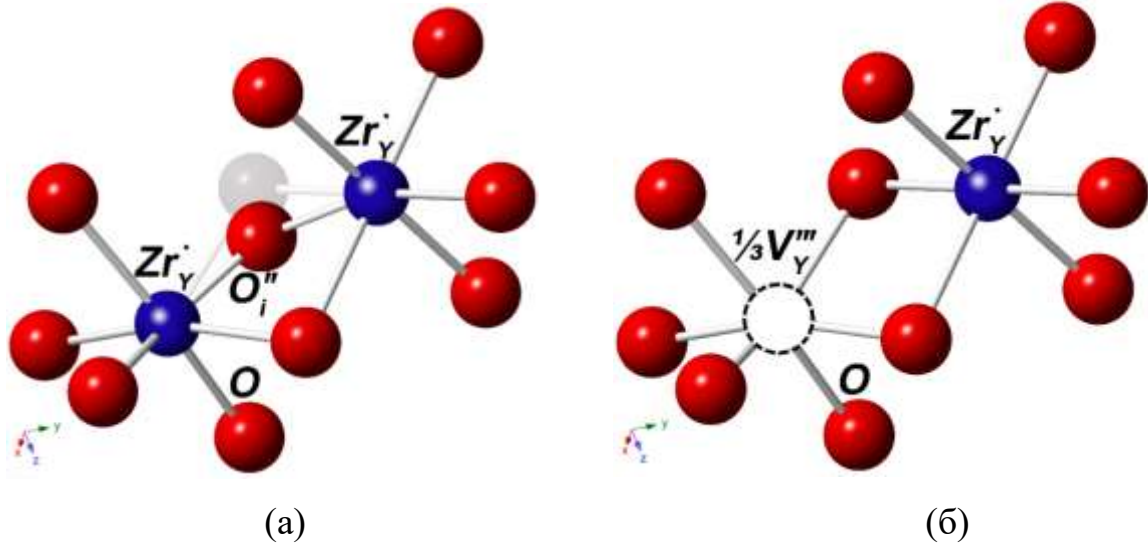


Рисунок 4.19 – Дефекти, що виникають при неізовалентному входженні іонів Zr^{4+} в матрицю оксиду ітрію відповідно до рівнянь 4.1 (а) та 4.2 (б)

На рис. 4.20 представлено мікроструктуру кераміки $Y_2O_3:La^{3+},Zr^{4+}$, отриманої з використанням різної концентрації іонів Zr^{4+} . Середній розмір зерен нелегованої кераміки становить більше 100 мкм та суттєво зменшується при введенні іонів цирконію до 5-10 мкм. Таким чином, іони Zr^{4+} ефективно інгібують процеси рекристалізації під час спікання кераміки Y_2O_3 , внаслідок чого середній розмір зерен зменшується більш ніж на порядок.

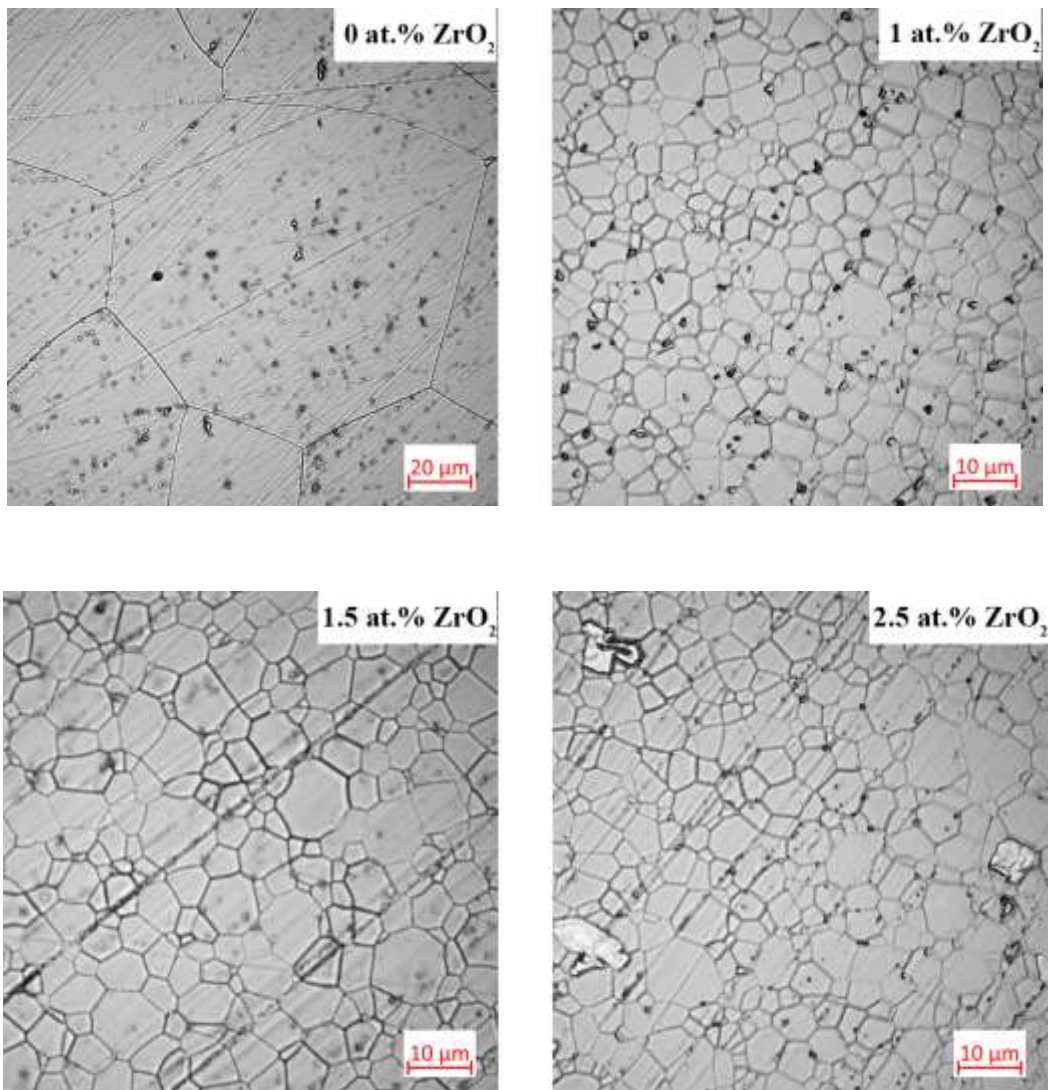


Рисунок 4.20 – Мікроснімки поверхні кераміки $Y_2O_3:La^{3+},Zr^{4+}$ з різним вмістом катіонів Zr^{4+} . Концентрація іонів La^{3+} є постійною і складає 0,5 ат. %

На рис. 4.21 представлено спектри лінійного оптичного пропускання кераміки $Y_2O_3:La^{3+},Zr^{4+}$. Кераміка, що не містить домішки цирконію, характеризується низькою оптичною якістю та не придатна для оптичних застосувань. Низьке оптичне пропускання обумовлено залишковими порами, процес видалення яких під час спікання мав низьку інтенсивність через переважання процесів рекристалізації над ущільненням, що виражається у великому розмірі зерен понад 100 мкм, рис. 4.20. Кераміки, що містять іони Zr^{4+} , демонструють високі показники оптичного пропускання в цілому (близько 78% на довжині хвилі 1,1 мкм). Це підтверджує попередні висновки, що іони Zr^{4+} , які входять у кристалічну структуру оксиду ітрію, пригнічують

рекристалізацію та водночас стимулюють ефективне видалення центрів розсіювання світла. Зразки, що містять 1 та 1,5 ат.% Zr^{4+} є близькими за оптичними властивостями, оптичне пропускання останнього дещо вище в ІЧ-області спектру. Кераміка, що містить 2,5 ат.% Zr^{4+} , характеризується дещо гіршим пропусканням. Слід зазначити, що в кераміці $Y_2O_3:Zr$ іони Zr^{3+} не утворюються [94]. У спектрах пропускання не спостерігалось смуг поглинання, пов'язаних з іонами Zr^{3+} , що свідчить про те, що всі іони цирконію перебувають у тетравалентному стані. Іони Zr^{4+} не впливають на оптичні властивості кераміки, оскільки не мають валентних електронів для оптичних переходів. Таким чином, оптимальна концентрація іонів Zr^{4+} для одержання оптичної кераміки на основі Y_2O_3 складає 1,5 ат.% при постійній концентрації іонів La^{3+} 0,5 ат. %.

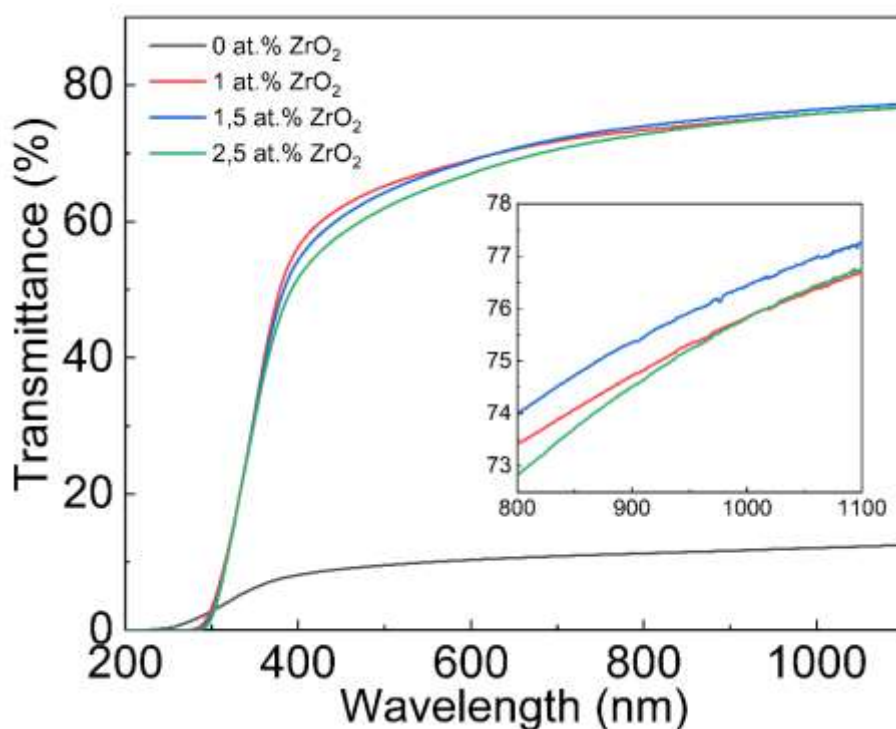


Рисунок 4.21 – Спектри оптичного пропускання кераміки $Y_2O_3:La^{3+},Zr^{4+}$ з різним вмістом катіонів Zr^{4+} . Концентрація іонів La^{3+} є постійною і становить 0,5 ат. %. Товщина зразків складає 1,5 мм

4.4 Висновки до четвертого розділу

Досліджено вплив температури відпалу компактів в діапазоні температур $T=600-1200^{\circ}\text{C}$ на мезоструктуру порошкових компактів Y_2O_3 та властивості отриманих з них керамік. Показано, що попередній відпал компактів доцільно проводити при максимально можливих температурах, за яких не відбувається спікання зі зближенням центрів частинок. Компакти, що відпалено $T=800^{\circ}\text{C}$, характеризуються оптимальною мезоструктурою з точки зору ефективності ущільнення при подальшому вакуумному спіканні. Кераміка Y_2O_3 , отримана з таких компактів, демонструє найвищу оптичну якість, лінійне оптичне пропускання складає 72% на довжині хвилі $\lambda=1100$ нм. Відпал за нижчих температур не видаляє всі дефекти, введені механічним перемелюванням порошкової суміші, що перешкоджає утворенню кераміки без пор. Підвищення температури відпалу до 900 та 1000°C призводить до ущільнення компактів під час відпалу та до зниження ефективності ущільнення під час вакуумного спікання.

Оптимізовано температурно-часові режими вакуумного спікання оптичної кераміки $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$. Показано, що оптичне пропускання керамік $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ збільшується зі зростанням температури спікання від 1750°C до 1800°C , а при подальшому збільшенні температури спікання дещо знижується. Кераміки, синтезовані при $T=1800^{\circ}\text{C}$, характеризуються найвищою оптичною однорідністю, оптичне пропускання становить 63% при 400 нм, 79% при 1050 нм, а максимум 83% спостерігається на довжині хвилі 5000 нм. Середній розмір зерна отриманої кераміки становить 8 мкм

Досліджено вплив комплексної домішки, Zr^{4+} та La^{3+} , що сприяє спіканню, на мікроструктуру й оптичні властивості кераміки оксиду ітрію. Показано, іони Zr^{4+} ефективно інгібують процеси рекристалізації під час спікання кераміки Y_2O_3 , внаслідок чого середній розмір зерен зменшується більш ніж на порядок.

Встановлена оптимальна концентрація комплексної домішки іонів La^{3+} , Zr^{4+} для одержання оптичної кераміки на основі Y_2O_3 . Кераміка, отримана з концентрацією іонів Zr^{4+} 1,5 ат.% при постійній концентрації іонів La^{3+} 0,5 ат.%, має найвищі показники оптичного пропускання 77% на довжині хвилі 1100 нм.

РОЗДІЛ 5. ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ УМОВ ФОРМУВАННЯ АМОРФНИХ ПРЕКУРСОРІВ ТА НАНОПОРОШКІВ В СИСТЕМІ MgO-Y₂O₃

Мікроструктура кераміки значною мірою залежить від гранулометричних та фізико-хімічних властивостей вихідних порошків. Прозора нанокераміка Y₂O₃-MgO з щільністю, близькою до теоретичної, може бути отримана використовуючи низкоагломеровані порошки Y₂O₃ та MgO з розміром частинок ~50 нм [24]. Для створення такої кераміки використовуються нанопорошки з контрольованою дисперсією, які ущільнюються за допомогою неконсервативних методів консолідації, таких як гаряче пресування (ГП) та іскрове плазмове спікання (ПС). Використання тиску при спіканні пригнічує дифузійний масообмін та запобігання росту зерна. Субмікронний розмір зерна та їх рівномірний розподіл в об'ємі кераміки забезпечують високу твердість і міцність поряд з високими оптичними властивостями. Характерною особливістю швидкісних методів консолідації є надзвичайно висока швидкість спікання. Використання нанопорошків Y₂O₃-MgO може призводити до утворення пор у кераміці, оскільки висока здатність до спікання дрібнодисперсних порошків призводить до швидкого закриття внутрішніх пор, які не видаляються під час подальшого ущільнення [61].

Приготування деагломерованих частинок є ключовим моментом ущільнення за допомогою методу ПС. Для отримання однорідної кераміки зі 100% відносною щільністю та високими оптичними властивостями необхідно мінімізувати градієнти температури в об'ємі компакту під час спікання. Це забезпечується за рахунок рівномірного розподілу точок контактів частинок, на яких відбувається розсіювання енергії, та міжчастинкових просторів, в яких відбуватиметься локальне нагрівання. Таким чином, створюються умови, коли ущільнення здійснюється в основному за рахунок пластичної деформації, уникаючи ковзання зерен, їх перегрупування та подальшого росту.

Одним із методів отримання низькоагломерованих нанопорошків Y_2O_3-MgO є гліцин-нітратний метод, що відноситься до високотемпературного саморозповсюджуваного синтезу. Він відносно простий і дозволяє отримувати наночастинки в широкому діапазоні розмірів і питомої поверхні в залежності від умов горіння, що адаптовані для подальшого гарячого пресування [26]. Використання реакційних систем з надлишком гліцину дозволяє за короткий проміжок часу генерувати велику кількість зародків кристалізації в процесі синтезу, забезпечуючи малий розподіл наночастинок за розмірами, в той час як виділення великих об'ємів газів забезпечує деагломерацію частинок. Таким чином, метод гліцин-нітратного синтезу є перспективним для отримання нанопорошків Y_2O_3-MgO , придатних до спікання кераміки методом ІПС.

5.1 Еволюція морфології наночастинок $MgO-Y_2O_3$ в процесі термічної обробки

На основі аналізу даних ДТА та термогравіметрії невідпаленого порошку Y_2O_3-MgO , отриманого методом гліцин-нітратного синтезу видно, що втрата маси при температурах до $225^\circ C$ пов'язана з виділенням адсорбованої та молекулярної води (близько 8%) маси (рис. 5.1). Втрата маси 19% в інтервалі температур від 225 до $650^\circ C$ обумовлена розкладанням проміжних фаз і вихідних компонентів, що не прореагували в процесі синтезу. Ендотермічний пік на кривій ДТА в районі $405^\circ C$ відповідає піролізу нітрату ітрію [95] і гліцинату магнію [96], екзотермічний пік $561^\circ C$ відповідає розкладанню фази $YONCO_3$ [97]. Вище $600^\circ C$ спостерігається безперервний набір маси, який досягає 3.7% при $1100^\circ C$, що, мабуть, пов'язано з адсорбцією CO_2 на високоактивної поверхні нанопорошків з повітря. Подібний набір ваги спостерігався в роботі [98] при температурі вище $750^\circ C$ при термогравіметрії мінералу олівіну, що містить 35% MgO .

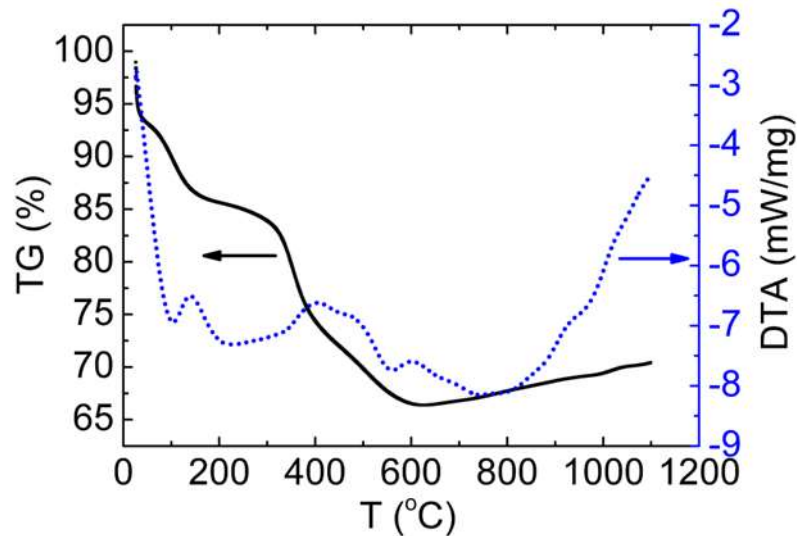
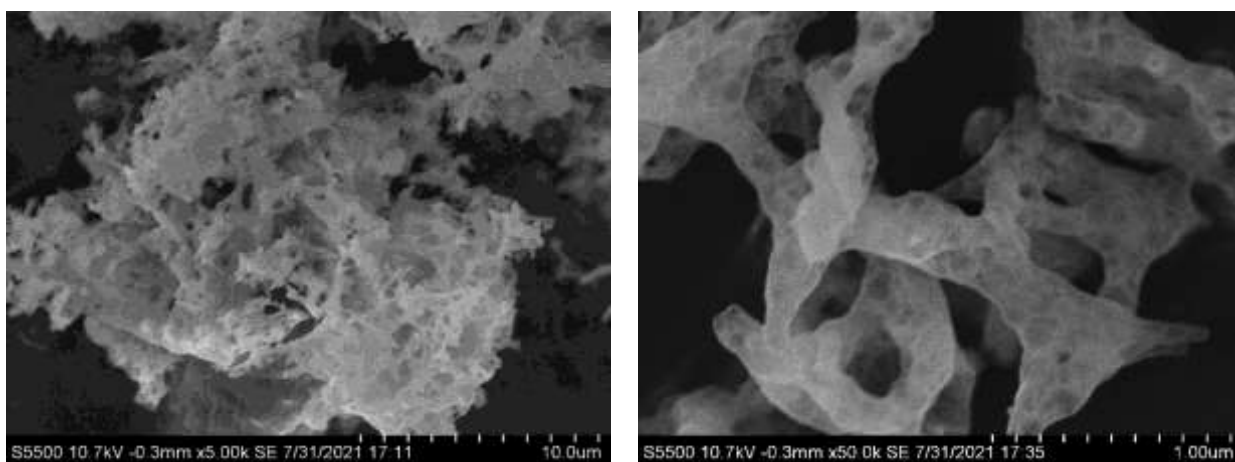


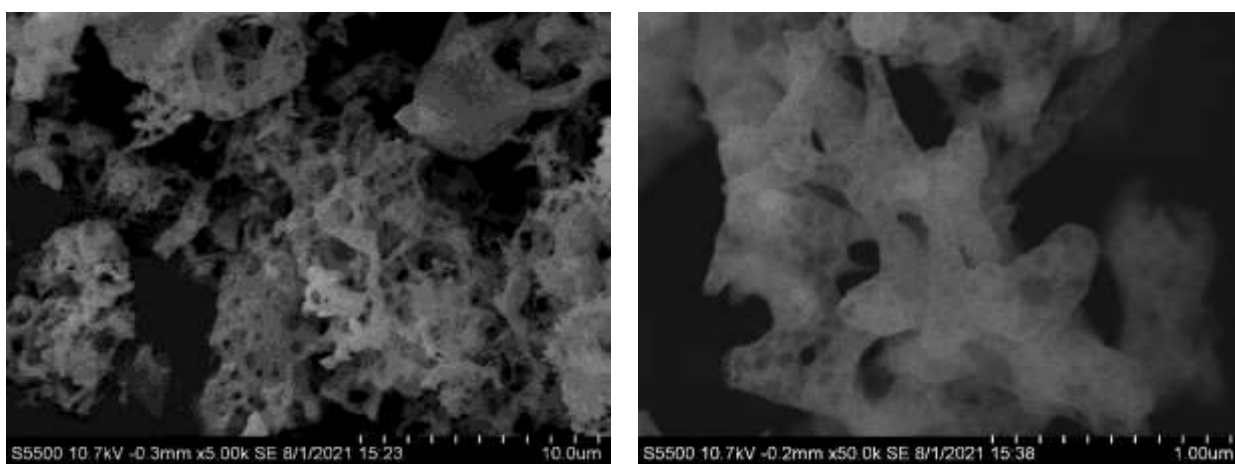
Рисунок 5.1 – Криви ДТА і ТГ порошку Y_2O_3-MgO , отриманого гліцин-нітратним методом

На рис. 5.2 представлено СЕМ мікрофотографії порошоків Y_2O_3-MgO після відпалу в інтервалі температур $T=200-1000^\circ C$ впродовж 2 годин. Аналіз даних СЕМ показав, що усі порошкові суміші складаються з агрегатів з розмірами близько декількох мікрон. Детальний аналіз тонкої структури демонструє, що агрегати у всіх зразках мають губчасту або пінисту структуру – речовина складає сітчастий каркас з великою кількістю порожнеч всередині. В інтервалі температур відпалу $T=200-400^\circ C$ сітчастий каркас агрегатів має більш щільну структуру з розміром порожнеч близько 100-1000 нм (рис. 5.2а-в). Сформовані кристаліти при вказаних температурах не ідентифікуються. При температурі $T=500^\circ C$ (рис. 5.2г) починається процес фрагментації сітчастого каркасу, щільність його структури зменшується. Ймовірно, ці процеси можна пов'язати з початком розпаду сітчастого каркасу із формуванням ізольованих нанорозмірних блоків (кристалітів). При температурі прожарювання $T=800^\circ C$ (рис. 5.2є) процес фрагментації закінчений та на знімках можна ідентифікувати сформовані кристаліти, що точково з'єднані один з одним в межах одного сітчастого каркасу. Розмір кристалітів становить близько 30-40 нм. З термодинамічної точки зору ефект

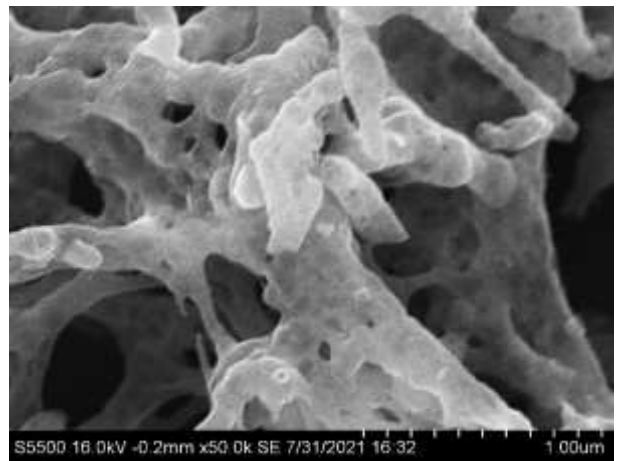
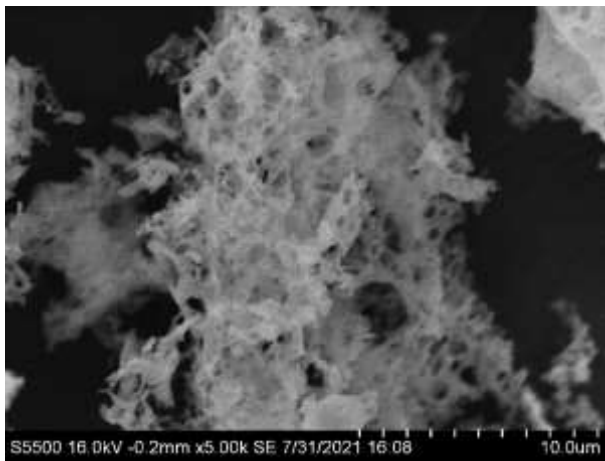
фрагментації може бути обумовлений зниженням сумарної енергії каркасної структури витягнутої форми (довжина>ширина) за рахунок зменшення площі міжкристалічних границь в процесі відпалу, що призводить в результаті до отримання сформованих наночастинок [99]. При збільшенні температури відпалу порошку Y_2O_3-MgO до $T=1000^\circ C$ (рис. 5.2з) розмір кристалітів зростає до 50-70 нм через активацію процесів масопереносу. На даному етапі частинки, отримані при $T=800-1000^\circ C$, видаються найбільш придатними для подальшого спікання у рамках керамічної технології.



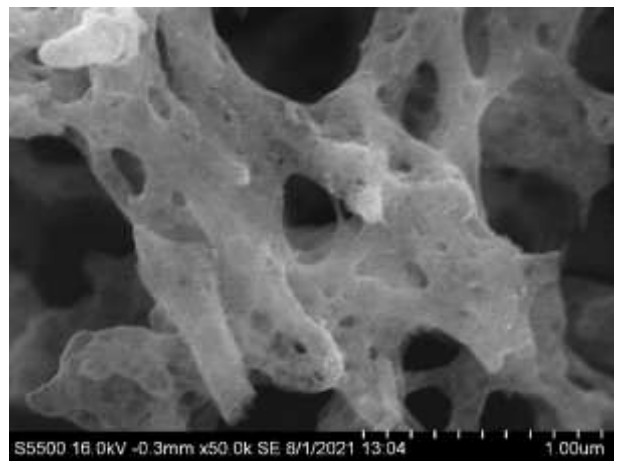
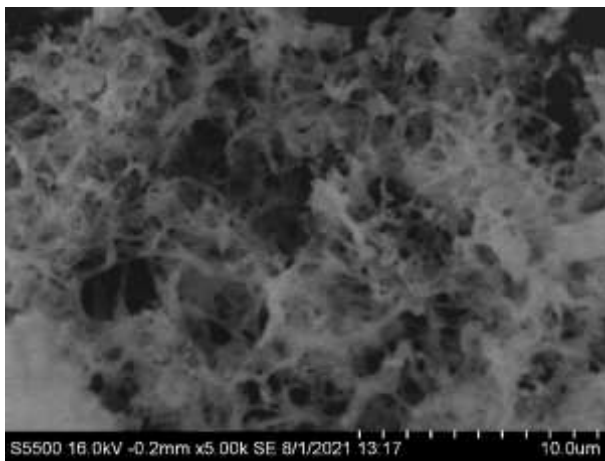
(a)



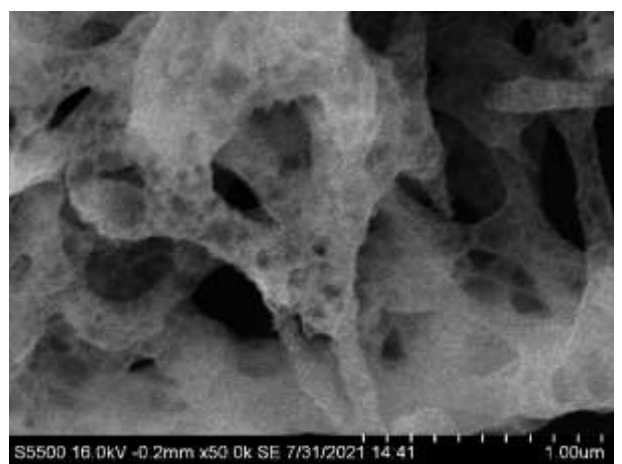
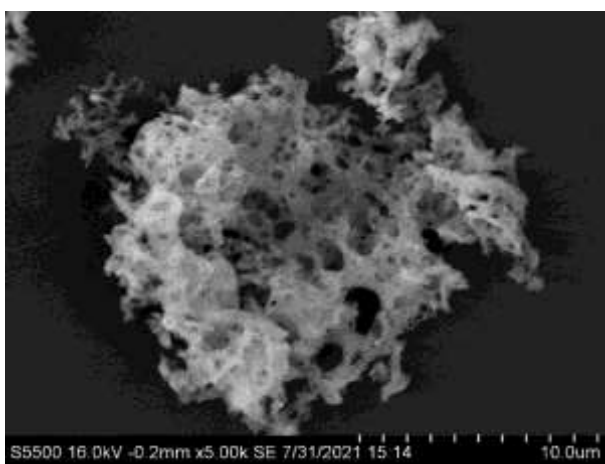
(б)



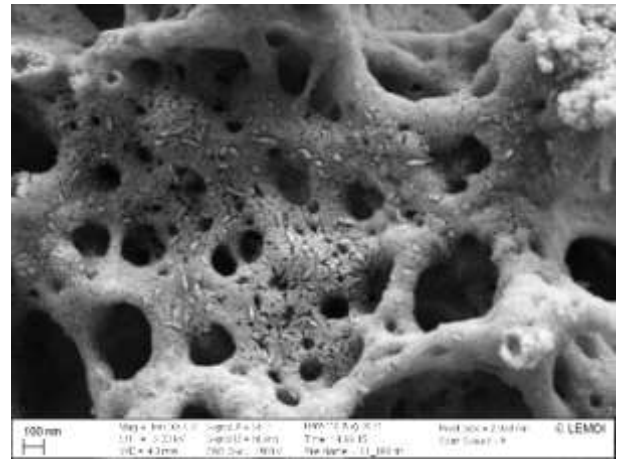
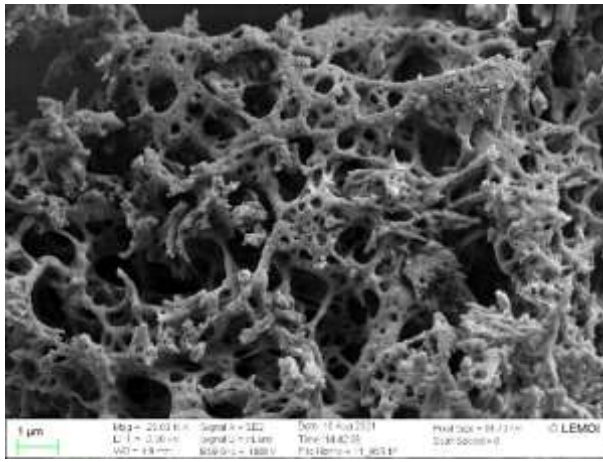
(B)



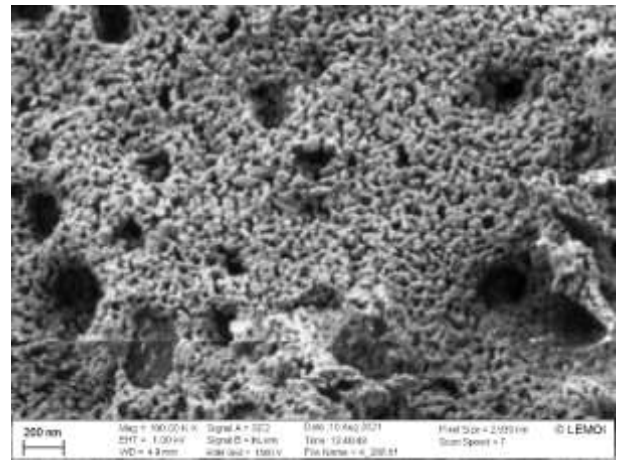
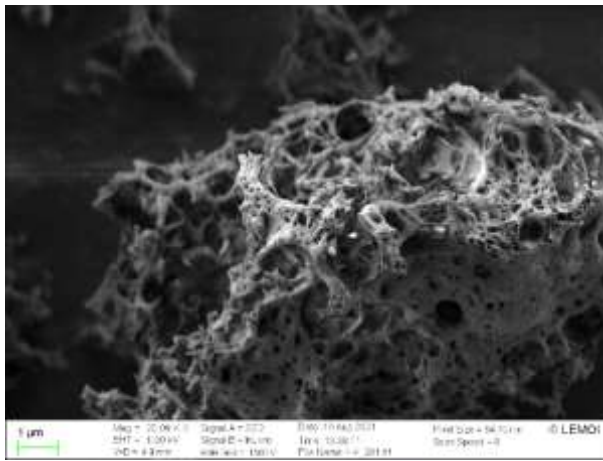
(Г)



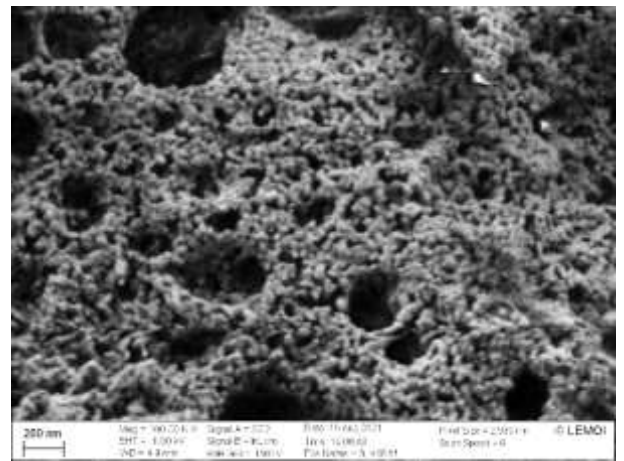
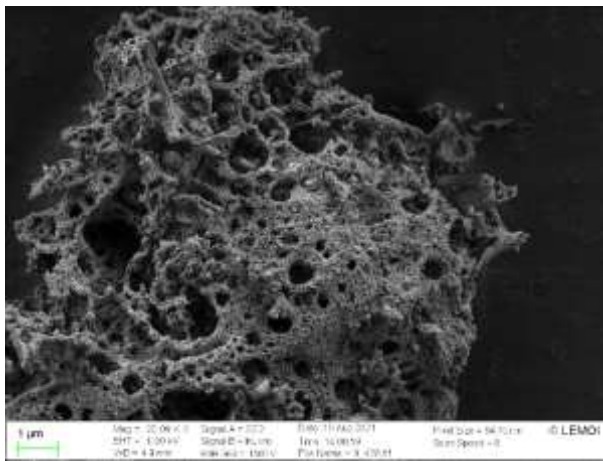
(Д)



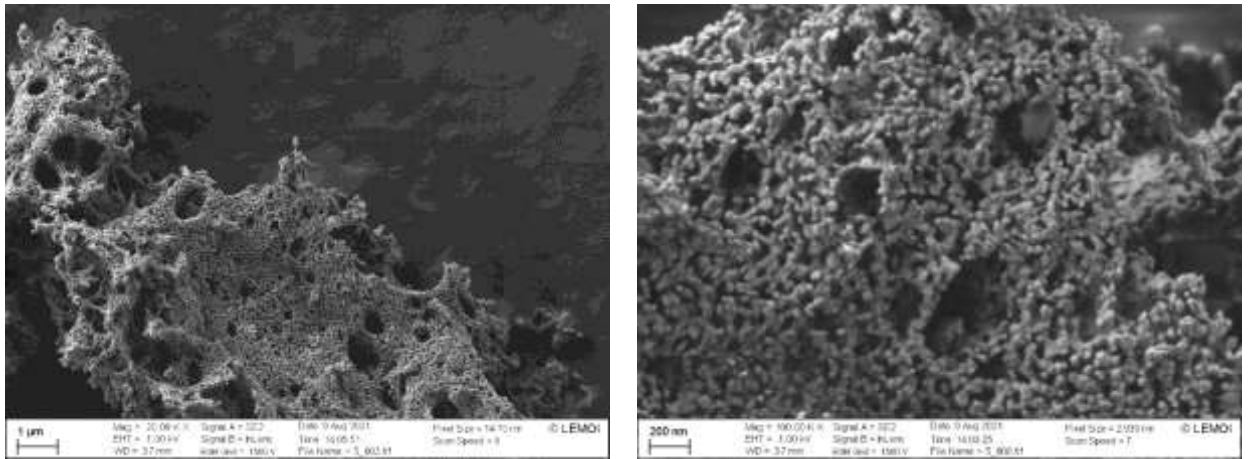
(e)



(e)



(ж)



(з)

Рисунок 5.2 – СЕМ мікрофотографії порошків Y_2O_3 – MgO після відпалу впродовж 2 годин при температурі 200 (а), 300 (б), 400 (в), 500 (г), 600 (д), 700 (е), 800 (є), 900 (ж) та $1000^\circ C$ (з)

Дифрактограми порошку, відпаленого при $600^\circ C$, містять основні відбиття, що відповідають фазам кубічного MgO (просторова група $Fm\bar{3}m$, JCPDS No. 45-0946) і кубічного Y_2O_3 (просторова група $Ia\bar{3}$, JCPDS No. 41-1105) (рис. 5.3). Дифракційні лінії значно розширені, що говорить про малий розмірі кристалітів. З підвищенням температури відпалу лінії звужуються, а їх інтенсивність зростає, що свідчить про зростання розмірів кристалітів.

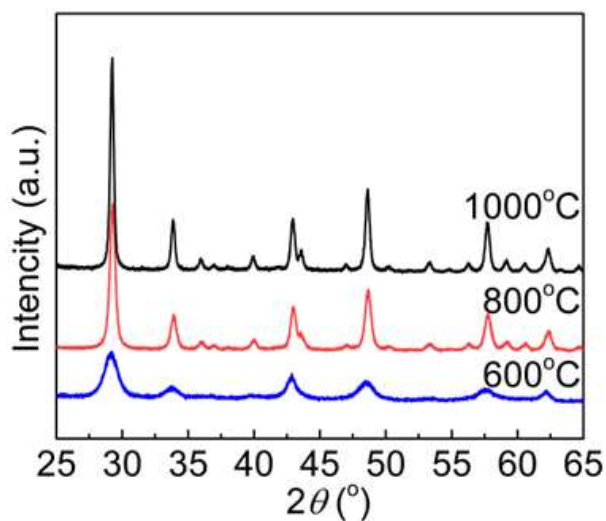


Рисунок 5.3 – РФА порошків Y_2O_3 - MgO , прожарених при 600, 800 і $1000^\circ C$

На рис. 5.4 наведено ІЧ-спектри порошоків Y_2O_3-MgO , отриманих методом саморозповсюдженого синтезу з використанням гліцину, після прожарювання в атмосфері повітря в інтервалі температур $T=200-1000^\circ C$ впродовж 2 годин. Зовнішній вигляд спектрів збігається зі спектрами, отриманими нами раніше для прекурсорів Y_2O_3-MgO . Як було встановлено, широка смуга з максимумом 3450 см^{-1} та полоса при 1630 см^{-1} відповідає валентним та деформаційним коливанням $H-O-H$. Їх наявність обумовлено адсорбцією води з атмосфери повітря на розвиненій поверхні наночастинок оксидних нанопорошків, особливо MgO . Смуга 1610 см^{-1} належить до карбоксильної групи, 1388 см^{-1} – до карбонатної групи, $1050-1090\text{ см}^{-1}$ відповідає тетраедричній групі NO_3^- [100]. У всіх зразках присутня смуга 850 см^{-1} , що може бути віднесена як до групи NO_3^- , так і до групи CO_3^{2-} у $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ [101].

Варто відзначити, що інтенсивність усіх зазначених вище смуг поглинання зменшується при збільшенні температури відпалу відносно смуги при 565 см^{-1} , що відповідає розтягуючим вібраціям зв'язку $Y-O$ та свідчить про формування фази Y_2O_3 . Основні характерні піки, що відповідають вібраційним коливанням зв'язку $Mg-O$ ($449, 511, 584, 671\text{ см}^{-1}$) не є чітко вираженими як у невідпалених, так і у відпалених зразках. Це свідчить про те, що в процесі синтезу фаза MgO зазнає швидкого хімічного перетворення у гідроксид, карбонат або гідроксикарбонат магнію, або суміш цих фаз.

Смуги, що спостерігаються в діапазоні $1427-1507\text{ см}^{-1}$ (рис. 5.4), відносяться до асиметричних та симетричних коливань COO^- груп. Як було зазначено раніше, це можна розглядати як доказ формування комплексів хелатного агента (молекул палива) та катіонів Y^{3+} і Mg^{2+} . У роботі [27] показано, що формування цих молекул запобігає агломерації наночастинок, та дозволяє отримати високодисперсний порошок. Розщеплення смуги при ~ 1410

cm^{-1} , характерне для основних карбонатів та утворення гідроксильних груп, що зв'язані водневим зв'язком із карбонатом.

Смуга при $1050\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ вказує на наявність у складі порошку NO_3^- -груп (рис. 5.4). При зростанні температури відпалу від 200 до 1000°C спостерігається зменшення інтенсивності вказаної смуги за рахунок найбільш повного проходження окисно-відновної реакції. Наявність незначної смуги навіть для порошоків, прожарених при $T=1000^\circ\text{C}$ наврядчи можна зв'язати з незавершеною реакцією, а скоріш за все з адсорбованим азотом з атмосфери.

З метою оцінки вмісту карбонатних сполук у порошках $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, відпалених в інтервалі температур $T=200\text{-}1000^\circ\text{C}$, проведено порівняння відношення інтенсивності смуги при 850 cm^{-1} (відповідає коливанням групи CO_3^{2-}), при 1429 cm^{-1} (відповідає коливанням групи COO^-) зі смугою при 560 cm^{-1} (відповідає коливанням Y-O зв'язку у Y_2O_3) (таб. 5.1). З таблиці видно, що в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ з підвищенням температури відпалу від 200°C до 1000°C відношення інтенсивностей смуг I_{850}/I_{560} знижується вдвічі. Таке незначне зниження пов'язано з тим, що окисно-відновна реакція у гліцин-нітратній системі є екзотермічною та характеризується високою температурою горіння, тому більша частина нітратів перетворюється на оксиди вже в процесі синтезу. Незначне зростання відношення інтенсивностей смуг I_{850}/I_{560} для порошоків, прожарених при $T=500^\circ\text{C}$ можна пов'язати з розкладанням інкапсульованих під час синтезу карбонатів та нітратів ітрію та магнію.

Відношення інтенсивностей смуг I_{1429}/I_{560} у досліджуваних системах також зменшується, але значно більш активно, приблизно у 6 разів (таблиця 5.1). Це свідчить про значне видалення органічних речовин, що не прореагували. Таким чином, за оцінкою методом ІЧ-спектроскопії, при зростанні температури відпалу в ряду $T=200\text{-}1000^\circ\text{C}$ спостерігається зменшення вмісту органічних домішок у складі композитного порошку $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

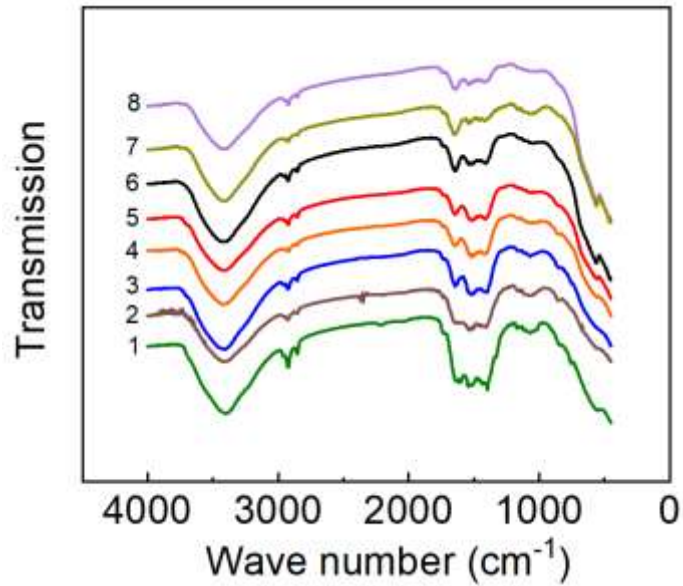


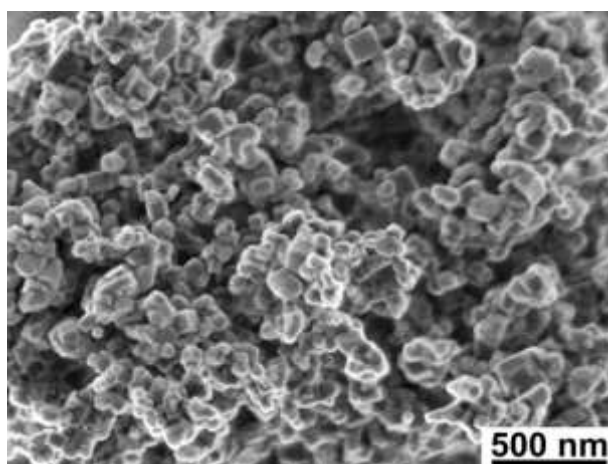
Рисунок 5.4 – ІЧ-спектри порошку Y_2O_3 - MgO після відпалу при 200 (1), 300 (2), 400 (3), 500 (4), 600 (5), 800 (6), 900 (7) та 1000°C (8). Тривалість відпалу всіх зразків становить 2 години

Таблиця 5.1 – Відношення інтенсивності смуг ІЧ-спектрів порошоків Y_2O_3 - MgO , відпалених в інтервалі температур $T=200-1000^\circ C$ впродовж 4 годин

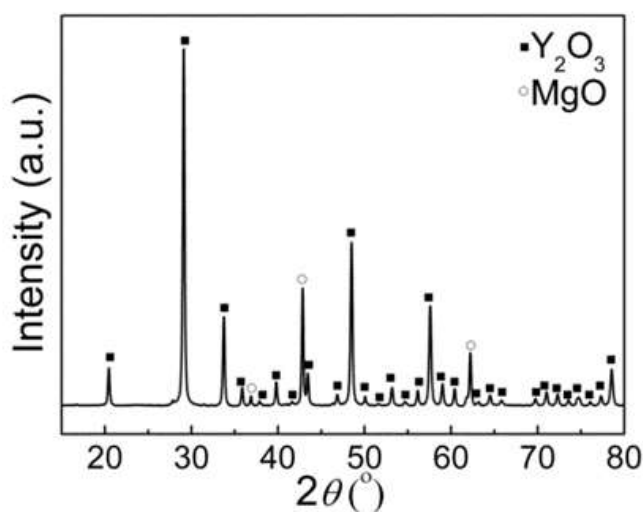
Зразок	$T_{\text{прож}}, ^\circ C$	I_{850}/I_{560}	I_{1429}/I_{560}
YM2-200	200	0,32	0,66
YM2-300	300	0,31	0,57
YM2-400	400	0,24	0,37
YM2-600	600	0,27	0,41
YM2-700	700	0,25	0,31
YM2-800	800	0,21	0,19
YM2-900	900	0,19	0,12
YM2-1000	1000	0,17	0,10

Для формування високощільної структури кераміки в процесі спікання необхідно забезпечити умови для повного видалення пор. Для цього в складі синтезованого порошку Y_2O_3 - MgO мають бути відсутні компоненти, що

непрореагували. Окрім того, повинні бути сформовані нанокристали, що не містять нанопори, які важко видалити при спіканні методом ІПС. Тому подальші експерименти були проведені при більш високих температур і більшої тривалості прожарювання. За даними СЕМ, нанопорошок Y_2O_3 -MgO, прожарений при $1000^\circ C$ протягом 4 год, являє собою агломерати розміром до 1 мкм, що складаються з кубічних наночастинок розміром 80-100 нм (рис. 5.5а). Дифрактограма даного порошку (рис. 5.5б) показала, що він складається з кристалічних фаз оксиду магнію і оксиду ітрію, домішкові фази не були виявлені в межах чутливості методу. Таким чином, порошок являє собою гомогенну суміш ізольованих нанокристалів MgO і Y_2O_3 .



(a)



(б)

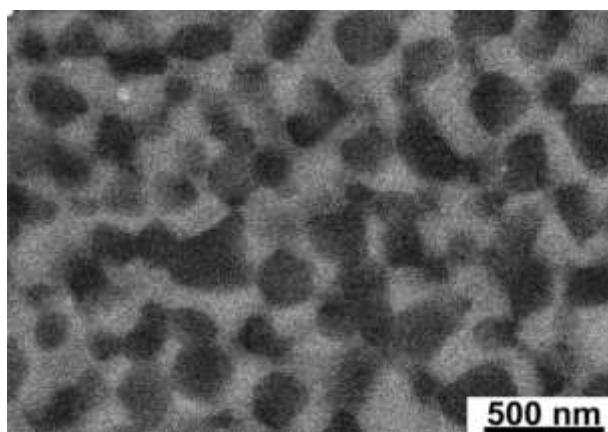
Рисунок 5.5 – СЕМ зображення (а) та РФА(б) нанопорошку Y_2O_3 - MgO , прожареного при $1000^\circ C$ протягом 4 год

За даними ДТА, порошки, отримані гліцин-нітратних методом з надлишком гліцину і азотної кислоти, містять близько 19% компонентів, що непрореагували, і проміжних продуктів реакції. Подальший відпал порошоків в повітряній атмосфері при $600^\circ C$ повинен забезпечувати протікання окислювально-відновних реакцій до кінця, за даними СЕМ це супроводжується формуванням ниткоподібних структур діаметром близько 10 нм (рис. 5.2б). За літературними даними прожарювання порошоків, отриманих методом горіння золь-гелю при $600^\circ C$, є достатнім для формування нанокристалів діаметром близько 20 нм [102]. При використанні гліцин-нітратного методу синтезу з надлишком гліцину і азотної кислоти тонка структура гелю, мабуть, стабілізується за рахунок виділення великої кількості газоподібних продуктів, що ускладнюють масоперенос між частинками, а також неповним видаленням органічної або карбонатної складової порошку. При прожарюванні протягом 2 год при $600^\circ C$ відбувається нуклеація кристалічних фаз MgO і Y_2O_3 , що підтверджується РФА. Однак енергії цього відпалу недостатньо для дифузії атомів, що забезпечує зростання кристалічних фаз. Ріст виділених нанокристалів починається при температурі вище $600^\circ C$. Вимірювання втрат при прожарюванні порошку прекурсору у повітряній атмосфері протягом 2 годин показало, що після відпалу при $1000^\circ C$ втрата маси менше, ніж після відпалу при $800^\circ C$. Це свідчить про протікання адсорбційних процесів на поверхні нанокристалів. Це також підтверджується даними термогравіметрії: при відпалі вище $600^\circ C$ спостерігається постійний набір маси у повітряній атмосфері. За даним ФТ-ІЧ у складі порошоків, прожарених за різних температур, присутні карбонатні групи, при цьому інтенсивність відповідних ліній поглинання практично не залежить від температури прожарювання (рис. 5.4). Лінії, що відповідають коливанню фізично адсорбованого CO_2 в районі 2300 см^{-1} [103], відсутні на Фур'є ІЧ

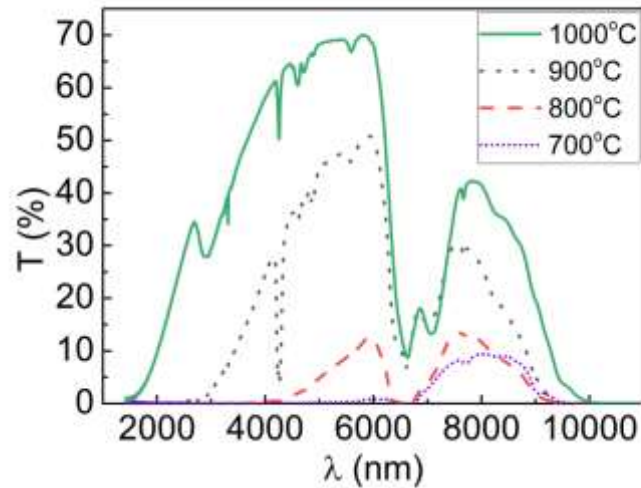
спектрах усіх зразків, що дозволяє виключати з розгляду фізично адсорбований CO_2 . Широка лінія поглинання з максимумом при 3430cm^{-1} , відповідна коливанням груп O-H, пояснюється адсорбцією води з повітря під час зберігання порошків після відпалу, оскільки даний процес неможливий в камері ДТА і печі для відпалу.

Для дослідження спікаємості отриманих порошків порошки Y_2O_3 – MgO , прожарені при різних температурах, піддавали консолідації методом ПС при $T=1300^\circ\text{C}$. Порошки завантажували в графітову матрицю з внутрішнім діаметром 15 мм, внутрішня поверхня якої була покрита листом графіту. На рис.5.6а зображено СЕМ полірованої поверхні композитної кераміки Y_2O_3 – MgO , отриманої методом ПС з нанопорошку, прожареного при 1000°C . Зерна Y_2O_3 (світлі) і MgO (темні) з розміром близько 255 нм рівномірно розподілені в об'ємі кераміки, пор виявлено не було.

Оптичні характеристики композиційної кераміки Y_2O_3 – MgO , отриманої методом ПС, покращуються зі збільшенням температури прожарювання порошків (рис. 5.6б). Кераміка отримана з порошку відпаленого при 1000°C , демонструє коефіцієнт пропускання в ближньому ІЧ-діапазоні близько 71 %. У спектрах оптичного пропускання кераміки Y_2O_3 – MgO спостерігається широка інтенсивна смуга поглинання в діапазоні довжин хвиль 6–7 мкм, обумовлена асиметричними та симетричними валентними коливаннями карбоксилатної групи. Ця смуга може бути пов'язана з наявністю залишкових карбонатів, не видалених під час прожарювання та спікання.



(a)



(б)

Рисунок 5.8 – СЕМ полірованої поверхні кераміки Y_2O_3 -MgO (а); ІЧ-пропускання ІПС-спеченої композитної кераміки Y_2O_3 -MgO, виготовленої з нанопорошків, прожарених при 700, 800, 900 і 1000°C протягом 4 годин (б)

Незважаючи на збільшення розміру частинок прожарених при 1000°C, отримана з них кераміка Y_2O_3 -MgO демонструє найкращу оптичну якість (рис. 5.6б). Це пов'язано з низькою агломерацією та вищим ступенем кристалічності порошку, та утворенням наночастинок Y_2O_3 та MgO. Крім того, розвинена поверхня нанокристалів MgO додатково активізує процес спікання. Очевидно, використовувані в роботі режими ІПС не дозволяють повністю видалити залишкові карбонати, що призводить до появи в спектрах кераміки широкої смуги поглинання в районі 7 мкм.

5.2 Висновки до п'ятого розділу

Визначено фізико-хімічні умови формування аморфних прекурсорів та нанопорошків в системі MgO- Y_2O_3 . Методом самопоширюваного гліцин-нітратного синтезу з надлишком гліцину і азотної кислоти синтезовані композитні нанопорошки MgO- Y_2O_3 (1:1 за об'ємом). Показано, що свіжоприготований порошок (прекурсор) містить близько 19%

непрореагувавших компонентів і проміжних продуктів реакції, які видаляються наступним відпалом.

Досліджено еволюцію морфології наночастинок $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ в процесі термічної обробки. Кристалізація прекурсора відбувається при температурі прожарювання вище 600°C і приводить до нуклеації кристалічних фаз MgO і Y_2O_3 . Показано, що прожарювання при температурах від 800 до 1000°C приводить до формування нанокристалів з розмірами від 40 до 70 нм, отримані частинки видаються найбільш придатними для подальшого спікання у рамках керамічної технології.

Кераміка отримана з порошків прожарених при 1000°C , отримана з них кераміка $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ демонструє найкращу оптичну якість, коефіцієнт пропускання в ближньому ІЧ-діапазоні близько 70% . У спектрах оптичного пропускання кераміки $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ спостерігається широка інтенсивна смуга поглинання в діапазоні довжин хвиль $6\text{--}7$ мкм, обумовлена асиметричними та симетричними валентними коливаннями карбоксилатної групи.

РОЗДІЛ 6. ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНОЇ НАНОКЕРАМІКИ КЕРАМІКИ $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$

З метою контролю мікроструктури кераміки, а саме стабілізації нанорозмірного стану при переході від нанопорошків до кераміки, необхідно відповідати двом ключовим принципам. Перший – це пригнічення дифузійного масопереносу за допомогою таких методів консолідації, як іскрове плазмове спікання (ІПС), гаряче ізостатичне пресування (ГІП), тощо [19, 26, 28, 30, 104]. ІПС вважається найбільш інноваційним підходом завдяки широкому спектру можливостей для зміни параметрів спікання, а саме температури, тиску та часу витримки, що дозволяє налаштувати морфологію складної кераміки в широкому діапазоні. Другий принцип полягає у формуванні кераміки з рівномірною двофазною структурою, де зерна кожної фази стабілізують границі іншої фази. Цей ефект яскраво виражений для систем з рівними об'ємними частками компонентів, які рівномірно розподілені по об'єму кераміки.

Незважаючи на наявність публікацій щодо виготовлення $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ за методом ІПС, питання оптимальної температури спікання все ще є дискусійним, що може бути викликано впливом структурно-морфологічних характеристик вихідного порошку на кінцеву кераміку. Окрім того, застосування нанопорошків, отриманих гліцин-нітратним синтезом, спільно з ІПС на сьогодні не вивчено.

6.1 Вплив температури синтезу на процеси дифузійного масопереносу та фізичні властивості композитної нанокераміки $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$

SEM і TEM зображення нанопорошків $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, синтезованих гліцин-нітратним методом та відпалених на повітрі при 1000 С протягом 4 годин, показані на рис. 6.1. Розмір частинок і агломерація відіграють

вирішальну роль в ущільненні порошку і визначають мікроструктуру кінцевої кераміки. Враховуючи, що нанопорошки схильні до агрегації через високу поверхневу енергію, для визначення середнього розміру частинок необхідно порівняти результати кількох незалежних методів. Було виявлено, що середній розмір частинок, безпосередньо оцінений із даних ТЕМ, становить 60 ± 6 нм (рис. 6.1б). Відповідно до вимірювань ВЕТ, питома поверхня нанопорошків становить $S=16,10 \text{ м}^2/\text{г}$. Враховуючи теоретичну щільність 50:50 об.% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ $\rho=4,309 \text{ г/см}^3$ [12] середній розмір частинок, отриманий за даними ВЕТ, становив 86 нм. Близькі значення розмірів частинок, отримані методами ТЕМ і ВЕТ, доводять високу дисперсність та слабку агломерацію синтезованих нанопорошків $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$. Спикання таких порошків може забезпечити утворення дрібнозернистої та високощільної кераміки за рахунок короткої відстані дифузійного масопереносу при спіканні [105].

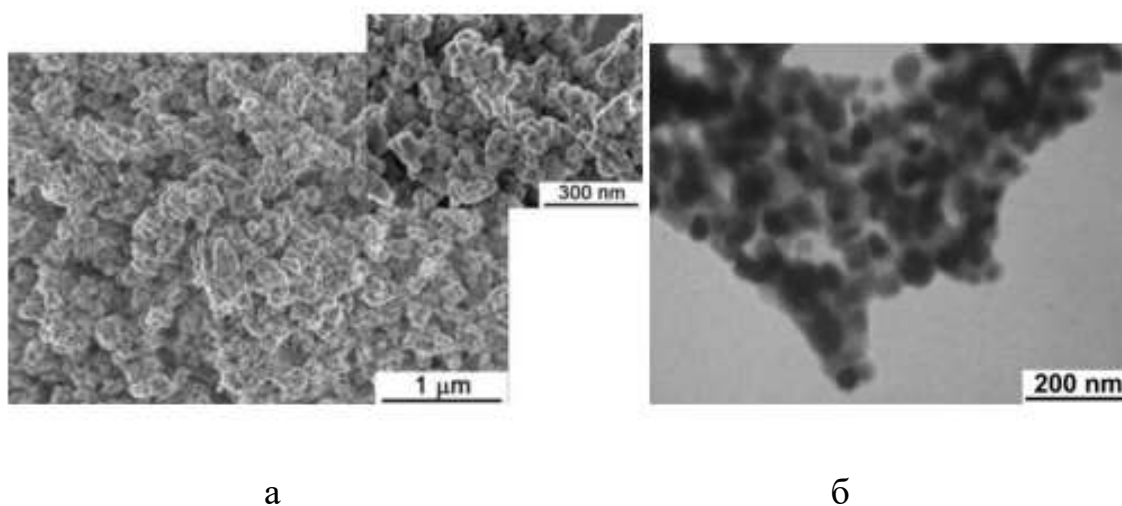


Рисунок 6.1 – СЕМ (а) і ТЕМ (б) зображення нанопорошків $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, синтезованих методом гліцин-нітрату та відпалених на повітрі при 1000 С протягом 4 годин

Отримані наночастинки демонструють високу активність до спікання. Кінетика ущільнення нанопорошків $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ вивчалася за допомогою моніторингу переміщення пуансону як функції температури пдля наступних температур спікання 1100, 1200, 1250 та 1300°C (рис. 6.2). Було встановлено,

що ущільнення нанопорошків у всіх випадках відбувається в кілька етапів. Криві показують, що всі зразки мають однакову тенденцію до консолідації на початковому етапі спікання (в інтервалі температур до $\sim 670^\circ\text{C}$), що викликано руйнуванням агломератів та переміщенням частинок. Інтенсивне спікання починається при 750°C і переходить до активного ущільнення при 800°C . На цьому етапі активізуються найефективніші механізми ущільнення, а саме процеси пластичної течії та повзучості. Коли нагрівання зупиняється, усадка стає повільною. Підвищення температури спікання з 1100 до 1200°C несуттєво впливає на ущільнення. Подальше зростання температури до 1250 , а потім до 1300°C призводить до значного ущільнення зразка.

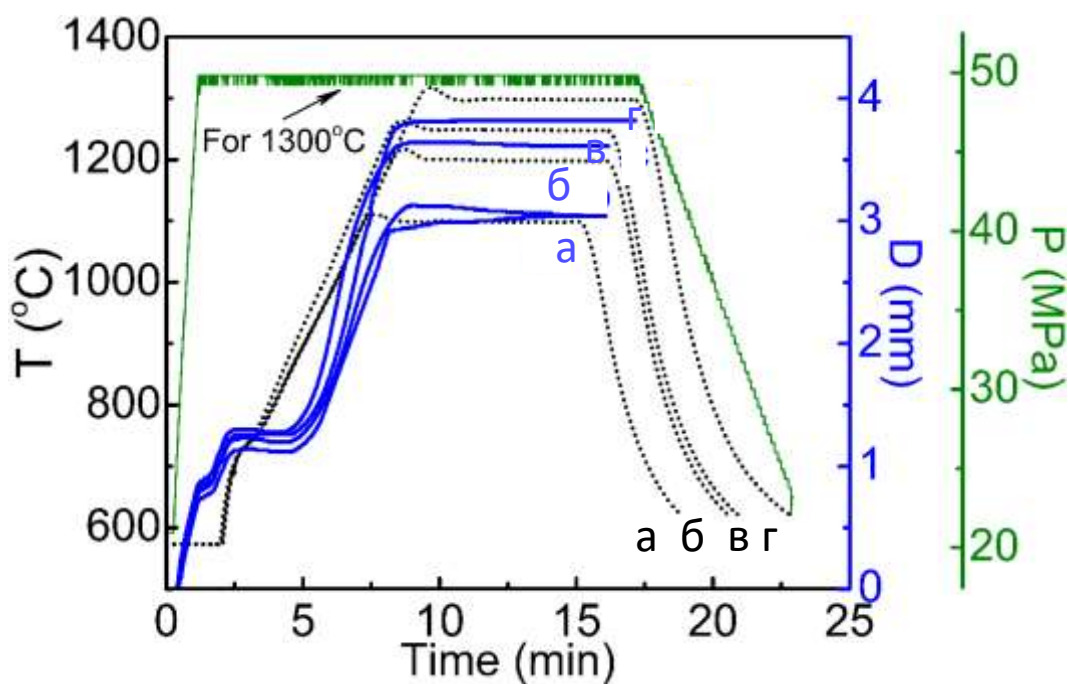
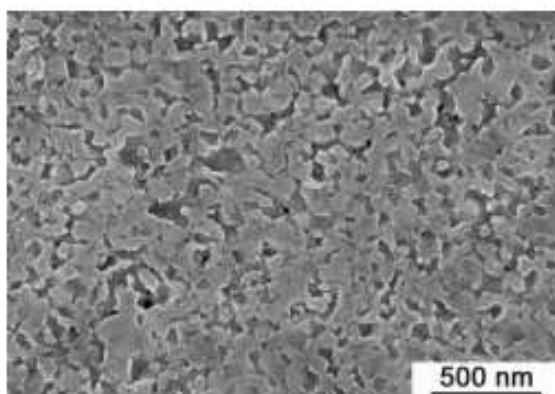


Рисунок 6.2 – Кінетика ущільнення нанопорошків $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ у процесі ІПС при 1100 (а), 1200 (б), 1250 (в) і 1300°C (г) протягом 8 хв. під тиском 50 MPa

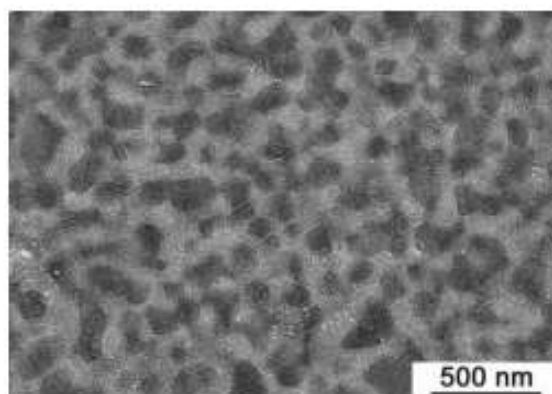
Мікроструктура керамічних зразків $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, спечених ІПС при 1100 , 1200 , 1250 та 1300°C , була досліджена методом СЕМ (рис. 6.3). Аналіз мікроструктури показав, що температури спікання $T=1100^\circ\text{C}$ недостатньо, оскільки спікання кераміки не є повним, а для зразка характерна велика

кількість відкритих пор (рис. 6.3а). Подальше підвищення температури ІПС до 1200-1300°C призводить до утворення кераміки з більш щільною структурою. Масовий контраст, чітко видний на зображеннях СЕМ, дозволяє оцінити розподіл фаз компонентів, враховуючи, що темні зерна є фазою MgO, а світлі зерна належать Y₂O₃. Як видно, зерна Y₂O₃ та MgO рівномірно розподілені у зразках. Рентгенівські енергодисперсійні спектри (EDXS) кераміки Y₂O₃-MgO доводять рівномірний розподіл компонентів у суміші (рис. 6.3д).

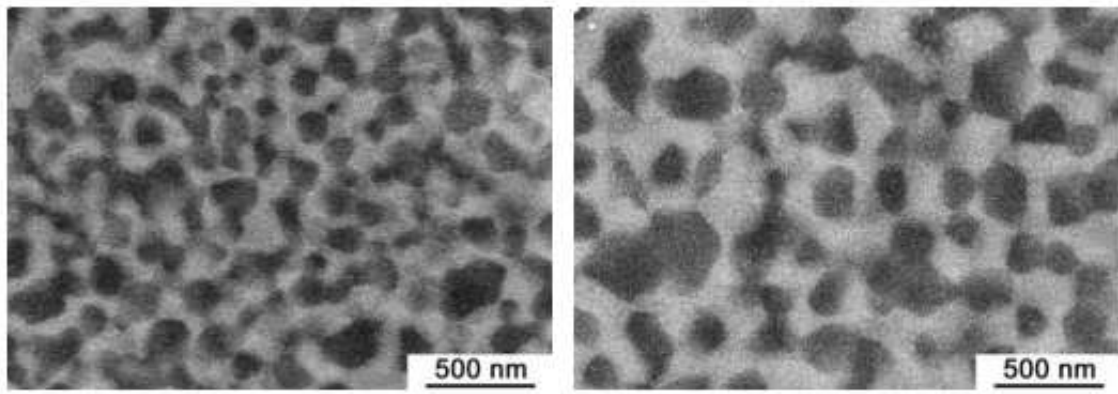
Після аналізу даних FESEM можна зробити декілька важливих висновків. Перш за все, ІПС нітратно-гліцинових нанопорошків призводить до утворення гомогенної двофазної нанокераміки. Крім того, рівномірний розподіл фаз дозволяє стабілізувати розмір зерен кераміки найбільш ефективно за рахунок ефекту зіткнення (зерна кожної фази перешкоджають росту зерен іншої фази). Відсутність взаємно розчинення Y₂O₃ та MgO у твердому стані (система є стійкою двофазною сумішшю нижче евтектичної точки T=2110°C [106]) допомагає обмежувати ріст зерна шляхом взаємодії границь фаз під час спікання [107]. Крім того, рівномірний розподіл двох фаз призводить до перенесення маси по границях зерен на великі відстані, що обмежує рух атомів [26]. Все сказане вище дозволяє виготовляти дрібнозернисту кераміку та уникати надмірного зростання зерна.



(a)

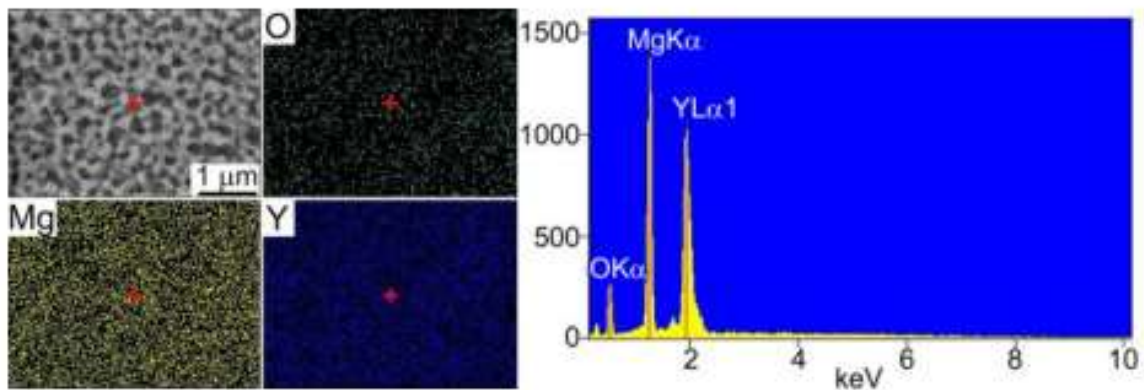


(б)



(б)

(г)



(д)

Рисунок 6.3 – SEM зображення композитних керамік Y_2O_3 – MgO , спечених ПС при 1100 (а), 1200 (б), 1250 (в) і 1300°С (г) протягом 8 хв. під тиском 50 МПа; EDXS композитної кераміки Y_2O_3 – MgO , спеченої при $T=1300^{\circ}C$ (д)

Для мінімізації розсіювання світла необхідно не тільки забезпечити субмікронний розмір зерна композиту, але і контролювати розміри зерен шляхом зміни параметрів ПС. Зв'язок між температурою спікання та розміром зерен нанокompозитної кераміки показаний на рис. 6.4. Середній розмір зерна зростає з температурою від 0,16 та 0,20 мкм до 0,24 та 0,28 мкм для Y_2O_3 та MgO , відповідно. Отримані результати пов'язані з тенденцією до утворення сусідніх зерен однієї фази, оскільки термічно активовані процеси масопереносу зменшують загальну енергію системи через скорочення границь

зерен [33, 99.]. Зростання зерна очевидно обмежене кількістю сусідніх зерен того ж складу. Ось чому рівномірне розділення фаз в нашій системі дозволяє уникнути неконтрольованого росту зерна, який призводить до червоного зсуву вікна прозорості [12].

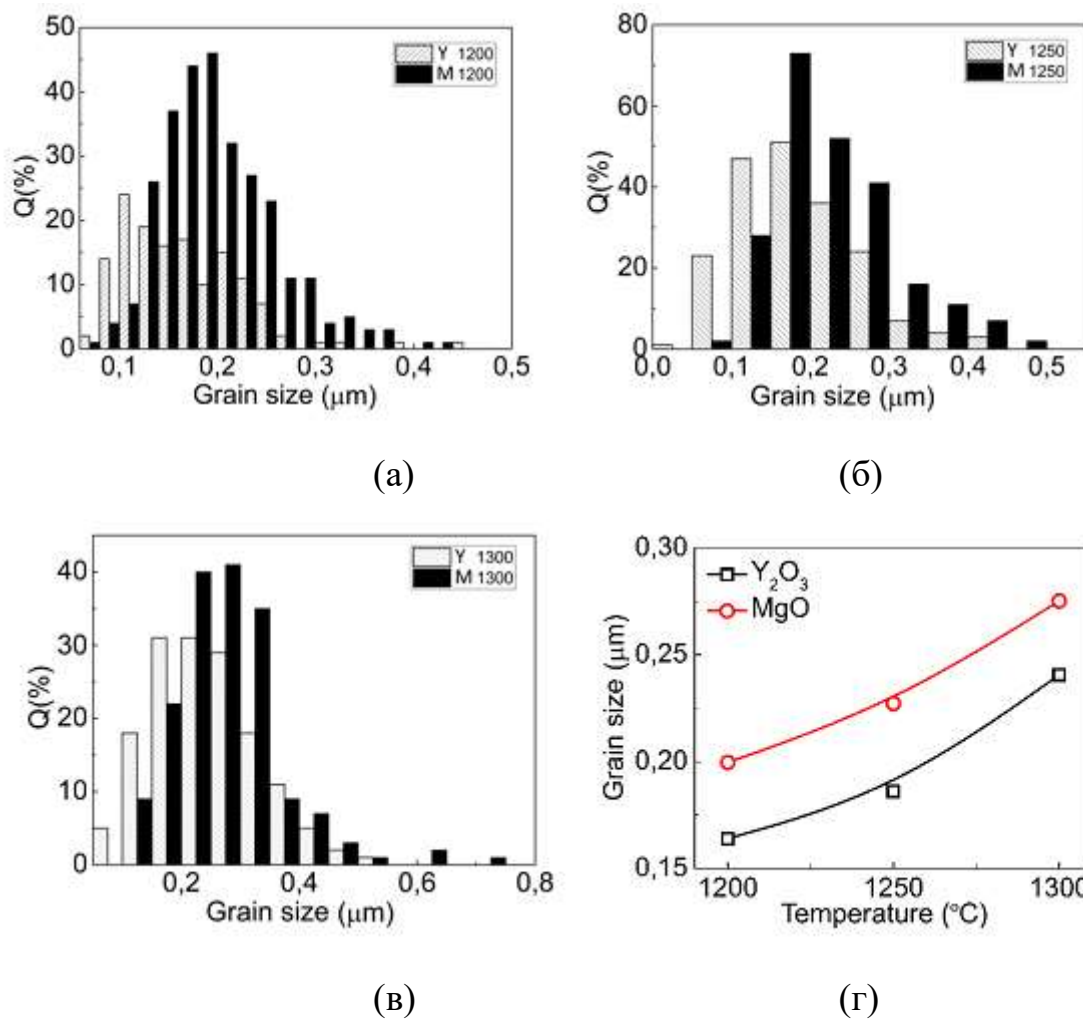
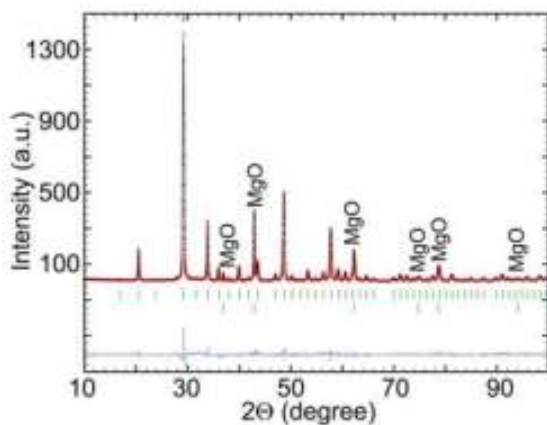


Рисунок 6.4 – Розподіл розмірів зерен композитних керамік Y₂O₃–MgO, спечених ІПС при 1200 (а), 1250 (б) і 1300°C (в) протягом 8 хв. під тиском 50 МПа; вплив температури ІПС на середні розміри зерен Y₂O₃ і MgO (г)

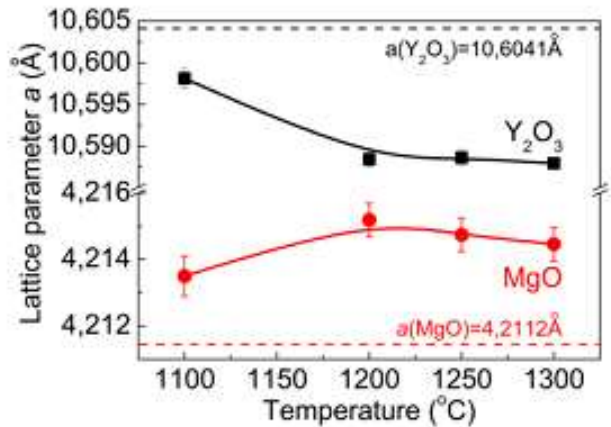
РФА дрібнозернистої кераміки Y₂O₃–MgO, спеченої при T=1100–1300°C, характеризуються низкою вузьких ліній високої інтенсивності (рис. 6.5а). РФА показав, що зразки являють собою суміш кубічного оксиду

ітрію (просторова група $Ia\bar{3}$, JCPDS № 41-1105) та кубічного оксиду магнію (просторова група $Fm\bar{3}m$, JCPDS № 45-0946). Домішкові фази не були виявлені в межах чутливості методу РФА. Це доводить, що Y_2O_3 і MgO не реагують під час ПС. Вміст фаз становить 58,6 мас.% для Y_2O_3 і 41,4 мас.% для MgO , що добре відповідає теоретичним значенням (Y_2O_3 – 58,3 мас.%, MgO – 41,7 мас.%) і співвідношенню об'ємів 50:50.

Розглянемо еволюцію структурних параметрів Y_2O_3 та MgO як функцію від температури спікання. Константа кубічної решітки Y_2O_3 (a) при $1100^\circ C$ практично дорівнює теоретичному значенню $a=10,6041\text{\AA}$ (рис. 6.5б). Як було сказано вище, для кераміки, виготовлені за температури $1100^\circ C$, характерна високопориста мікроструктура, без щільного контакту між зернами, тому присутня велика кількість відкритих пор (рис. 6.3а). Відсутність щільного контакту між зернами різних фаз та наявність безконтактних ("вільних") зерен призводить до досить низької деформації кристалічної решітки компонентів, параметр решітки близький до теоретичного. Подальше підвищення температури до $T=1200, 1300^\circ C$ призводить до значного зменшення параметра решітки Y_2O_3 10,5884-10,5879 \AA , відповідно. Це спричинено мікронапругами, що виникають на границі зерна. Така ж ситуація, але з протилежним знаком, спостерігається для параметра решітки MgO (рис. 6.5б). Зміна параметра решітки може свідчити про деформацію елементарної комірки за рахунок пристосування кристалографічних площин двох оксидів один до одного. Згідно з РФА, розмір кристалітів Y_2O_3 становить 45 нм, тоді як для MgO - 55 нм. Беручи до уваги, що границі зерна полікристалічних матеріалів утворюються шляхом утворення двійників [108, 109], можна зробити висновок, що кожне зерно Y_2O_3 і MgO складається з 4-5 кристалічних блоків.



(a)

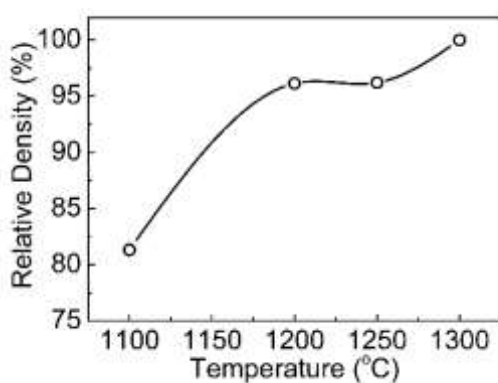


(б)

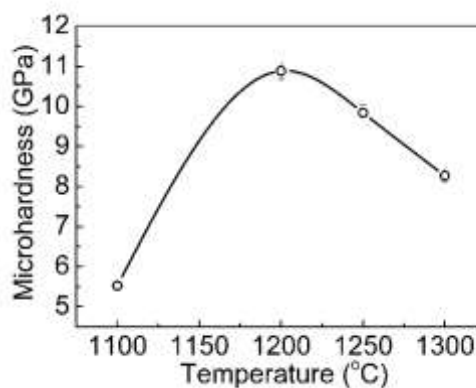
Рисунок 6.5 – РФА композитної кераміки Y_2O_3 – MgO , спеченої ІПС при $1300^\circ C$ протягом 8 хв. під тиском 50 МПа (а); параметр решітки Y_2O_3 і MgO в залежності від температури ІПС (б)

На механічні властивості нанокompозитної кераміки сильно впливає щільність кераміки та розмір зерен, які в свою чергу залежать від температури спікання. На рис. 6.6а показані щільність як функція умов ущільнення. Спікання вихідних порошків при $1100^\circ C$ не призводить до формування високощільної кераміки. Щільність нанокompозитів становила $3,6 \text{ г/см}^3$, що нижче теоретичного значення ($4,3 \text{ г/см}^3$ [12]). Ці зразки характеризуються найнижчою мікротвердістю $\sim 5 \text{ ГПа}$, тоді як найвищі значення $10,9 \text{ ГПа}$ демонструють зразки, виготовлені при $1200^\circ C$. Це набагато вище, ніж у однофазної кераміки Y_2O_3 та MgO [12, 104, 110]. Мікротвердість нанокompозитної кераміки, отриманої при 1250 і $1300^\circ C$, знижується відповідно на 10 і 20%, незважаючи на збільшення щільності з $4,2$ до $4,4 \text{ г/см}^3$. Процеси дифузійного масопереносу при високих температурах прискорюються, що призводить до видалення залишків пор в матеріалі. Поряд з усуненням пор, підвищення температури спікання сприяє зростанню зерна в зразках кераміки (рис. 6.3). Зменшення твердості за великих розмірів зерен зумовлене зменшенням протяжності границь зерен, що блокує рух дислокацій (аналогічно відношенню Холла-Петча). Щоб довести це, на рис. 6.6б показана

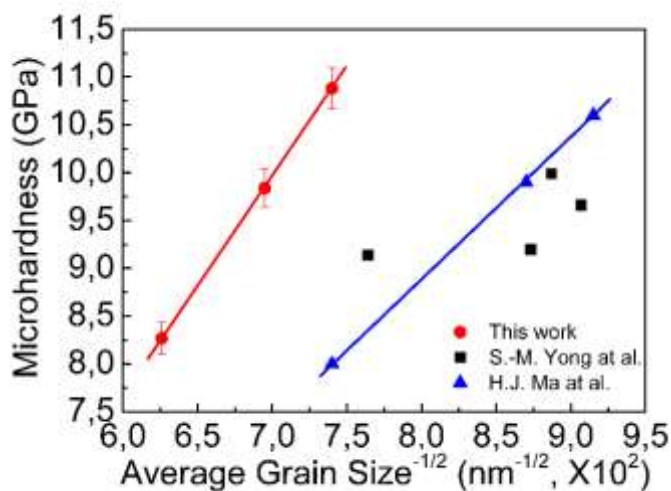
лінійна кореляція між мікротвердістю та квадратним коренем середнього розміру зерна. Розмір зерна визначально впливає на значення мікротвердості. Мікротвердість композитної кераміки з найменшою пористістю, отриманої при температурі спікання $T=1300^{\circ}\text{C}$, трохи нижча, ніж у кераміки, виготовленої при більш низьких температурах.



(a)



(б)



(в)

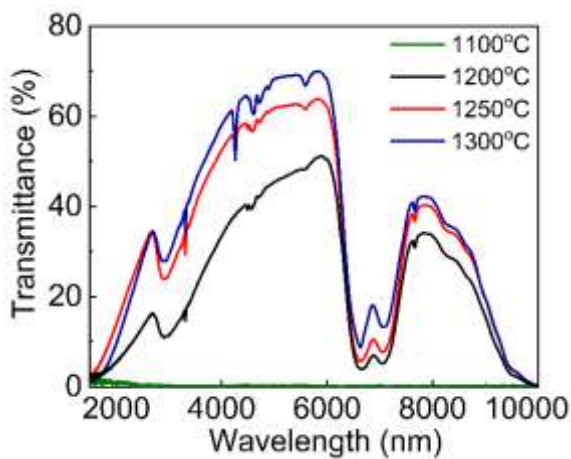
Рисунок 6.6 – Щільність та твердість по Віккерсу композитних керамік $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, спечених при $1100\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ протягом 8 хв. під тиском 50 МПа (а); співвідношення твердості та середнього розміру зерна керамік $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, спечених при $1100\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ (б, в)

На рис. 6.7 показані ІЧ-спектри пропускання зразків $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, спечених при різних температурах. Розглянемо внесок пористості та

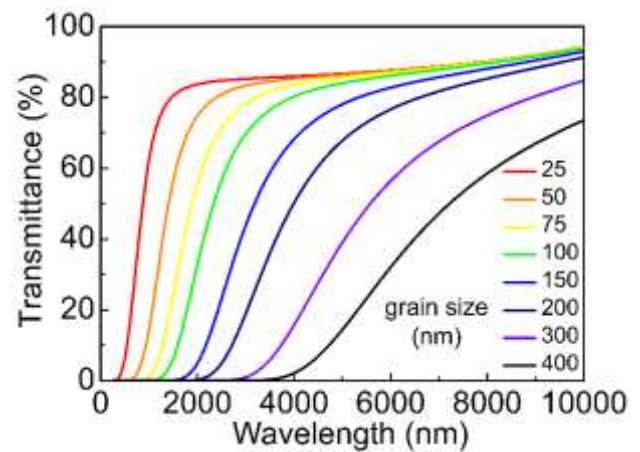
середнього розміру зерен нанокompозитної кераміки в оптичне пропускання. Мікропори в нанокompозиті погіршують оптичне пропускання через втрати на розсіювання, пов'язані з великою різницею між показниками заломлення пор і фаз, що складають композит. Кераміка, отримана при 1100°C, непрозора через численні пори, джерела розсіювання світла та незавершену структуру зерен (рис. 6.3а). Як показано на рис. 6.7а, ІЧ-пропускання нанокompозитів Y_2O_3 -MgO має тенденцію до підвищення з температурою спікання. Значення пропускання кераміки, отриманої при 1200, 1250 та 1300°C досягають 46, 62 та 68% при $\lambda=5000$ нм, відповідно. Це можна пояснити зростанням щільності з ростом температури спікання. Крім того, зниження пропускання пов'язане зрозсіянням на міжфазних границях зерен через значну різницю показника заломлення між MgO та Y_2O_3 . Найвищий коефіцієнт лінійного оптичного пропускання на рівні 68% при 5000 нм спостерігається для нанокompозиту, спеченого при $T=1300^\circ C$ (середній розмір зерна Y_2O_3 – 0,24 мкм, MgO – 0,28 мкм, рис. 6.4), отриманий коефіцієнт пропускання нижче теоретичного (85%), але порівнянний зі значеннями, про які повідомлялося раніше [19, 26, 28, 30]. Крім того, смуга поглинання кераміки Y_2O_3 -MgO досягає 9500 нм, що є найкращим для більшості використовуваних прозорих матеріалів середнього ІЧ - діапазону. Складна смуга поглинання в діапазоні 2800-4000нм (рис. 6.7а) викликана молекулами води, адсорбованої з повітря (фаза MgO має сильну гідрофільну властивість) [30, 104]. Це пов'язано з розтягуючими коливаннями гідроксильних груп (O–H). Інтенсивний широкий пік при 7000 нм відповідає асиметричним і симетричним коливанням розтягування карбоксилатних груп (O–C=O), які утворювались при синтезі горіння розчину нанопорошків і залишалися після відпалу [26, 28].

На рис. 6.7б показано пропускання, обчислене за моделлю, що включає лише ввідбиття та розсіювання [12]. При порівнянні прогнозованих результатів із експериментальними даними можна виявити дві основні відмінності (рис. 6.7а). В першу чергу оптичне пропускання в експерименті (рис. 6.7а) нижче, ніж в теорії (рис. 6.7б), що пояснюється розсіюванням на

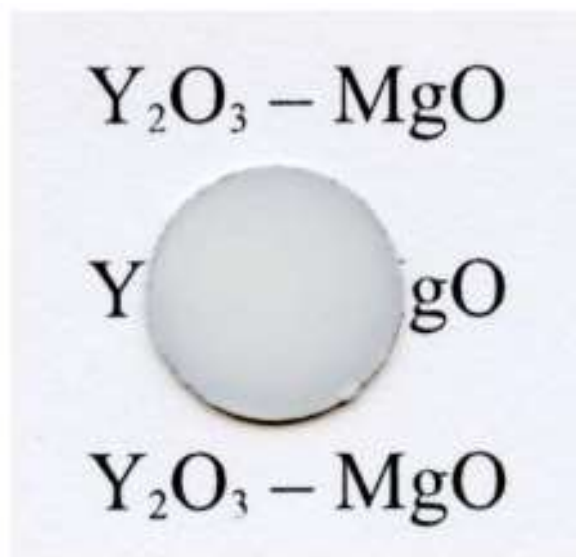
нано- та мікропорах. Крім того, теоретичні розрахунки не дають смуг поглинання у діапазоні довжин хвиль 2800-4000 нм та ~ 7000 нм, які ми пояснили вище. Однак експериментальний та теоретичний спектри добре збігаються в діапазоні коротких довжин хвиль. Відповідно до теоретичних результатів, фундаментальне поглинання за коротких довжинах хвиль ~ 1500 нм відповідає розміру зерна 150-200 нм, що добре узгоджується з експериментальними результатами для кераміки Y_2O_3 -MgO (рис. 6.4). Ці результати свідчать про те, що механічні властивості та ІЧ-пропускання можна покращити за допомогою інженерії мікроструктури за рахунок оптимізації умов спікання нанокompозиту, таких як температура спікання.



(a)



(б)

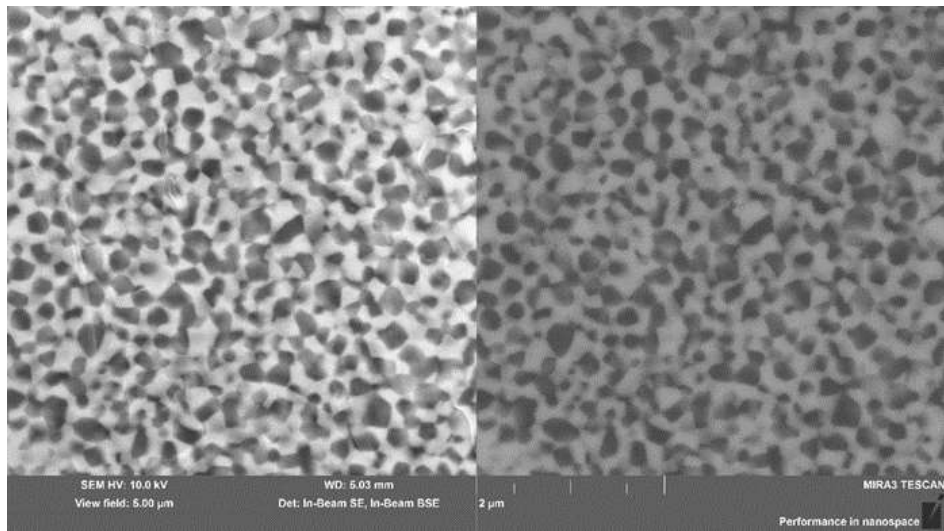


(B)

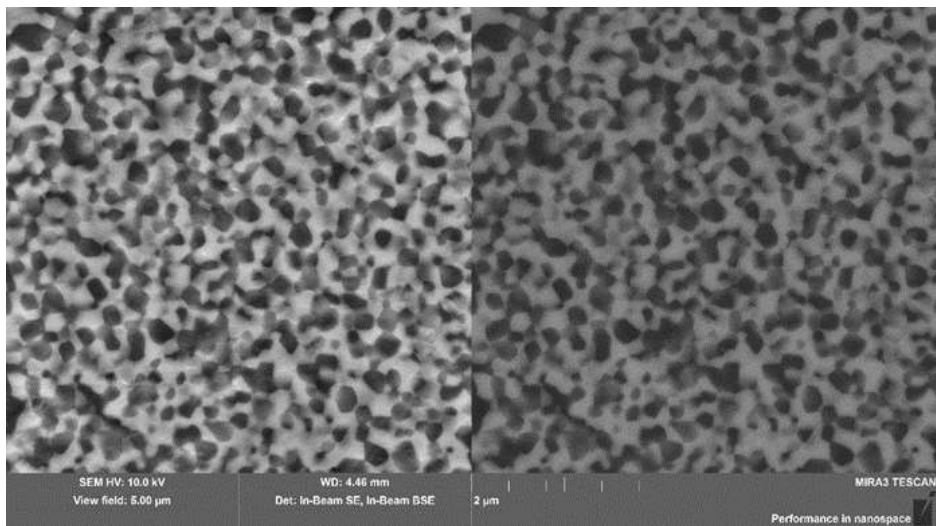
Рисунок 6.7 – ІЧ-спектри пропускання композитної кераміки Y_2O_3-MgO : експериментальні (а) та прогнозовані (б) дані; типовий вигляд композитної кераміки Y_2O_3-MgO , спеченої при $1300^\circ C$ протягом 8 хв при 50 МПа (в)

6.2 Визначення впливу домішки Ho^{3+} на мікроструктуру та оптичні властивості керамічних нанокompозитів $MgO-Y_2O_3$

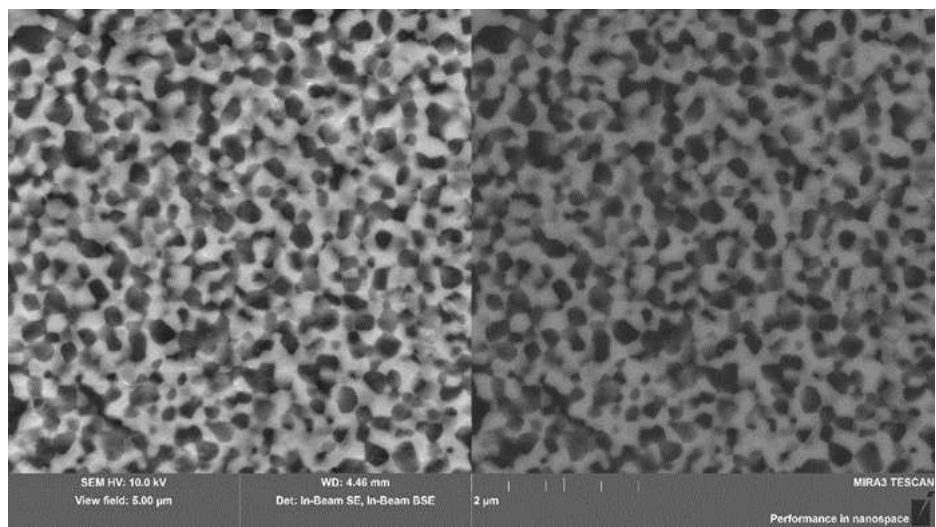
Мікроструктура, а також однорідність розподілу фаз композитної кераміки $Ho^{3+}:Y_2O_3-MgO$ з концентрацією іонів Ho^{3+} 0-12 ат.% була досліджена за допомогою методу FESEM (рис. 6.8). Результати показали, що отримана кераміка характеризується високою щільністю і відсутністю відкритих пор. Очевидних відмінностей в щільності керамік і їх пористості, залежно від концентрації гольмію, виявлено не було. Ймовірно, це можна пов'язати з низькою агломерацією вихідних нанопорошків і їх високою активністю до спікання. Для всіх керамік характерна двофазна структура з рівномірним розподілом зерен обох фаз в зразку (згідно масового контрасту, темні зерна – фаза MgO , світлі – Y_2O_3). Середній розмір зерен Y_2O_3 і MgO становив близько 200 і 190 нм відповідно, і суттєвих відмінностей у середньому розмірі зерен композиту залежно від концентрації гольмію не виявлено. Цей результат узгоджується з результатами, отриманими для системи $Er^{3+}:Y_2O_3-MgO$ [112], і може бути пов'язаний з тим, що тривалентні легуючі добавки мають мало впливати на зернограничну рухливість оксиду ітрію [83].



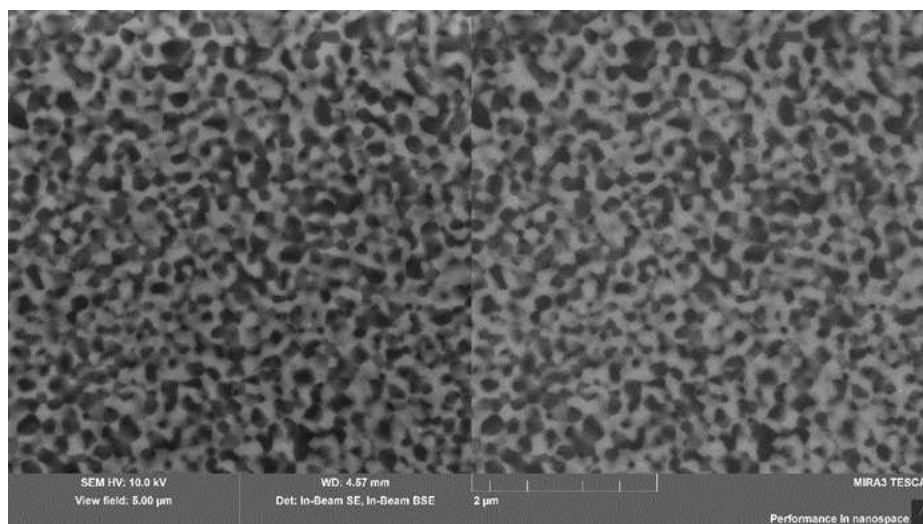
(a)



(b)



(B)



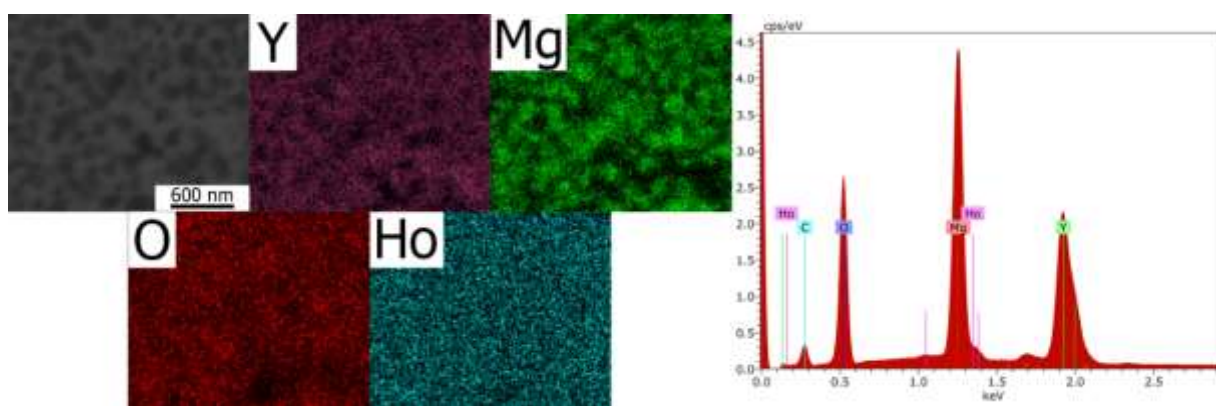
(г)

Рисунок 6.8 – Дані СЕМ чистої композитної кераміки Y_2O_3 -MgO (а) і активованої $Ho^{3+}:Y_2O_3$ -MgO з різною концентрацією іонів Ho^{3+} 3 (б), 6 (в), 12 (г) ат.%

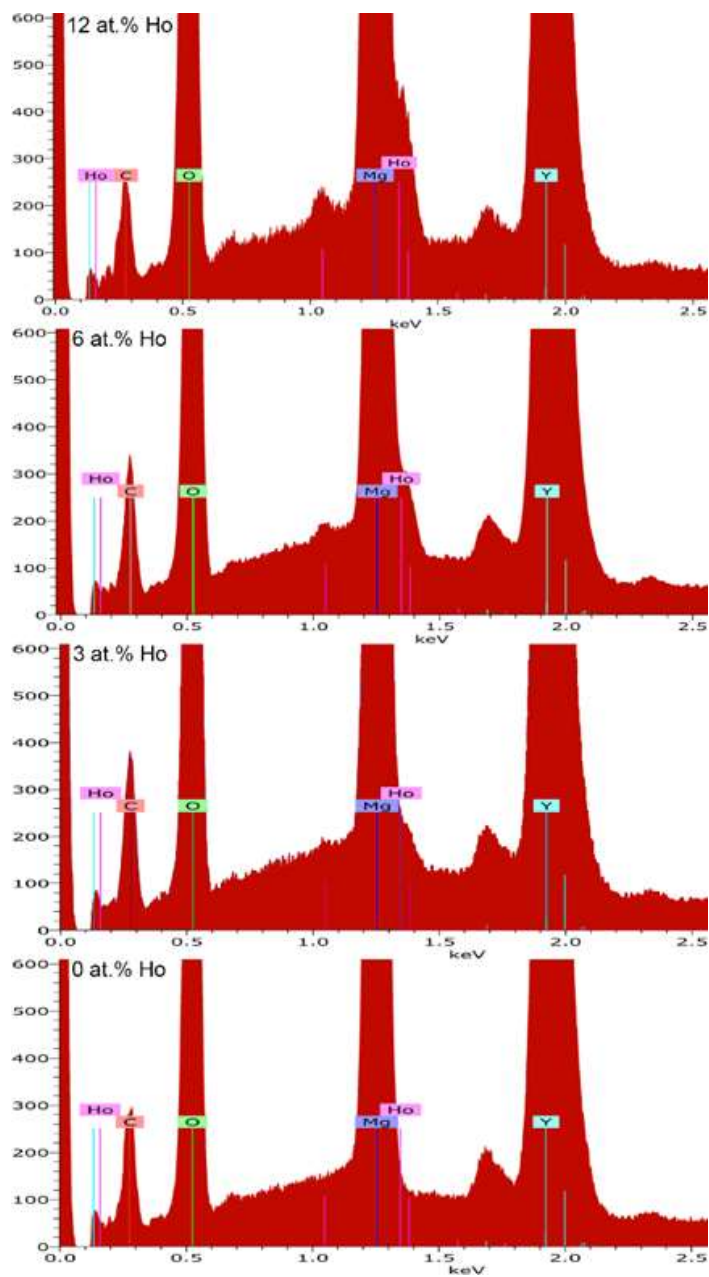
Детальне дослідження зразків кераміки на нанорозмірі методом FESEM показало, що всі зразки містять поодинокі включення домішкової фази, які локалізовані як на границях зерен, так і на потрійних стиках. Пов'язати кількість включень із вмістом гольмію не вдалося через випадкову локалізацію вторинної фази в кераміці. Типова зеренна структура з включеннями на границях зерен показана на рис. 6.10. Розмір включень становить приблизно від 1 до 15 нм. Ймовірно, включення є фазою, яка містить гольмій, а саме оксидом гольмію або карбідом гольмію, що обумовлено особливостями спікання нанопорошків методом ПС в графітових формах. Фазова діаграма Y_2O_3 - Ho_2O_3 невідома; згідно з посиланням [113] слід очікувати повної взаємної розчинності оксиду гольмію в оксиді ітрію. Таким чином, швидше за все, фазою включень є карбід гольмію. Слід зазначити, що в нелегованій композитній кераміці Y_2O_3 -MgO включень на границях зерен не спостерігалось.

Аналіз EDX підтверджує рівномірний розподіл основних компонентів кераміки (ітрію та магнію) в об'ємі кераміки (рис. 6.9а). Згідно з аналізом EDX,

співвідношення компонентів композитної кераміки є стехіометричним. Наприклад, для кераміки 3 ат.% $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ масова концентрація елементів становить: $c(\text{Mg})=28\pm 3$ мас. % (24,8 %), $c(\text{Y})=41\pm 3$ мас. % (44,0 %), $c(\text{Ho})=1,7\pm 0,2$ мас. % (2,5 %). Енерго-дисперсійний аналіз показав, що згідно з отриманими даними співвідношення компонентів суміші відповідає заявленому (табл. 6.1), а деяка розбіжність значень може бути обумовлено накладенням ліній Mg і Ho на спектрах. інтенсивність характерних ліній гольмію в діапазоні 0, 3, 6, 12% зростає (рис. 6.9б). Сторонні елементи не були виявлені в межах чутливості методу.



(a)



(б)

Рисунок 6.9 – Енерго-дисперсійний аналіз кераміки: картування за складом і характерний ЕД-спектр кераміки $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 6 ат.%(а); масштабовані спектри кераміки $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ з концентрацією гольмію 0, 3, 6, 12 ат.%(б)

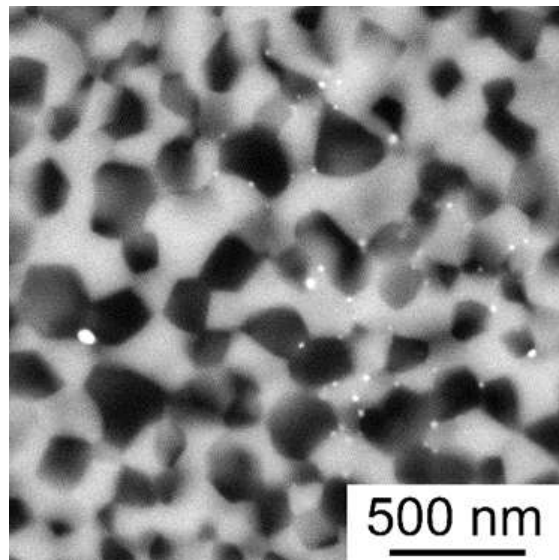


Рисунок 6.10–FESEM композитної кераміки $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Важливе значення має розчинність іонів гольмію в нанокompозиті $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Хоча очікується переважна розчинність іонів гольмію в матриці оксиду ітрію [114], утворення твердого розчину $\text{Ho}^{3+}:\text{MgO}$ не можна повністю виключити, беручи до уваги результати, наведені в [115] та нерівноважних умов синтезу. Вплив легування іонами Ho^{3+} на параметри ґратки кераміки $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ досліджено методом XRD (рис. 6.12). Типову дифрактограму для 6 ат.% $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ наведено на рис. 6.11. Зразки є сумішшю кубічної модифікації оксиду ітрію (пр. гр. *Ia3*, JCPDS No. 41-1105) і кубічної модифікації оксиду магнію (пр. гр. *Fm3m*, JCPDS No. 45-0946). Кількісний вміст фаз становить $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}57,7$ ваг.% і $\text{MgO}\text{-}42,3$ ваг.%, що відповідає об'ємному співвідношенню фаз 50:50 і корелює з теоретичними значеннями ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}58,3$ ваг.% і $\text{MgO}\text{-}41,7$ ваг.%). Домішкових фаз виявлено не було, що говорить про те, що кількість гольмій-вмісної фази, виявленої методом SEM, становить менше 1 ваг. %.

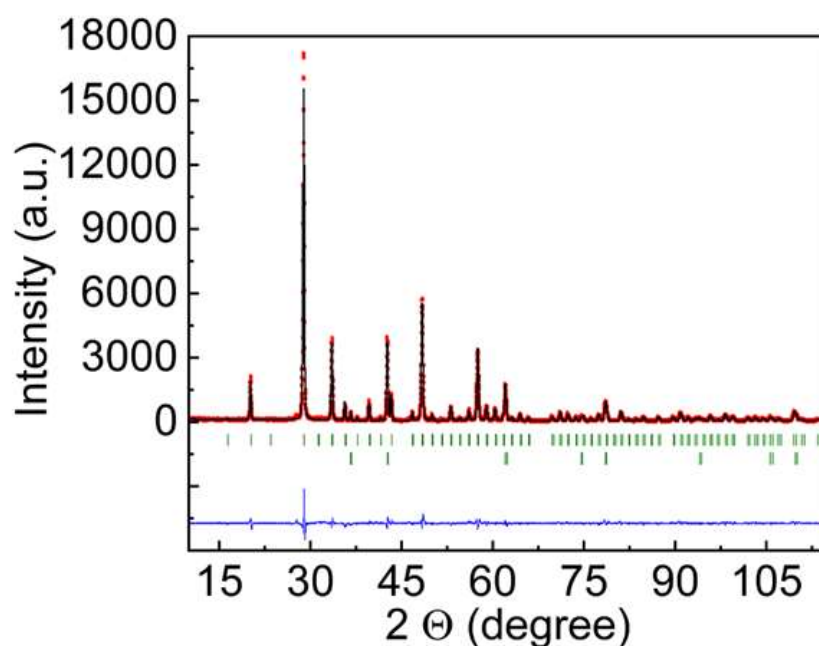


Рисунок 6.11–Дифрактограма композитної кераміки 6 ат.% $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Параметр решітки (а) оксиду ітрію прогнозовано збільшується зі зростанням концентрації Ho^{3+} в інтервалі 0, 3, 6, 12 ат. % (рис. 6.13) внаслідок часткового заміщення іонів Y^{3+} іонами Ho^{3+} трохи більшого радіусу. Лінійна залежність періоду кубічної кристалічної решітки від концентрації іона гольмію свідчить про утворення твердих розчинів заміщення $(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ в вивченому концентраційному інтервалі згідно з правилом Vegarda. Параметр решітки оксиду магнію в зазначеному концентраційному діапазоні зменшується, така поведінка свідчить про те, що іони Ho^{3+} не заміщають іони Mg^{2+} (іонний радіус $\text{Mg}^{2+} = 86$ пм) у структурі MgO . Усадка решітки MgO пов'язана з втратою частини кисню у відновному середовищі (вакуумі) при високих температурах [116].

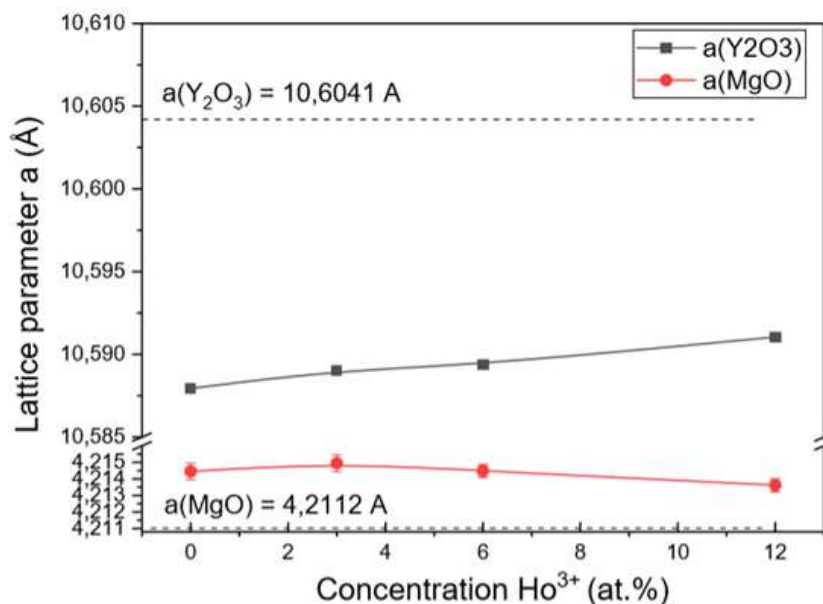


Рисунок 6.12 – Залежність параметрів решіток (a) Y₂O₃ і MgO від концентрації Ho³⁺ в ряду 0, 3, 6, 12 ат. %

Мікротвердість, як відомо, є одним з основних параметрів, що визначають параметр опору термічному удару, що особливо важливо для ІЧ-вікна та куполів [12]. Як відомо, композит Y₂O₃-MgO має покращену механічну твердість порівняно з однофазною керамікою Y₂O₃ та MgO [12]. Механічні властивості кераміки Ho³⁺:Y₂O₃-MgO були проаналізовані за методом Віккерса шляхом вдавнення піраміди в досліджуваний зразок. На рисунку 6.13 показано залежність мікротвердості композиту від концентрації іонів гольмію. Найвища твердість за Вікерсом 10,7 МПа досягається у зразку легованому 12 ат.% іонів Ho³⁺ через наявність включень карбідів гольмію із характерними розмірами до 15 нм. Це значення дещо перевищує твердість кераміки Er³⁺:Y₂O₃-MgO (~ 10 МПа) [112]. Цей факт несподіваний, оскільки кераміка Er³⁺:Y₂O₃-MgO характеризується значно меншим розміром зерен, близько 70 нм [112], у порівнянні з керамікою отриманій в цій роботі. Більші значення твердості кераміки Ho³⁺:Y₂O₃-MgO, швидше за все, пов'язані з наявністю включень карбідів гольмію із характерними розмірами до 15 нм.

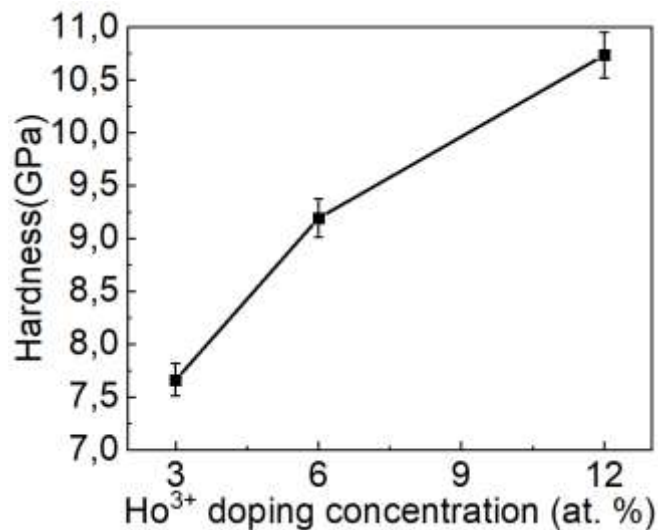


Рисунок 6.13 – твердість по Віккерсу композитних керамік Ho³⁺:Y₂O₃-MgO в залежності від концентрації іонів Ho³⁺

Оптичні властивості прозорої кераміки значною мірою залежать від її структурно-композиційної однорідності. Наприклад, щоб досягти відмінної прозорості, концентрація пор повинна бути нижче 10⁻³ об.%, а також відсутність вторинних фаз і чисті межі зерен із типовою шириною близько 1 нм. ІЧ-спектри пропускання композиційної кераміки Ho³⁺:Y₂O₃-MgO наведено на рис. 6.14. Варто зазначити, що оптичні властивості нанокompозиту Ho³⁺:Y₂O₃-MgO обмежені у видимому діапазоні через розсіювання світла на границях зерен фаз Y₂O₃ та MgO з різними показниками заломлення. Вимірний коефіцієнт пропускання трохи нижчий за теоретичний через розсіювання вторинною фазою, а також нано- та мікропори, не виявленими методом FESEM. Найвищий коефіцієнт лінійного пропускання 75% на довжині хвилі 5000 нм отримано для кераміки, легованої 3 ат.% іонів Ho³⁺ (рис. 6.14), що на 7% вище порівняно з нелегованою Y₂O₃-MgO. Оскільки зв'язок Ho-O слабший за зв'язок Y-O (енергія дисоціації зв'язку D₂₉₈ = 606 кДж моль⁻¹ і D₂₉₈ = 714 кДж моль⁻¹ відповідно [117]), ступінь іонності зв'язків Ho-O менша порівняно з Y-O. Тому заміщення певної кількості іонів Y³⁺ на іони Ho³⁺ призводить до зменшення електронної щільності атомів кисню навколо іонів гольмію [118]. Це посилить дифузію іонів ітрію і збільшить

активність до спікання, що призводить до кращого оптичного пропускання легованої кераміки порівняно з нелегованою. Крім того, збільшення концентрації активатора до 12 ат.% призводить до погіршення оптичного пропускання до 55%. Очевидно, концентрація гольмієвмісних включень, розташованих на границях зерен, змінюється для кераміки з різною концентрацією Ho^{3+} , що призводить до зниження пропускання (рис. 6.14).

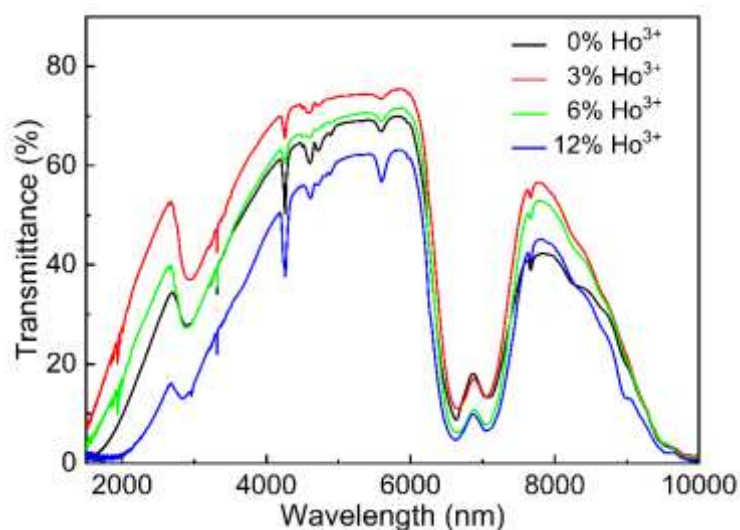


Рисунок 6.14 – Спектр пропускання в ІЧ-області композитної кераміки $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ з концентрацією іонів гольмію 0, 3, 6 та 12 ат.%.

6.3 Висновки до шостого розділу

Досліджено вплив температури спікання на процеси дифузійного масопереносу та фізичні властивості нанокompозитної кераміки $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$. Показано, що на мікротвердість нанокompозиту по Віккерсу сильно впливає розмір зерна (зміцнення Холла-Петча). Максимальна твердість по Віккерсу 10,9 ГПа досягається для кераміки, спеченої при $T=1200^\circ\text{C}$. Подальше збільшення розміру зерна викликає зниження межі повзучості та мікротвердості (при $T=1250\text{-}1300^\circ\text{C}$).

Методом іскрового спікання отримана високощільна нанокompозитна кераміка 50:50 об.% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Кераміка, синтезована при 1300°C , характеризується відсутністю пор та рівномірним розподілом фаз в об'ємі, що дозволяє ефективно стабілізувати розмір зерен кераміки в субмікронному

діапазоні. Оптична прозорість нанокompозитів MgO-Y₂O₃ (T≈68% при λ=5000 нм) реалізується для середнього розміру зерен на рівні 200-250 нм, за якого внесок розсіювання світла на міжфазних межах є мінімальним.

Методом іскрового плазмового спікання (T=1300°C, t=8 хвилин, P=50 МПа) отримано кераміку Ho³⁺:MgO-Y₂O₃ з концентрацією іонів Ho³⁺ 3, 6 і 12 ат.%. Лінійна залежність параметру кристалічної решітки оксиду ітрію від концентрації іонів гольмію свідчить про утворення твердих розчинів заміщення (Y_{1-x}Ho_x)₂O₃ у вивченому концентраційному інтервалі згідно з правилом Vegarda.

Визначено вплив домішки Ho³⁺ на мікроструктуру та оптичні властивості керамічних нанокompозитів MgO-Y₂O₃. Отримана кераміка MgO-Y₂O₃ містить включення домішкової фази, які локалізовані як на границях зерен, так і на потрійних стиках. Найвища твердість за Віккерсом 10,7 ГПа досягається у зразку, легovanому 12 ат.% іонів Ho³⁺ через наявність включень карбідів гольмію із характерними розмірами в межах 1-15 нм. Кераміка MgO-Y₂O₃:Ho³⁺ (3 ат.%) має пропускання 75% на довжині хвилі 5000 нм, що на 7% вище за нелеговану.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Проведено вибір вихідних порошків, що придатні для отримання кераміки Y_2O_3 методом спікання у твердій фазі. Встановлено, що комерційні порошки Y_2O_3 утворюють тривимірні агломерати складної ієрархії з розміром до 3-5 мікрон, та формуються з більш тонких первинних частинок з розмірами 25-60 нм (тобто є нанористалічними). Методом реакційного вакуумного спікання з використанням порошків Y_2O_3 з розміром частинок 25-50 нм синтезовано кераміку Y_2O_3 , що має оптичне пропускання біля 45 % на довжині хвилі 1030 нм. Кераміка характеризується відносною щільністю вище 99,5%, тонкою кристалічною структурою та середнім розміром зерен із діапазону 10-30 мкм.

Досліджено процеси фазоутворення в системі $Y_2O_3-La_2O_3-Yb_2O_3$ на різних стадіях синтезу прозорої кераміки. Показано, при температурі 1200-1300°C відбувається входження іонів лантану в кристалічну структуру Y_2O_3 і Yb_2O_3 , що супроводжується різким зростанням об'єму відповідних кристалічних комірок і затримкою росту кристалічних зерен. В діапазоні 1300-1400°C спостерігається розчинення фази Yb_2O_3 в матриці Y_2O_3 . Повне розчинення La_2O_3 в матриці Y_2O_3 відбувається при температурах вище 1400°C.

Досліджено вплив температури відпалу в діапазоні температур $T=600-1200^\circ C$ на мезоструктуру порошкових компактів $Y_2O_3:Yb^{3+}$ та властивості отриманих з них керамік. Показано, що попередній відпал компактів доцільно проводити при максимально можливих температурах, за яких не відбувається спікання зі зближенням центрів частинок, а фактор росту розміру пор не перевищує 1,3 за результатами ртутної порометрії. Компакти, що відпалено $T=800^\circ C$, характеризуються оптимальною мезоструктурою з точки зору ефективності ущільнення при подальшому вакуумному спіканні. Кераміка Y_2O_3 , що виготовлена з компактів, попередньо відпалених при 800°C, демонструє найвищу оптичну якість, лінійне оптичне пропускання складає 72% на довжині хвилі $\lambda=1100$ нм. Підвищення температури відпалу до 900 та

1000°C призводить до ущільнення компактів під час відпалу та до зниження вільної енергії порошкової системи перед наступним етапом вакуумного спікання, що сприяє збереженню залишкової пористості у фінальній кераміці та знижує її оптичне пропускання.

Показано, що температура спікання в діапазоні 1750–1825°C має істотний вплив на мікроструктуру та оптичні властивості кераміки Y_2O_3 . Оптичне пропускання кераміки, а також розмір зерна значно зростають із підвищенням температури спікання від 1750 до 1800–1825°C. Ступінчасту зміну середнього розміру зерна з температурою спікання можна віднести до комплексіонного переходу першого роду, який супроводжується різким збільшенням зернограничної рухливості. Кераміка, синтезована при $T=1800^\circ$, характеризується найвищою оптичною однорідністю, оптичний коефіцієнт пропускання становить 63% при 400 нм, 79% при 1050 нм і 83% при 5000 нм.

Досліджено вплив комплексної домішки, Zr^{4+} та La^{3+} , що сприяє спіканню, на мікроструктуру й оптичні властивості кераміки оксиду ітрію. Показано, що іони La^{3+} вносять механічні напруги, які активують процеси ущільнення, а іони Zr^{4+} ефективно інгібують процеси рекристалізації під час спікання кераміки Y_2O_3 , внаслідок чого середній розмір зерен зменшується більш ніж на порядок. Встановлена оптимальна концентрація комплексної домішки іонів $La^{3+}+Zr^{4+}$ (0,5 ат. % та 1,5 ат.%, відповідно) для одержання оптичної кераміки Y_2O_3 з оптичним пропусканням 77% на довжині хвилі 1100 нм.

Визначено фізико-хімічні умови формування аморфних прекурсорів та нанопорошків в системі $MgO-Y_2O_3$. Методом самопоширюваного гліцин-нітратного синтезу з надлишком гліцину і азотної кислоти синтезовані композитні нанопорошки $MgO-Y_2O_3$ (1:1 за об'ємом). Показано, що порошок прекурсорі містить близько 19% проміжних продуктів реакції, які видаляються наступним відпалом. Досліджено еволюцію морфології наночастинок $MgO-Y_2O_3$ в процесі термічної обробки. Кристалізація прекурсора відбувається при температурі прожарювання вище 600°C і

призводить до нуклеації кристалічних фаз MgO і Y₂O₃. Показано, що прожарювання при температурах від 800 до 1000°C приводить до формування нанокристалів з розмірами від 20 до 70 нм, відповідно. Оптичні характеристики композитної кераміки Y₂O₃–MgO, отриманої методом ПС, покращуються зі збільшенням температури прожарювання порошків. Найвищий коефіцієнт пропускання (71%) спостерігається для кераміки, отриманої з порошків, прожарених при 1000°C.

Досліджено вплив температури спікання на процеси дифузійного масопереносу та фізичні властивості нанокompозитної кераміки MgO–Y₂O₃. Максимальна твердість по Віккерсу 10,9 ГПа досягається для кераміки, спеченої при T=1200°C. Подальше зростання зерна (T=1250-1300°C) викликає зниження межі повзучості та мікротвердості. Кераміка, синтезована при 1300°C, характеризується відсутністю пор та рівномірним розподілом фаз в об'ємі, що дозволяє ефективно стабілізувати розмір зерен кераміки в субмікронному діапазоні. Оптична прозорість нанокompозитів MgO–Y₂O₃ (T≈68% при λ=5000 нм) реалізується для середнього розміру зерен на рівні 200-250 нм, за якого внесок розсіювання світла на міжфазних межах є мінімальним.

Методом іскрового плазмового спікання (T=1300°C, t=8 хвилин, P=50 МПа) отримано кераміку Ho³⁺:MgO–Y₂O₃ з концентрацією іонів Ho³⁺ 3, 6 і 12 ат.%. Лінійна залежність параметра кристалічної решітки оксиду ітрію від концентрації іонів гольмію свідчить про утворення твердих розчинів заміщення (Y_{1-x}Ho_x)₂O₃ згідно з правилом Вегарда. Визначено вплив домішки Ho³⁺ на мікроструктуру та оптичні властивості керамічних нанокompозитів MgO–Y₂O₃. Найвища твердість за Віккерсом 10,7 ГПа досягається у зразку, легovanому 12 ат.% іонів Ho³⁺ через наявність включень карбідів гольмію із характерними розмірами до 15 нм. Кераміка MgO–Y₂O₃:Ho³⁺ (3 ат.%) характеризується пропусканням 75% на довжині хвилі 5000 нм, що вище за таке для нелегованої.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. H. Eilers, Fabrication, optical transmittance, and hardness of IR-transparent ceramics made from nanophase yttria, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 4711–4717.
2. L. Gan, Y.J. Park, H. Kim, J.M. Kim, J.W. Ko, J.W. Lee, Fabrication of submicron-grained IR-transparent Y_2O_3 , ceramics from commercial nano-raw powders, *Ceram. Int.* 41 (9) (2015) 11992–11998.
3. S. Takeuchi, The mechanism of the inverse Hall-Petch relation of nanocrystals *Scr. Mater.* 44 (8-9) (2001) 1483–1487.
4. R.S. Roth, T. Negas, L.P. Cook, *Phase Diagrams for Ceramists*, Published by The American Ceramic Society 4 (1981) 101.
5. U. Griebner, V. Petrov, K. Petermann, V. Peters, Passively Mode-Locked Yb:Lu₂O₃ Laser, *Opt. Expr.* 12 (14) (2004) 3125–30.
6. R.A. Lefever, J. Matsko, Transparent yttrium oxide ceramics. *Mat. Res.Bull.* 2(9) (1967) 865–869.
7. X. H. Wang, X. Y. Deng, H. L. Bai, H. Zhou, W. G. Qu, L. T. Li, I.-W. Chen, Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, II: BaTiO₃ and Ni–Cu–Zn Ferrite, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 438–43.
8. K. Bodisova, P. Sajgalik, D. Galusek, and P. Svancarek, Two-Stage Sintering of Alumina with Submicrometer Grain Size, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 330–2.
9. Y. Lee, Y. Kim, M. Mitomo, D. Kim, Fabrication of Dense Nanostructured Silicon Carbide Ceramics through Two-Step Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1803–5.
10. N. Saito, S. Matsuda, T. Ikegami, Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2023) 8.
11. W. H. Rhodes, Controlled Transient Solid Second-Phase Sintering of Yttria, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1) (1981) 13–9.
12. D.C. Harris, L.R. Cambrea, L.F. Johnson, R.T. Seaver, M. Baronowski, R. Gentilman, C.S. Nordahl, T. Gattuso, S. Silberstein, P. Rogan, T. Hartnett, B. Zelinski, W. Sunne, E. Fest, W.H. Poisl, C.B. Willingham, G. Turri, C. Warren, M.

- Bass, D.E. Zelmon, S.M. Goodrich, Properties of an Infrared-Transparent MgO:Y₂O₃ Nanocomposite, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3828–3835.
13. Lin-Lin Zhu, Young-Jo Park, Lin Gan, Shin-Il Go, Ha-Neul Kim, Jin-Myung Kim, Jae-Woong Ko, Effects of the Zr concentration on transparent Y₂O₃ Ceramics fabricated by vacuum pre-sintering and a subsequent HIP treatment, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 7854–7861.
 14. Binglong Liu, Jiang Li, Maxim Ivanov, Wenbin Liu, Jing Liu, Tengfei Xie, Shangjun Zhuo, Yubai Pan, Jingkun Guo, Solid-state reactive sintering of Nd:YAG transparent ceramics: The effect of Y₂O₃ powders pretreatment, *Opt. Mater.* 36 (2014) 1591–1597.
 15. Y. Liang, Z. Wu, E. Fu, J. Du, P. Wang, Y. Zhao, Y. Qiu, Z. Hu, Refinement process and mechanisms of tungsten powder by high energy ball milling, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 67 (2017) 281.
 16. А.А. Ремпель, А.А. Валеева, Материалы и методы нанотехнологий, Учебное пособие, Екатеринбург Издательство Уральского университета (2015), 137 с.
 17. H.-M. Oh, Y.-J. Park, H.-N. Kim, J.-W. Ko, H.-K. Lee, Effect of milling ball size on the densification and optical properties of transparent Y₂O₃ ceramics, *Ceram. Int.* 47 (2021) 4681-4687.
 18. H.-M. Oh, Y.-J. Park, H.-N. Kim, J.-W. Ko, H.-K. Lee, Effect of powder milling routes on the sinterability and optical properties of transparent Y₂O₃ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 775-780.
 19. D.T. Jiang, A.K. Mukherjee, Spark Plasma Sintering of an Infrared-Transparent Y₂O₃–MgO Nanocomposite, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 769-773.
 20. Shengquan Xu, Jiang Li, Huamin Kou et al. Spark plasma sintering of Y₂O₃–MgO composite nanopowder synthesized by the esterification sol–gel route, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3312.
 21. C.-H. Chen, J.K.M. Garofano, C.K. Muoto et al. A foaming esterification sol-gel route for the synthesis of magnesia-yttria nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 367.

22. V.L. Blair, Z.D. Fleischman, L.D. Merkle et al. Co-precipitation of rare-earth-doped Y_2O_3 and MgO nanocomposites for mid-infrared solid-state lasers, *Applied Optics* 56 (2017) B154-B158.
23. A. Iyer, J.K.M. Garofano, J. Reutenaur, A Sucrose-Mediated Sol–Gel Technique for the Synthesis of MgO– Y_2O_3 Nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 346.
24. A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev et al., Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14493.
25. F. Deganello, A.K. Tyagi, Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 64 (2018) 23-61.
26. H.J. Ma, W.K. Jung, C.B. Do, K. Kim, Influence of microstructure control on optical and mechanical properties of infrared transparent Y_2O_3 -MgO nanocomposite, *Ceram. Int.* 41 (2017) 305–701.
27. S.Ghorbani, R.Sh.Razavi, M.R.Loghman-Estarki et al. Development of MgO– Y_2O_3 Composite Nanopowder by Pechini Sol–Gel Method: Effect of Synthesis Parameters on Morphology, Particle Size, and Phase Distribution, *J. Clust. Sci.* 43 (2017) 345.
28. Ju. Xie, X. Mao, X. Li, B. Jiang, L. Zhang, Influence of moisture absorption on the synthesis and properties of Y_2O_3 –MgO nanocomposites, *Ceram. Int.* 43 (2017) 40-44.
29. C.-H. Chen, J. K. M. Garofano, C. K. Muoto, A.L. Mercado, S.L. Suib, M. Aindow, M. Gell, E.H. Jordan. A foaming esterification sol–gel route for the synthesis of magnesia–yttria nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 367–371.
30. S. Xu, J. Li, C. Li, Y. Pan, J. Guo. Hot pressing of infrared-transparent Y_2O_3 –MgO nanocomposites using sol–gel combustion synthesized powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1019–1026.

31. S. Ghorbani, R.S. Razavi, M.R. Loghman-Estarki, A. Alhaji, Synthesis of MgO–Y₂O₃ composite nanopowder with a high specific surface area by the Pechini method, *Ceram. Int.* 43 (2016) 345–354.
32. A. Ikesue, Y.L. Aung, Ceramic laser materials, *Nat. Photonics* 2 (12) (2008) 721–727.
33. M.N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, New York, Dekker, 2003., p. 875.
34. Н.А. Торопов, Л.Н. Булак *Кристаллография и минералогия*. Л.: Изд-во лит. по строительству, (1972) 503 с.
35. L.B. Kong Y.Z. Huang, *Transparent Ceramics*, Springer, 2015, 734 p.
36. Y.H. Huang, D.L. Jiang, J.X. Zhang, Q.L. Lin, Fabrication of Transparent Lanthanum-Doped Yttria Ceramics by Combination of Two-Step Sintering and Vacuum Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 92(12) (2009) 2883–7.
37. S.N. Bagayev, V.V. Osipov, V.A. Shitov, E.V. Pestryakov, V.S. Kijko, R.N. Maksimov, K.E. Lukyashin, A.N. Orlov, K.V. Polyakov, V.V. Petrov, Fabrication and Optical Properties of Y₂O₃-Based Ceramics with Broad Emission Bandwidth, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (16) (2012) 4257–62.
38. S.Z. Lu, Q.H. Yang, Y.G. Wang, Y.H. Li, D.D. Huang, Luminescent Properties of Eu:Y_{1.8}La_{0.2}O₃ Transparent Ceramics for Potential White LED Applications, *Opt. Mater.* 35 (4) (2013), 718–21.
39. H. Conrad, Electroplasticity in metals and ceramics *Mater. Sci. Eng. A* 287 (2000) 276–287.
40. U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method *Mater. Sci. Eng. A* 394 (1–2) (2005) 139–148.
41. O. Kostyuk, B. Dzundza, M. Maksymuk, V. Bublik, L. Chernyak, Z. Dashevsky, Development of Spark Plasma Sintering (SPS) for preparation of nanocrystalline p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ thermoelectric material, *Physics and Chemistry of Solid State* 21 (4) (2020) 628-634.

42. Shengquan Xu, Jian Li, Huamin Kou, Yun Shi, Jingkun Guo, Spark plasma sintering of Y₂O₃-MgO composite nanopowder synthesized by the esterification sol-gel route, *Ceram. Int.* 41 (2) (2015) 3312–33171.
43. D.A. Permin, S.V. Egorov, A.V. Belyaev, S.S. Balabanov, V.A. Koshkin, M.S. Boldin, A.V. Novikova, O.V. Timofeev, I.V. Ladenkov Microwave Sintering of IR-Transparent Y₂O₃-MgO Composite Ceramics, *Ceram. Int.* 49 (2023) 7236–7244.
44. Xu, S., Li, J., Li, C., Pan, Y., & Guo, J.. Infrared-Transparent Y₂O₃-MgO Nanocomposites Fabricated by the Glucose Sol-Gel Combustion and Hot-Pressing Technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(9) (2015), 2796–2802.
45. M. Ivanov, Y. Kopylov, V. Kravchenko, S. Zayats, Sintering and optical quality of highly transparent Yb-doped yttrium lanthanum oxide ceramics, *Phys. Status Solidi C* 10 (2013) 940-944.
46. S.S. Balabanov, Yu.V. Bykov, S.V. Egorov, A.G. Ereemeev, E.M. Gavrishchuk, E.A. Khazanov, I.B. Mukhin, O.V. Palashov, D.A. Permin, V.V. Zelenogorsky, Transparent Yb:(YLa)₂O₃ ceramics produced by self-propagating high-temperature synthesis and microwave sintering, *Opt. Mater.* 35 (2013) 727–730.
47. P. Hogan, T. Stefanik, C. Willingham, R. Gentilman, Transparent Yttria for IR Windows and Domes – Past and Present, 10th DoD Electromagnetic Windows Symposium Norfolk, Virginia, May 19, 2004
48. Qiuhong Yang, Shenzhou Lu, Bin Zhang, Haojia Zhang, Jun Zhou, Zhijun Yuan, Yunfeng Qi, Qihong Lou, Preparation and laser performance of Nd-doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramic, *Opt. Mater.* 33 (2011) 692–694.
49. X. Mao, X. Li, M. Feng, J. Fan, B. Jiang, L. Zhang, Cracks in transparent La-doped yttria ceramics and the formation mechanism, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3137-3143.
50. P. Duwez, F.H. Brown. The zirconia–yttria system. *J. Electrochem Soc.* 98 (1951) 356–62.

51. Xiaorui Hou, Effect of ZrO_2 on the sinterability and spectral properties of $(Yb_{0.05}Y_{0.95})_2O_3$ transparent ceramic, *Optic. Mat.* 32(9) (2010) 920-923.
52. Qing Yi, Shengming Zhou, Hao Teng, Hui Lin, Xiaorui Hou, Tingting Jia, Structural and optical properties of $Tm:Y_2O_3$ transparent ceramic with La_2O_3 , ZrO_2 as composite sintering aid, *J.Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 381–388.
53. S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Verneker, A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures, *Combustion and Flame* 40 (1981) 71-79.
54. N.A. Dulina, V.N. Baumer, M.I. Danylenko et al. Effects of phase and chemical composition of precursor on structural and morphological properties of $(Lu_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ nanopowders. *Ceram. Int.* 39 (2013) 2397–2404.
55. S.S. Balabanov, Y.V. Bykov, S.V. Egorov et al. $Yb:(YLa)_2O_3$ laser ceramics produced by microwave sintering, *Quantum Electron.* 43 (2013) 396–400.
56. M. Ivanov, Y. Kopylov, V. Kravchenko et al. Highly transparent ytterbium doped yttrium lanthanum oxide ceramics, *J. Rare Earths* 32 (2014) 254–258.
57. S.S. Li, X.W. Zhu, J. Li et al. Fabrication of 5 at.% $Yb:(La_{0.1}Y_{0.9})_2O_3$ transparent ceramics by chemical precipitation and vacuum sintering, *Opt. Mater.* 71 (2017) 56–61.
58. V.N. Abramov, A.I. Kunznetsov. Fundamental absorption of Y_2O_3 and $YAlO_3$, *Sov. Phys. Solid State* 20 (1978) 399–402.
59. D. Yan, X. Xu, H. Lu, Y. Wang, P. Liu, J. Zhang, Fabrication and properties of Y_2O_3 transparent ceramic by sintering aid combinations, *Ceram. Int.* 42 (2016) 16640-16643.
60. V.V. Osipov, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, V.I. Solomonov, Properties of transparent $Re^{3+}:Y_2O_3$ ceramics doped with tetravalent additives, *Opt. Mater.* 50 (2015) 65–70.
61. Q. Yang, C.G. Dou, J. Ding, X.M. Hu, J. Xu, Spectral characterization of transparent $(Nd_{0.01}Y_{0.94}La_{0.05})_2O_3$ laser ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 111918.

62. X. Li, X. Mao, M. Feng, S. Qi, B. Jiang, L. Zhang, Fabrication of transparent La-doped Y_2O_3 ceramics using different La_2O_3 precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2549-2553.
63. Y. Zhao, Design of Higher-k and More Stable Rare Earth Oxides as Gate Dielectrics for Advanced CMOS Devices, *Materials*, 5 (2012), 1413-1438.
64. O.V. Chudinovych, E.R. Andrievskaya, Vzayemodiya oksydiv lantanu, itriyu ta iterbiyu pry temperaturi 1500°C (in Ukrainian), *Visnyk ONU. Khimiya*, 21(2) (2016) 58.
65. L.M. Lopato, B.S. Nigmanov, A.V. Shevchenko, Z.A. Zaitseva, Phase relations in the La_2O_3 - Y_2O_3 system, *Inorg. Mater.* 22 (1986) 678-681.
66. M. Yoshimura, X.-Z. Rong, Various solid solutions in the systems Y_2O_3 - R_2O_3 (R=La, Nd, and Sm) at high temperature, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 1961-1963.
67. Sputtering by Particle Bombardment II: Sputtering of Alloys and Compounds, *Electron and Neutron Sputtering, Surface Topography*, R. Behrisch (ed.), *Topics in Applied Physics*, 52, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1983) 394.
68. Q. Yi, S. Zhou, H. Teng, H. Lin, T.T. Jia Structural and optical properties of Tm: Y_2O_3 , transparent ceramic with La_2O_3 , ZrO_2 , as composite sintering aid, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2) (2012) 381–388
69. H.-M. Oh, H.-N. Kim, Y.-J. Park, J.-W. Ko, H.-K. Lee, Influence of starting Y_2O_3 and Nd_2O_3 powders characteristics on optical properties of highly transparent Nd: Y_2O_3 ceramics, *Opt. Mater.* 121 (2021) 111562.
70. R. Selvamani, S. Kumar, G. Singh, D. Sen, P.U. Sastry, Effect of particle and pore morphology on optical transmission of yttria based laser host ceramics: A small-angle scattering investigation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 537 (2023) 104-110.
71. S. Balabanov, D. Permin, T. Evstropov, P. Andreev, L. Basyrova, P. Camy, M. Baranov, X. Mateos, P. Loiko, Hot pressing of Yb: Y_2O_3 laser ceramics with LiF sintering aid, *Opt. Mater.* 119 (2021) 111349.
72. D. Yin, J. Wang, M. Ni, P. Liu, Z. Dong, D. Tang, Fabrication of Highly Transparent Y_2O_3 Ceramics with CaO as Sintering Aid, *Materials* 14 (2021) 444.

73. H.E. Exner, G. Petzow, A critical assessment of porosity coarsening during solid state sintering, *Adv. Sci. Technol.* 45 (2006) 539–548.
74. H.E. Exner, C. Müller, Particle Rearrangement and Pore Space Coarsening During Solid-State Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1384–1390.
75. A. Krell, J. Klimke, Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1985–1992.
76. R.L. Coble, Effects of particle-size distribution in initial-stage sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 461–466.
77. J.A. Varela, O.J. Whittemore, E. Longo, Pore size evolution during sintering of ceramic oxides, *Ceram. Int.* 16 (1990) 177–189.
78. J.-Y. Kim, M. Miyashita, N. Uchida, K. Uematsu, Change of internal/pore structure in alumina green body during initial sintering, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 6609–6614.
79. T. Spusta, J. Svoboda, K. Maca, Study of pore closure during pressureless sintering of advanced oxide ceramics, *Acta Mater.* 115 (2016) 347–353.
80. C. Fang, Z. Jing, X. Qin, J. Nie, G. Zhou, S. Hu, Z. Wang, S. Wang, Y. Liang, Effect of heat treatment of green bodies on the sintering and optical properties of large-size and thick transparent YAG ceramics, *Ceram. Int.* 47 (2021) 9606–9612.
81. A. Akash, M.J. Mayo, Pore growth during initial-stage sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2948–2952.
82. R.P. Yavetskiy, A.G. Doroshenko, S.V. Parkhomenko, I.O. Vorona, A.V. Tolmachev, D.Yu. Kosyanov, A.A. Vornovskikh, A.M. Zakharenko, V.Yu. Mayorov, L. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, V.V. Multian, V.Ya. Gayvoronsky, Microstructure evolution during reactive sintering of $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ transparent ceramics: influence of green body annealing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3867–3875.
83. Pei-Lin Chen, I-Wei Chen, Grain Boundary Mobility in Y_2O_3 : Defect Mechanism and Dopant Effects, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1801–1809.

84. P.R. Cantwell, M. Tang, S.J. Dillon et al. Grain boundary complexions, *Acta Mater.* 62 (2014) 1–48.
85. S.A. Bojarski, S.L. Ma, W. Lenthe et al. Changes in the grain boundary character and energy distributions resulting from a complexion transition in Ca-doped yttria, *Metall. Mater. Trans. A* 43 (2012) 3532–3538.
86. P.R. Cantwell, S.L. Ma, S.A. Bojarski et al. Expanding time–temperature–transformation (TTT) diagrams to interfaces: A new approach for grain boundary engineering, *Acta Mater.* 106 (2016) 78–86.
87. L.L. Zhu, Y.J. Park, L. Gan et al. Fabrication and characterization of highly transparent Er:Y₂O₃ ceramics with ZrO₂ and La₂O₃ additives, *Ceram. Int.* 43 (2017) 13127–13132.
88. Y. Hu, M. Shahid, W. Pan. Tunable ultraviolet/visible to near-infrared down-conversion luminescence in the Er³⁺, Yb³⁺ co-doped (Y_{0.88}La_{0.09}Zr_{0.03})₂O₃ transparent ceramics, *Opt. Mater.* 72 (2017) 40–44.
89. P. Deshmukh, S. Satapathy, A. Ahlawat, et al. (Yb_{0.01}Zr_{0.02}La_{0.01}Y_{0.96})₂O₃ transparent ceramic: Fabrication, structural and optical characterization for IR emission. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 28 (2017) 11020–11028.
90. K.J. Ning, J. Wang, D.W. Luo et al. Fabrication and characterization of highly transparent Yb³⁺:Y₂O₃ ceramics, *Opt. Mater.* 50 (2015) 21–24.
91. L.L. Zhu, Y.J. Park, L. Gan et al. Effects of ZrO₂–La₂O₃ co-addition on the microstructural and optical properties of transparent Y₂O₃ ceramics, *Ceram. Int.* 43 (2017) 8525–8530.
92. Snetkov IL, Balashov VV. Thermo-optical properties of Ho:Y₂O₃ ceramics, *Opt. Mater.* 100 (2020) 109617.
93. Wyckoff RWG. *Crystal Structures*, Vol. 1, 2nd Edn. New York: John Wiley Interscience Publishers, 1963.
94. A.P. Patel, C.R. Stanek, M.R. Levy, A. Chroneos, R.W. Grimes, Defect volumes of BO₂ doped Y₂O₃ (B=Ti, Zr, Hf and Ce), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 3111–3113.

95. P. Melnikov, V. A. Nascimento, L. Z. Z. Consolo et al., Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and modeling of intermediate oxynitrates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111 (2013) 115.
96. Li-Hui Yin, Xu-Ping Liu, Lu-Yao Yi et al., Structural characterization of calcium glycinate, magnesium glycinate and zinc glycinate, *Journal of Innovative Optical Health Sciences* 10 (2017) 1650052.
97. Youjin Zhang, Minrui Gao, Kaidong Han et al., Synthesis, characterization and formation mechanism of dumbbell-like $YOHCO_3$ and rod-like $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$, *J. Alloys Compd.* 474 (2009) 598.
98. S. Stopic, C. Dertmann, G. Modolo, Synthesis of Magnesium Carbonate via Carbonation under High Pressure in an Autoclave, *Metals* 8 (2018) 993.
99. J. Mouzon, PhD Thesis Synthesis of $Yb:Y_2O_3$ Nanoparticles and Fabrication of Transparent Polycrystalline Ytria Ceramics, Luleå University of Technology, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Division of Engineering Materials (2005) 138 p.
100. J. Xie, X. Mao, Q. Zhu, B. Jiang, L. Zhang, Influence of synthesis conditions on the properties of Y_2O_3 -MgO nanopowders and sintered nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4095-4101.
101. Zhiping Zhang, Yajun Zheng, Yuwen Ni, Zhongmin Liu, Jiping Chen, Xinmiao Liang Temperature- and pH-Dependent Morphology and FT-IR Analysis of Magnesium Carbonate Hydrates, *J. Phys. Chem. B.* 110(26) (2006) 12969-12973.
102. M. Yong, D.H. Choi, K. Lee, Temperature on the Optical and Mechanical Properties of Y_2O_3 -MgO Nanocomposite, *Arch. Metall. Mater.* 63 (2018) 1481.
103. Gan Song, Xun Zhu Rong, Chen Qiang Liao et al., An investigation of CO_2 adsorption kinetics on porous magnesium oxide, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 175.

104. S. Xu, J. Li, C. Li, Yu. Pan, J. Guo, Infrared-Transparent Y_2O_3 -MgO Nanocomposites Fabricated by the Glucose Sol-Gel Combustion and Hot-Pressing Technique, *J. Am. Ceram. Soc.* 1 (2015) 1-7.
105. A. Krell, H.-W. Ma, Sintering Transparent and Other Sub- μ m Alumina: The Right Powder, *Ber. Dt. Keram. Ges.* 80 (2003) E41-E45.
106. Y. Du, Z.P. Jin, Thermodynamic assessment of the $YO_{1.5}$ -MgO system, *J. Alloys Compd.* 176 (1991) L1-L4.
107. J. Wang, D. Chen, E.H. Jordan, M. Gellz, Infrared-Transparent Y_2O_3 -MgO Nanocomposites Using Sol-Gel Combustion Synthesized Powder, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3535-3538.
108. M.S. Akchurin, R.V. Gainutdinov, R.M. Zakalyukin, A.A. Kaminskii, Structure, properties, and formation models of optical ceramics, *J. Surf. Investigat.* 2 (2008) 716-721.
109. M.S. Akchurin, R.M. Zakalyukin, A.A. KaminskiI, I.I. Kuppenko, Twinning as a possible mechanism of stress relaxation accompanying the formation of refractory crystalline oxides: Polycrystalline ceramics and single crystals, *Doklady Physics* 54 (2009) 367-369.
110. R.W. Rice, C.C. Wu, F. Borchelt, Hardness-Grain-Size Relations in Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 2539-2553.
111. D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, Pressureless Sintering of Translucent MgO Ceramics, *Scr. Mater.* 59 (2008) 757-759.
112. Ho Jin Ma, Jung Wook Ki, Youngtae Park, Kim Do Kyung, A novel approach of an infrared transparent Er: Y_2O_3 -MgO nanocomposite for eye-safe laser ceramics, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 11096-11103.
113. Shengquan Xu, Li Jiang, Chaoyu Li, Yubai Pan, Jingkun Guo, Infrared-transparent Y_2O_3 -MgO nanocomposites fabricated by the glucose sol-gel combustion and hotpressing technique, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2796-2802.
114. E.R. Andrievskaya, Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2363-2368.

115. T. Sanamyan, C. Cooper, G. Gilde, A.C. Sutorik, M. Dubinskii, Fabrication and spectroscopic properties of transparent $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}$ and $\text{Er}^{3+}:\text{MgO}$ ceramics, *Laser Phys. Lett.* 11 (2014) 065801.
116. Jiang Dong Tao, Amiya K. Mukherjee, The influence of oxygen vacancy on the optical transmission of an yttria–magnesia nanocomposite, *Scripta Mater.* 64 (2011) 1095–1097.
117. Y.R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
118. H. Yoshida, S. Hashimoto, T. Yamamoto, Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina, *Acta Mater.* 53 (2005) 433–440.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. O.S. Kryzhanovska, V.N. Baumer, S.V. Parkhomenko, A.G. Doroshenko, R.P. Yavetskiy, **A.E. Balabanov**, A.V. Tolmachev, S.N. Skorik, Jiang Li, A. Kuncser, Formation peculiarities and optical properties of highly-doped $(Y_{0.86}La_{0.09}Yb_{0.05})_2O_3$ transparent ceramics, *Ceramics International* 45 (2019) 16005–16010. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.111>. Q1.
2. O.S. Kryzhanovska, N.A. Safronova, **A.E. Balabanov**, R.P. Yavetskiy, M.V. Dobrotvorskaya, Jiang Li, S. Petrushenko, A.V. Tolmachev, N.A. Matveevskaya, E.N. Shulichenko, V.Yu. Mayorov, D. Sofronov, Y_2O_3 –MgO highly-sinterable nanopowders for transparent composite ceramics, *Functional Materials* 26 (2019) 829–837. <http://doi.org/10.15407/fm26.04.829>. Q3.
3. N.A. Safronova, O.S. Kryzhanovska, M.V. Dobrotvorskaya, **A.E. Balabanov**, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy, S.V. Parkhomenko, R. Brodskii, V.N. Baumer, D.Yu. Kosyanov, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, Jiang Li, Influence of sintering temperature on structural and optical properties of Y_2O_3 –MgO composite SPS ceramics, *Ceramics International* 46 (2020) 6537–6543. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.137>. Q1.
4. R.P. Yavetskiy, **A.E. Balabanov**, S.V. Parkhomenko, O.S. Kryzhanovska, A.G. Doroshenko, P.V. Mateychenko, A.V. Tolmachev, Jiang Li, Nan Jiang, L. Gheorghe, M. Enculescu, Effect of starting materials and sintering temperature on microstructure and optical properties of $Y_2O_3:Yb^{3+}$ 5 at.% transparent ceramics, *Journal of Advanced Ceramics* 10 (2020) 49–61. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0416-3>. Q2.
5. N.A. Safronova, R.P. Yavetskiy, O.S. Kryzhanovska, M.V. Dobrotvorskaya, **A.E. Balabanov**, I.O. Vorona, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, I. Matolínová, D.Yu. Kosyanov, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, S. Hau, C. Gheorghe, A novel IR-transparent $Ho^{3+}:Y_2O_3$ –MgO nanocomposite

ceramics for potential laser applications, *Ceramics International* 47 (2021) 1399–1406. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.263>. Q1.

6. S. Parkhomenko, **A. Balabanov**, O. Kryzhanovska, N. Safronova, I. Vorona, A. Doroshenko, O. Vovk, O. Vashchenko, A. Tolmachev, R. Yavetskiy, Effect of green body annealing on microstructure and optical properties of $Y_2O_3:Yb^{3+}$ ceramics, *Ceramics International* 49 (2023) 29048–29054. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.179>. Q1.

Наукові праці апробаційного характеру

1. **A.E. Balabanov**, N.A. Safronova, O.S. Kryzhanovska, R.P. Yavetskiy, D.Yu. Kosyanov, Effect of sintering temperature on structural and optical properties of spark plasma sintered Y_2O_3 -MgO composite ceramics, Abstracts book of the International workshop for young scientists “Functional materials for technical and biomedical applications”, September 9-12, 2019, P. 1, Kharkiv, Ukraine.

2. **A.E. Balabanov**, S.V. Parkhomenko, R.P. Yavetskiy, O.S. Kryzhanovska, A.G. Doroshenko, P.V. Mateychenko, A.V. Tolmachev, Вплив умов консолідації на мікроструктуру та оптичні властивості кераміки $Y_2O_3:Yb^{3+}$ (5 ат. %), Abstracts book of the International workshop for young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications», September 7-10, 2020. P. 33, Kharkiv, Ukraine.

3. **A.E. Balabanov**, R.P. Yavetskiy, S.V. Parkhomenko, A.G. Doroshenko, O.S. Kryzhanovska, I.O. Vorona, A.D Tymoshenko, D.G. Chernomorets, A.V. Tolmachev, Effect of green body annealing on optical properties of Y_2O_3 ceramics, Abstracts book of the International Young Scientists Conference on «Materials Science and Surface Engineering», September 22-24, 2021. P. 50, Lviv, Ukraine.

4. **A.E. Балабанов**, I.O. Ворона, А.Г. Дорошенко, О.С. Крижановська, Н.А. Сафронова, А.Д. Тимошенко, Д.Г. Черноморець, Р.П. Явецький, Еволюція структурно-фазового стану нанопорошку Y_2O_3 -MgO,

Тези доповідей III Всеукраїнської конференції молодих учених «Сучасне Матеріалознавство. Матеріали та Технології. СММТ-2021», 19-20 жовтня 2021. С. 2, Київ, Україна.

5. **A. Balabanov**, N. Safronova, O. Kryzhanovska, M. Dobrotvorska, I. Vorona, O. Tolmachev, R. Yavetskiy, A novel IR-transparent $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Nanocomposite Ceramics For Potential Laser Application, Abstracts book of International Young Scientists Conference on «Materials Science and Surface Engineering», September 27-29, 2023. P. 96, Lviv, Ukraine.