

УДК 544.319;546.64;666.32/.36

Получение оптической керамики на основе высокодисперсных порошков оксида скандия

© 2018 г. **Д. А. Пермин***, канд. хим. наук; **Е. М. Гаврищук***, доктор хим. наук;
О. Н. Ключик**, аспирант; **А. В. Новикова****, аспирант; **А. А. Сорокин *****

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, Нижний Новгород

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

***Институт прикладной физики Российской академии наук, Нижний Новгород

E-mail: permin@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 20.06.2017

Разработана методика горячего прессования прозрачной керамики оксида скандия с использованием высокодисперсных порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено влияние спекающей добавки фторида лития и временного режима спекания на микроструктуру и оптические свойства керамики. Получены образцы оптической керамики оксида скандия, в том числе легированного ионами иттербия, с оптическим пропусканием выше 78%.

Ключевые слова: оксид скандия, оптическая керамика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, горячее прессование.

Коды OCIS: 160.4236, 160.5690, 140.3380

ВВЕДЕНИЕ

Оптическая керамика на основе оксида скандия (Sc_2O_3), легированного редкоземельными элементами, является перспективным материалом для использования в качестве активных лазерных сред [1, 2].

Для достижения высокого светопропускания керамического материала необходимо в процессе консолидации исходных порошков сформировать плотную поликристаллическую структуру без включений пор и примесных фаз, которые могут вызывать потери на рассеяние [3]. Для получения лазерной керамики обычно используются вакуумное спекание или горячее прессование слабоагломерированных нанопорошков.

Метод вакуумного спекания зачастую требует больших количеств спекающих добавок. Так, в работах [4, 5] для достижения высокого светопропускания используется добавка оксида иттрия в количестве 10–15 мол %, что неизбежно приводит к ухудшению теплофизических свойств спекаемой керамики, в первую очередь — теплопроводности. Снизить концентрацию добавок можно либо за счет дополнительной обработки компактов горячим изостатическим прессованием [6, 7], либо используя метод горячего прессования, позволяющий интенсифицировать процесс консолидации

за счет дополнительной движущей силы спекания при приложении давления [8].

Не менее важным является вопрос выбора метода и условий синтеза исходных порошков. Считается, что оптимальными для целей спекания лазерной керамики являются слабоагломерированные порошки с субмикронным размером частиц [9, 10]. Такие свойства порошков обеспечивают интенсивную равномерную усадку спекаемого образца и, как следствие, отсутствие в конечном материале рассеивающих центров. В последнее время была продемонстрирована перспективность метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения таких порошков [11, 12].

В связи с этим проведенная работа была посвящена разработке синтеза высокодисперсных порошков Sc_2O_3 методом СВС и установлению возможности их консолидации в прозрачный материал методом горячего прессования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок Sc_2O_3 был получен методом СВС с применением в качестве окислителя и горючего, соответственно, нитрата скандия и глицина. В качестве исходных материалов использовались ком-

мерческий низкодисперсный оксид скандия Sc_2O_3 (99,9%), азотная кислота HNO_3 (ОСЧ 18-4), глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ЧДА) и фторид лития LiF (Ч).

Нитрат скандия получали растворением навески около 10 г Sc_2O_3 в стехиометрическом количестве азотной кислоты при нагревании. К раствору нитрата скандия добавлялся глицин в мольном соотношении 1:1, затем при температуре порядка 110 °С выпаривалась вода. Навеска такой смеси в кварцевой колбе помещалась в предварительно нагретую до 400 °С печь, где происходило инициирование окислительно-восстановительных экзотермических реакций и их распространение на весь объем образца. В результате образовывался Sc_2O_3 в виде объемной вспененной массы. Для полного окисления органических продуктов Sc_2O_3 выдерживался при температуре 750 °С в течение 30 мин.

Рентгенографический фазовый анализ проводился на дифрактометре *Rigaku Ultima IV* (излучение CuK_α с длиной волны 1,5406 Å). Спектры регистрировались с шагом по углу 0,01°. Определение фазового состава исследуемого материала осуществлялось с использованием программного обеспечения дифрактометра и базы данных ICDD.

Исследование морфологии порошков и микроструктуры спеченной керамики проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390 LA, определение удельной площади поверхности частиц — на приборе СОРБИ-М по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЕТ). Средний эквивалентный диаметр частиц порошка (d) был рассчитан исходя из того, что частицы имеют сферическую морфологию, по уравнению $d = 6/\rho S_{\text{БЕТ}}$, где ρ — плотность Sc_2O_3 (3,864 г/см³), $S_{\text{БЕТ}}$ — полная удельная площадь поверхности.

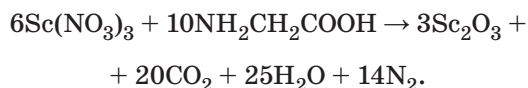
Светопропускание образцов измерялось на спектрофотометре СФ-2000 (ЛОМО, Россия) в диапазоне длин волн 190–1100 нм.

Консолидация порошков проводилась методом горячего прессования в вакууме в графитовой пресс-форме Ø13 мм при максимальной температуре 1600 °С и одноосном давлении 50 МПа на оборудовании, разработанном в ИХВВ РАН. Перед спеканием порошок компактировали при давлении порядка 10 МПа в пресс-форме из нержавеющей стали. Для снижения загрязняющего действия аппаратуры компакт изолировался прокладками из графойла. Нагрев осуществлялся графитовыми нагревателями, остаточное давление в камере составляло 10⁻¹ мм рт. ст. Для улучшения спекаемости порошков на стадии синтеза вводилась добавка LiF . Для этого предварительно был приготовлен его раствор в разбавленной азотной кислоте концентрацией 0,01 г/мл. Полученный раствор добавлялся в смесь нитрата скандия и глицина, что обеспечивало однородное распределение LiF в синтезируемом порошке.

Образцы керамики после спекания шлифовались с обеих сторон до толщины 1 мм и полировались суспензией алмазного микропорошка АСМ 2/1 по 4 классу чистоты согласно ГОСТ 11141-84.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Протекающие при синтезе химические превращения можно записать следующим уравнением реакции:



Как видно, в результате окислительно-восстановительных реакций в продуктах образуется целевой Sc_2O_3 , пары воды, углекислый газ и азот. При изменении соотношения компонентов в исходной смеси возможно присутствие в составе продуктов либо оксидов азота (избыток нитрата скандия), либо угарного газа и углерода. Именно выделение большого количества газов, вероятно, приводит к диспергированию шихты и обуславливает морфологию получаемых порошков. Как видно из электронного микроснимка на рис. 1, продукт СВС имеет структуру пены с ячейками, стенки которых имеют субмикронный размер. Удельная площадь поверхности синтезированных порошков, определенная методом БЕТ, составляет приблизительно 32 м²/г, что соответствует среднему эквивалентному диаметру частиц около 50 нм. Введение спекающей добавки LiF в количестве 1 масс % заметным образом не влияло на морфологию и дисперсность порошков Sc_2O_3 , полученных методом СВС.

На дифрактограммах синтезированных порошков Sc_2O_3 (рис. 2) наблюдается полное соответствие положения рефлексов кубической фазы Sc_2O_3 (пространственная группа *Ia3*). Пики уширены, что свидетельствует о малом размере кристаллитов порошка. Размер области когерентного

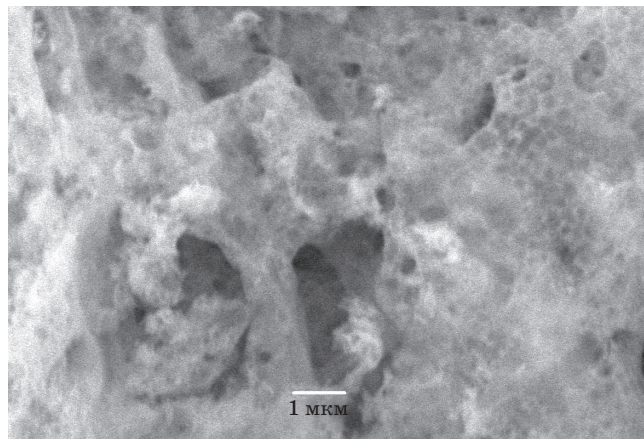


Рис. 1. Микроснимок порошка оксида скандия, полученного СВС из смеси нитрата скандия и глицина.

рассеяния, определенный по уравнению Шеррера, составил 16 нм.

На рис. 3 приведен характерный временной режим горячего прессования керамики Sc_2O_3 . Максимальная температура была выбрана на основании литературных данных [8]. В качестве параметров, влияющих на светопропускание спекаемой керамики, были выбраны концентрация спекающей добавки LiF и температура, при которой начинается приложение усилия (давления) к образцу (T_0).

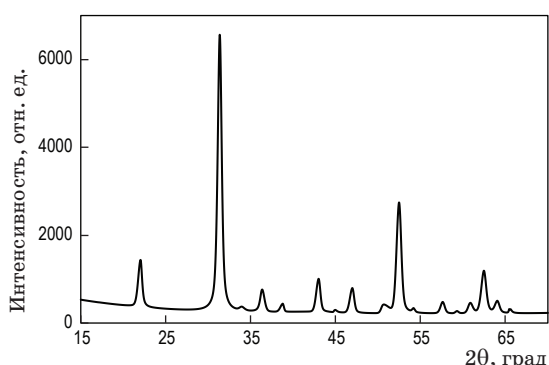


Рис. 2. Дифрактограмма кристаллического порошка Sc_2O_3 , полученного глицин-нитратным методом.

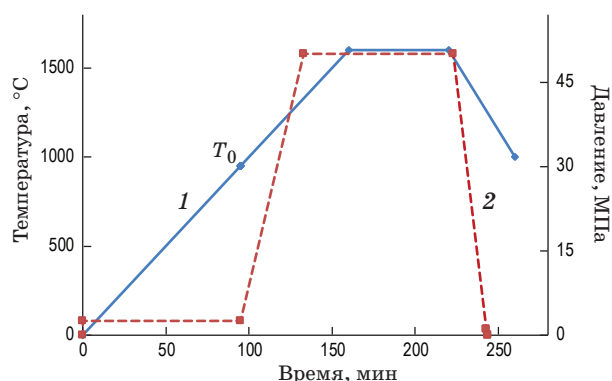


Рис. 3. Циклограмма горячего прессования керамики на основе Sc_2O_3 . 1 — температура нагрева, 2 — давление.

Фторид лития является традиционной спекающей добавкой ряда поликристаллических оптических материалов, получаемых горячим прессованием, в первую очередь алюмомагниевого шпинели MgAl_2O_4 [13–16]. Роль LiF в улучшении светопропускания керамики MgAl_2O_4 связывают с формированием легкоплавкой эвтектики на границах зерен, что приводит к интенсифицированию процессов массопереноса и снижению температуры пластической деформации. Так же LiF препятствует загрязнению материала углеродом пресс-формы, что объясняется формированием летучих производных CF_n [14, 16]. Вместе с тем, получение высокопрозрачного материала, согласно публикациям [13, 14, 16], требует удаления значительной части LiF испарением до формирования закрытой пористости спекаемого керамического образца.

Для выбора оптимальной концентрации спекающей добавки LiF было проведено спекание серии образцов с концентрацией LiF от 0,5 до 1,2 масс %. На рис. 4 приведены фотографии образцов керамики Sc_2O_3 :0,5%LiF, Sc_2O_3 :1%LiF и Sc_2O_3 :1,2%LiF, полученных горячим прессованием при 1600 °C и максимальном давлении 50 МПа. Температура начала нагружения T_0 в этом эксперименте соответствовала 950 °C.

Можно видеть, что керамика Sc_2O_3 :0,5%LiF заметно темнее и менее прозрачна. Это свидетельствует о загрязнении данного материала углеродом и высоком содержании остаточной пористости, за счет которой происходит рассеяние света. Образец Sc_2O_3 :1,2%LiF прозрачен по периферии, но в центре наблюдается мутное пятно. Его появление может быть объяснено избыточным содержанием LiF, распределяющегося на границах зерен и формирующего примесную фазу с отличающимся показателем преломления, а также приводящего к росту отдельных зерен. Это подтверждается микроснимками сколов образцов керамики Sc_2O_3 с добавкой 1 и 1,2 масс % LiF (рис. 5). Керамика Sc_2O_3 :1%LiF имеет однородную микроструктуру, средний размер зерен составляет 10–15 мкм. Образцу Sc_2O_3 :1,2%LiF характерно наличие зерен

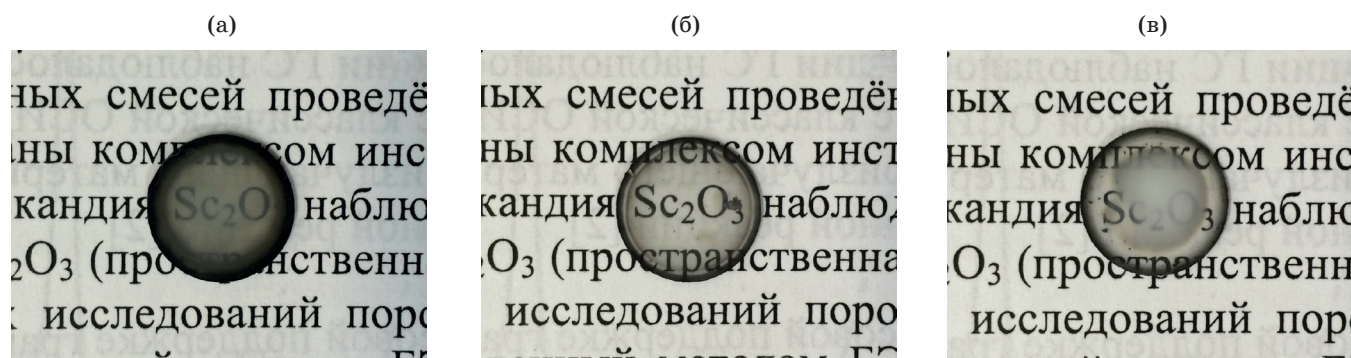


Рис. 4. Фотографии керамик Sc_2O_3 с добавками LiF содержанием 0,5 (а), 1 (б) и 1,2% (в).

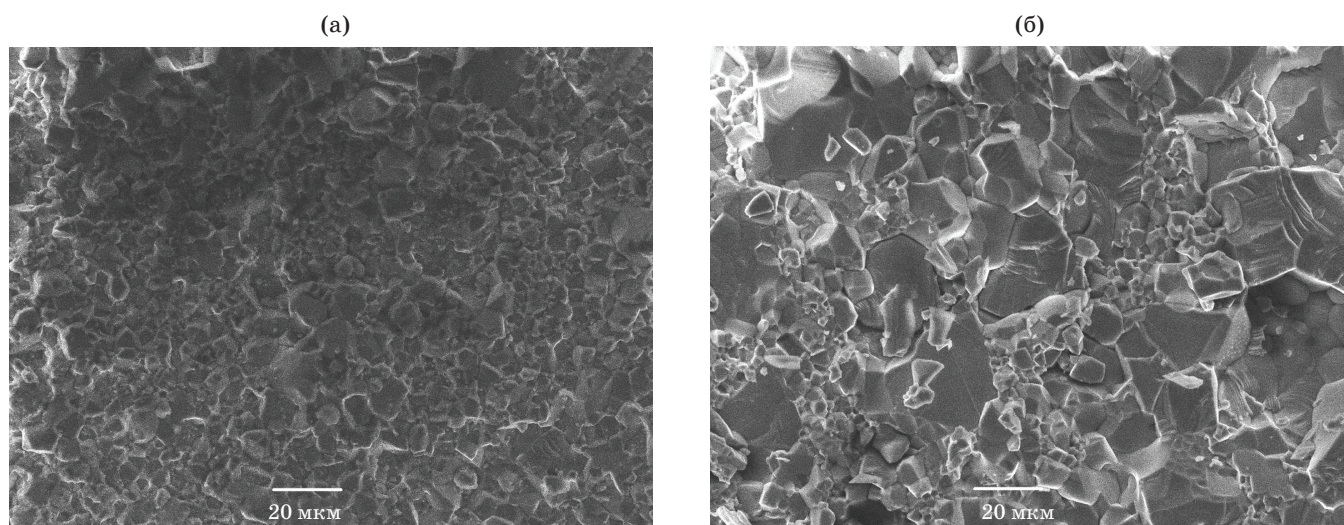


Рис. 5. Микроснимки сколов образцов керамики Sc_2O_3 с добавками LiF содержанием 1 (а) и 1,2% (б).

размером от 5 до 30–50 мкм, между которыми наблюдаются поры.

Для дальнейшей оптимизации параметров спекания был выбран материал $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:}1\%\text{LiF}$. Как отмечалось выше, одним из ключевых параметров процесса является температура, при которой начинается приложение усилия (нагружение) к компакт. В таблице приведено светопропускание образцов керамики Sc_2O_3 с добавкой 1 масс % LiF на длине волны 800 нм в зависимости от температуры начала нагружения. Наилучшие оптические свойства продемонстрировал образец с $T_0 = 1250^\circ\text{C}$. Стоит отметить, что при изменении концентрации добавки LiF возможно смещение оптимальной температуры начала нагружения: в сторону более низких значений при снижении доли LiF и, соответственно, в сторону увеличения — при повышении его содержания. Тем не менее, оптимальной стоит признать область содержания LiF 0,9–1,1 масс %.

Вероятно, такая зависимость оптического пропускания от T_0 может быть объяснена тем, что при

раннем нагружении формирование закрытой пористости происходит раньше, создавая затруднения для диффузии LiF к поверхности образца и его удалению. В процессе спекания происходит сегрегация фторида лития по границам зерен и, как и в случае с избыточным содержанием LiF, формирование примесной фазы, вызывающей рассеяние проходящего излучения.

При превышении оптимальной температуры ухудшается микроструктура компакта вследствие агломерации частиц, а также происходит загрязнение материала углеродом,

С целью установления возможности применения выбранных подходов для получения оптических материалов на основе Sc_2O_3 , легированного активными ионами, были синтезированы образцы керамики Sc_2O_3 с добавкой оксида иттербия. На рис. 6 приведен спектр пропускания образца керамики $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:}2\%\text{Yb}$, полученной горячим прессованием CBC-порошков в оптимальном режиме.

Оптическое пропускание керамики Sc_2O_3 с добавкой 1 масс % LiF на длине волны 800 нм в зависимости от температуры начала нагружения (толщина образцов 1 мм)

$T_0, ^\circ\text{C}$	Светопропускание, %
850	32
950	49
1050	46
1150	54
1150	59
1250	78
1350	42

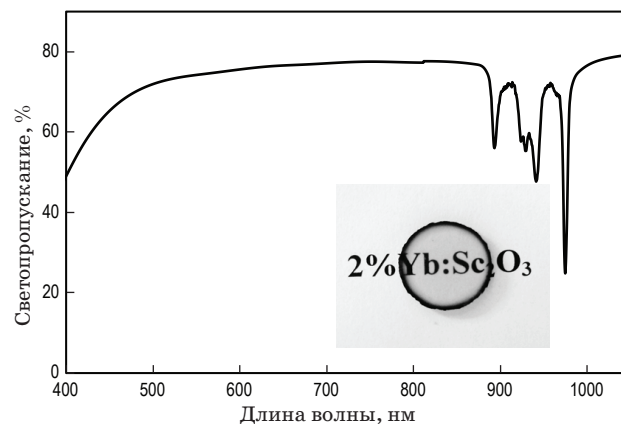


Рис. 6. Спектр пропускания и фотография керамики $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:}2\%\text{Yb}$, полученной горячим прессованием CBC-порошков.

В целом, введение добавки активного компонента не приводит к ухудшению оптического пропускания. Серия полос поглощения в области 900–1000 нм соответствует поглощению ионов Yb^{3+} в матрице Sc_2O_3 [16]. В области лазерной генерации ионов Yb^{3+} (при длинах волн в области 1,04 мкм) пропускание по сравнению с нелегированным материалом не изменяется и составляет 78%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из смеси нитрата скандия и глицина синтезированы порошки оксида скан-

дия со средним размером частиц 50 нм. Исследовано влияние технологических параметров горячего прессования полученных порошков на свойства оптической керамики на основе оксида скандия. Показано, что для достижения высокого светопропускания оптимальным является использование спекающей добавки фторида лития с содержанием 1 масс % при температуре начала нагружения образца 1250 °С. Получены образцы прозрачной керамики оксида скандия, активированного ионами иттербия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60153 мол_а_дк.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fornasier L., Mix E., Peters V., Petermann K., and Huber G. New oxide crystals for solid state lasers // *Cryst. Res. Technol.* 1999. V. 34. № 2. P. 255–260.
2. Lupei V., Lupei A., and Ikesue A. Transparent Nd and (Nd, Yb)-doped Sc_2O_3 ceramics as potential new laser materials // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 111–118.
3. Messing G.L., Stevenson A.J. Toward pore-free ceramics // *Science*. 2008. V. 322. № 5900. P. 383–384.
4. Lu S.Z., Yang Q.H., Zhang H.J., Wang Y.G., Huang D.D. Fabrication and spectral properties of $\text{Yb}:(\text{Sc}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{O}_3$ transparent ceramics // *Opt. Materials*. 2013. V. 32. № 4. P. 793–797.
5. Permin D.A., Gavrishchuk E.M., Klyusik O.N., Egorov S.V., Sorokin A.A. Self-propagating high-temperature synthesis of Sc_2O_3 nanopowders using different precursors // *Advanced Powder Technology*. 2016. V. 27. № 6. P. 2457–2461.
6. Serivalsatit K., Ballato J. Submicrometer grain-sized transparent erbium-doped scandia ceramics // *J. American Ceramic Soc.* 2010. V. 93. № 11. P. 3657–3662.
7. Lu B., Wang Y., Sun X.D., Sun T. Synthesis of Sc_2O_3 nanopowders and fabrication of transparent, two-step sintered Sc_2O_3 ceramics // *Advances in Applied Ceramics*. 2012. V. 111. № 7. P. 389–392.
8. Sanghera J.S., Villalobos G.R., Kim W.H., Bayya S.S., Sadowski B., Aggarwal I.D. Hot-pressed transparent ceramics and ceramic lasers // *US Patent* № 20120119147A1. 2008.
9. Krell A., Hutzler T., Klimke J., and Potthoff A. Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders // *J. American Ceramic Soc.* 2010. V. 93. № 9. P. 2656–2666.
10. Lange F. Sinterability of agglomerated powders // *J. American Ceramic Soc.* 1984. V. 67. № 2. P. 83–89.
11. Balabanov S.S., Bykov Yu.V., Egorov S.V., Ereemeev A.G., Gavrishchuk E.M., Khazanov E.A., Mukhin I.B., Palashov O.V., Permin D.A., Zelenogorsky V.V. Transparent $\text{Yb}:(\text{YLa})_2\text{O}_3$ ceramic by self-propagating high temperature synthesis (SHS) and microwave sintering // *Opt. Materials*. 2013. V. 32. № 2. P. 727–730.
12. Снетков И.Л., Мухин И.Б., Балабанов С.С., Пермин Д.А., Палашов О.В. Эффективная генерация на лазерной керамике $\text{Yb}:(\text{YLa})_2\text{O}_3$ // *Квант. электрон.* 2015. Т. 45. № 2. С. 95–97.
13. Balabanov S.S., Yavetskiy R.P., Belyaev A.V., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Evdokimov I.I., Novikova A.V., Palashov O.V., Permin D.A., Pimenov V.G. Fabrication of transparent MgAl_2O_4 ceramics by hot-pressing of sol-gel-derived nanopowders // *Ceramics International*. 2015. V. 41. № 10PA. P. 13366–13371.
14. Esposito L., Piancastelli A., Miceli P., Martelli S. A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel (MgAl_2O_4) by hot pressing // *J. European Ceramic Soc.* 2015. V. 35. № 2. P. 651–661.
15. Goldstein A., Raethel J., Katz M., Berlina M., Galun E. Transparent $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{LiF}$ ceramics by hot-pressing: Host-additive interaction mechanisms issue revisited // *J. European Ceramic Soc.* 2016. V. 36. № 7. P. 1731–1742.
16. Rubat du Merac M., Kleebe H.-J., Muller M.M., and Reimanis I.E. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel // *J. American Ceramic Soc.* 2013. V. 96. № 11. P. 3341–3365.
17. Lu X., Jiang B.X., Li J., Liu W.B., Wang L., Ba X.W., Hu C., Liu B.L., Pan Y.B. Synthesis of highly sinterable $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ nanopowders for transparent ceramic // *Ceramics International*. 2013. V. 39 № 4. P. 4695–4700.