

На правах рукописи



**КЛЮСИК ОКСАНА НИКОЛАЕВНА**

**Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков  
оксида скандия для оптической керамики**

1.4.1 - Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Нижний Новгород - 2024**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук» (ИХВВ РАН) и Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Научный руководитель: **Пермин Дмитрий Алексеевич**  
кандидат химических наук, доцент, и.о. зав. кафедрой неорганической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Ломонова Елена Евгеньевна**  
доктор технических наук, заведующая лабораторией ОНТ НЦЛМТ ИОФ РАН Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук».

**Горобцов Филипп Юрьевич**  
кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории физикохимии керамических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Защита диссертации состоится «17» октября 2024 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1464> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского». Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,  
к.х.н. доцент

Буланов Е.Н.

### **Актуальность работы**

Керамика на основе оксида скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , легированного ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), является перспективным материалом для использования в качестве активных сред лазеров ближнего ИК-диапазона благодаря сочетанию высоких оптических и теплофизических свойств.

Возможность создания плотной однородной структуры лазерной керамики при спекании определяется свойствами используемых порошков. Оптимальным является использование особо чистых слабоагломерированных порошков с субмикронным размером частиц. Такие свойства порошков обеспечивают интенсивную равномерную усадку спекаемого образца и, как следствие, отсутствие в конечном материале пор и вторичных фаз, вызывающих рассеяние проходящего излучения.

Одним из методов, успешно используемых для получения высокодисперсных порошков оксидов редкоземельных элементов, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) из смесей нитрат РЗЭ - горючее (прекурсор СВС).

Однако к началу выполнения данной работы сведения о применимости данного подхода для синтеза нанопорошков оксида скандия и спекания на их основе лазерной керамики отсутствовали. Это связано как с недостатком систематических исследований процессов, протекающих при взаимодействии окислителя и горючего в процессе синтеза, так и влияния состава прекурсора на морфологические свойства и кристаллическую структуру нанопорошков  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Нерешённым также был вопрос исследования формирования микроструктуры оксида скандия из высокодисперсных слабоагломерированных порошков в плотную оптическую керамику и влияние спекающих добавок на процесс спекания.

### **Цель работы**

Цель данной работы заключалась в физико-химическом исследовании процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

оксида скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , получении этим методом высокодисперсных слабоагломерированных порошков, а также установлении возможности их спекания в лазерную керамику.

### **Задачи исследования**

1. Термодинамический расчёт основных характеристик СВС порошков оксида скандия из смесей нитрат скандия – ацетат скандия, нитрат скандия – ацетилацетонат скандия, нитрат скандия – глицин; выбор области составов прекурсоров СВС для синтеза слабоагломерированных порошков оксида скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

2. Определение условий активации и протекания СВС оксида скандия на основании исследования термодеструкции индивидуальных компонентов (нитрат скандия, ацетат скандия, ацетилацетонат скандия, глицин), а также их смесей методом синхронного термоанализа.

3. Установление влияния типа горючего на структурные и морфологические свойства СВС-порошков оксида скандия, полученных с применением прекурсоров нитрат скандия – ацетат скандия, нитрат скандия – ацетилацетонат скандия, нитрат скандия – глицин.

4. Исследование влияния спекающих добавок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiF}$  на структурные и морфологические свойства порошков оксида скандия, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

5. Проведение спекания керамики оксида скандия, легированной ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , с использованием полученных СВС-порошков и исследование её основных оптических свойств.

### **Научная новизна**

Исследовано влияние типа горючего (глицин, уксусная кислота, ацетилацетон) и его соотношения с окислителем в прекуроре на адиабатическую температуру и состав продуктов химических реакций получения оксида скандия.

На основании данных совместной термогравиметрии - дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) выявлены условия

инициирования СВС в прекурсорах  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ,  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$ .

Проведено исследование структурных и морфологических свойств СВС-порошков оксида скандия. Показано, что при схожей морфологии частиц  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , порошки, полученные с применением глицина в качестве горючего, лучше всего отвечают требованиям по степени агломерации к порошкам для спекания лазерной керамики.

Исследовано влияние спекающих добавок на формирование микроструктуры керамики оксида скандия, установлено, что использование фторида лития при горячем прессовании способствует интенсификации процессов спекания и позволяет получить высокопрозрачный материал.

### **Практическая ценность работы**

Результаты, полученные в ходе исследования, являются необходимой научной базой для разработки технологии оптической керамики на основе оксида скандия;

Установлены оптимальные интервалы составов реакционных систем  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  и  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  для синтеза высокодисперсных порошков  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ :

$(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , где  $x$  равен 0.65-0.7,

$(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , где  $x$  равен 0.85 – 0.9,

$(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , где  $x$  равен 0.4–0.5;

Разработаны методики получения высокодисперсных порошков  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  методом СВС с применением прекурсоров  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , где  $x$  равен 0.65,  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , где  $x$  равен 0.9 и  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , где  $x$  равен 0.5. Показано, что среди выбранных видов горючего наиболее подходящим для оптической керамики  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  является глицин, обеспечивающий получение субмикронных слабоагломерированных частиц;

На основе синтезированных порошков методом горячего прессования получены керамические образцы состава 2%  $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$  с пропусканием 78% на

длинные волны 800 нм, достигнута генерация лазерного излучения с эффективностью 25%, что подтверждает перспективность использованных методов для изготовления активных лазерных материалов.

### **Положения выносимые на защиту:**

1. Сочетание методов СВС высокодисперсных порошков и горячего прессования позволяют изготавливать прозрачные керамики на основе оксида скандия с добавкой оксида итербия с пропусканием более 78% в видимом и ближнем ИК диапазоне.

2. На основании термодинамических расчётов установлено, что оптимальными составами прекурсоров для проведения СВС являются  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , где  $x = 0.65-0.7$ ,  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , где  $x = 0.85-0.9$  и  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , где  $x = 0.4-0.5$ ;

3. Инициирование самораспространяющегося синтеза происходит при температуре одновременного разложения окислителя (нитрата скандия) и горючего (глицина, уксусной кислоты и ацетилацетона) при температурах (230 °С, 271 °С и 132 °С), соответственно.

4. Тип горючего не влияет на морфологию частиц оксида скандия, которые представляют собой пористые пенообразные агломераты. Использование глицина обеспечивает наименьшую степень агломерации частиц порошков оксида скандия.

5. Введение спекающей добавки 1% LiF приводит к улучшению спекаемости компактов оксида скандия, что определяет формирование плотной структуры и получение прозрачных керамических образцов.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались на 15 и 16 Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 2015 и 2018 года), International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses, (ISNOG 2016 г.), 10 и 12 Международной конференции «Прикладная оптика», (г. Санкт Петербург, 2014 и 2016 года), 16,17,18 и 19 Всероссийской конференции молодых

ученых – химиков (г. Нижний Новгород, 2013, 2014, 2015 и 2016 года), «20-й Нижегородской сессии молодых учёных», (г. Нижний Новгород, 2015г.), «15 Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», г. Санкт Петербург 2014 г.

### **Личный вклад**

Заключается в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, в анализе и обобщении полученных результатов, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определение способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходило при активном участии соискателя.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах и 11 тезисов докладов на научных конференциях.

### **Структура и объем научно – квалификационной работы**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов и списка литературы (153 наименований). Работа изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 27 рисунков и 10 таблиц.

### **Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности**

Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературных данных по теме диссертационного исследования. Рассмотрены основные свойства оксида скандия, сформулированы требования и проанализированы методы получения нанопорошков оксида скандия и спекания оптической керамики на их основе. Показано, что использование метода СВС представляется перспективным для получения высокодисперсных нанопорошков оксида скандия.

**Во второй главе** представлена информация по использованным реактивам, приведены результаты расчета основных термодинамических характеристик СВС в зависимости от типа горючего и его соотношения с окислителем в реакционной системе. Выбраны составы прекурсоров для синтеза нанопорошков оксида скандия. Методом ТГ/ДСК исследованы условия инициирования и протекания реакций СВС оксида скандия.

### **Термодинамический анализ условий СВС нанопорошков оксида скандия**

Для осуществления самораспространения процесса необходимо обеспечить достаточный запас энергии прекурсоров, который отражается в значениях адиабатической температуры, поэтому для выбора оптимальных условий СВС порошков  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  был произведен термодинамический расчет адиабатической температуры ( $T_{ad}$ ) и состава продуктов реакций в системах: (**AcO**) -  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , (**Acac**) -  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  и (**Gly**) -  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$ , где  $x$  – мольная доля окислителя в прекурсор СВС. Соответственно полученные из них порошки будут обозначаться как:  **$\text{Sc}_2\text{O}_3$ – AcO**,  **$\text{Sc}_2\text{O}_3$ – Acac**,  **$\text{Sc}_2\text{O}_3$ – Gly**.

На рис. 1 представлены результаты расчёта  $T_{ad}$  для исследованных систем. Максимум  $T_{ad}$  независимо от типа горючего соответствует

стехиометрическому соотношению окислителя и горючего. Продуктами реакции в этом случае являются оксид скандия, углекислый газ, вода и азот.

Уравнения реакций взаимодействия можно записать в следующем виде:

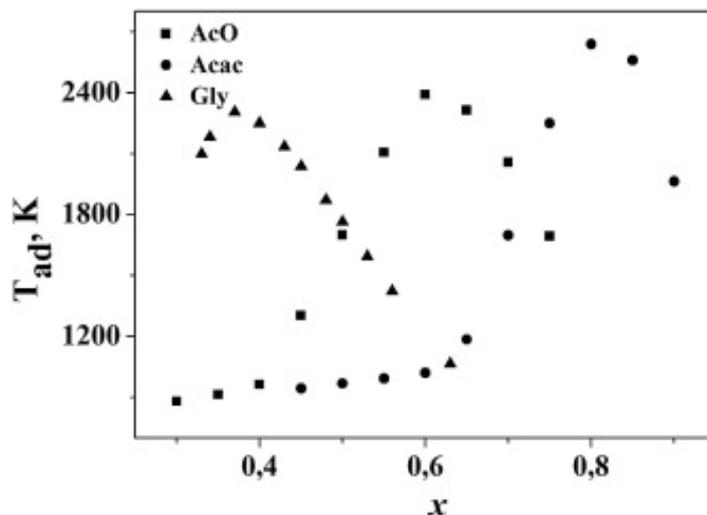
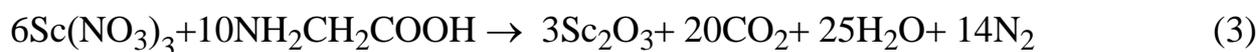
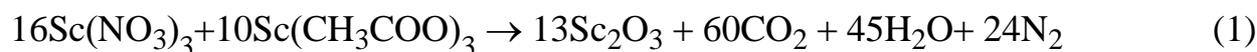


Рис. 1. Результаты расчёта  $T_{ad}$  реакций в системах  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ,  $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$

Максимальный объём продуктов реакций СВС соответствует максимальной адиабатической температуре. Тем не менее, наилучшими характеристиками должны обладать порошки, полученные из прекурсоров с избытком окислителя:  $x\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  где  $x = 0.65-0.7$ ,  $x\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , где  $x = 0.85 - 0.9$  и  $x\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-(1-x)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , где  $x = 0.4 - 0.5$ , что способствует снижению вероятности загрязнения продукта углеродом.

### **СВС нанопорошков оксида скандия из различных прекурсоров**

Синтез ацетатного прекурсора заключался в осаждении карбоната скандия из раствора нитрата скандия  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$  гидрокарбонатом аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  с последующим растворением осадка  $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$  в смеси азотной и уксусной кислот.

Ацетилацетонат скандия был получен добавляением раствора ацетилацетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$  в изопропиловом спирте к водному раствору нитрата скандия  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$  в присутствии водного раствора аммиака (до  $\text{pH} = 8$ ). Полученный ацетилацетонат скандия растворяли в изопропиловом спирте и смешивали с раствором нитрата скандия.

Получение прекурсора на основе глицина заключалось в добавлении глицина к раствору нитрата скандия.

Полученные растворы прекурсоров разделяли на порции по 20 мл, выпаривали на плитке при температуре  $\sim 110$  °С и затем в кварцевой колбе помещали в печь, предварительно нагретую до 700 °С.

При нагревании прекурсоров происходило инициирование внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций между нитратными группами и горючим со значительным тепловым эффектом и интенсивным газообразованием. В результате этого образовывался оксид скандия в виде объемной вспененной массы, легко разрушающейся при механическом воздействии.

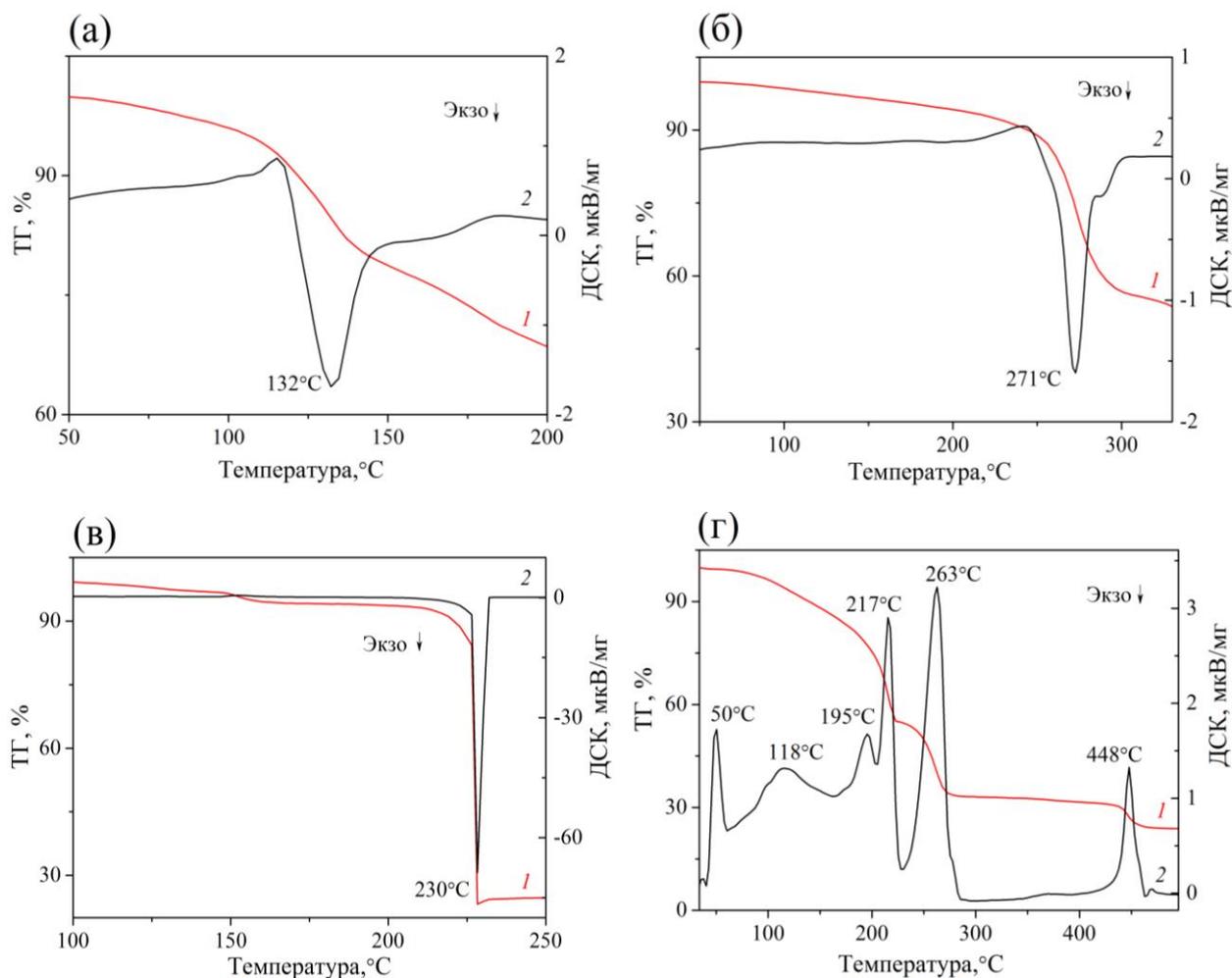
### **Синхронный термоанализ условий протекания СВС порошков оксида скандия**

С целью определения условий инициирования и протекания процесса синтеза было выполнено исследование термического разложения прекурсоров методом совместной термогравиметрии / дифференциальной сканирующей колориметрии.

Согласно ТГ/ДСК взаимодействие нитрата скандия и горючего, проявляется в виде экзотермического эффекта (рис. 2а-в) и обусловлено разложением нитрата скандия (рис. 2г) с образованием азотной кислоты и ее последующей реакцией с горючим.

Разложение прекурсора  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  отличается интенсивным и несимметричным экзотермическим эффектом на кривой ДСК, в двух остальных случаях наблюдаются почти симметричные и на порядок менее интенсивные эффекты. Таким образом, химическое

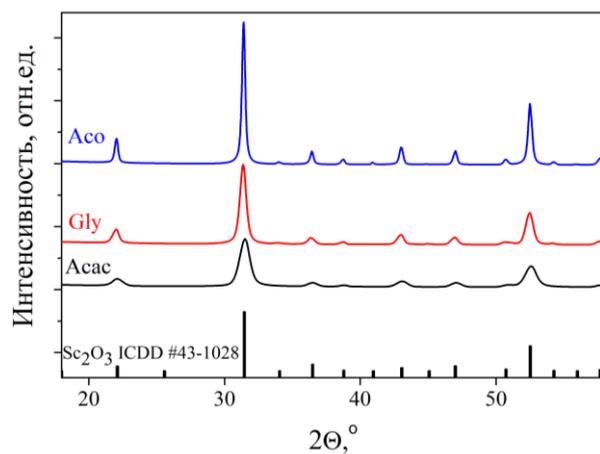
взаимодействие, характерное для СВС, наиболее полно наблюдалось при использовании в качестве горючего глицина.



**Рис. 2.** ТГ - (1) и ДСК- (2) кривые термодеструкции  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Sc}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$  (а),  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (б),  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (в) и  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (г).

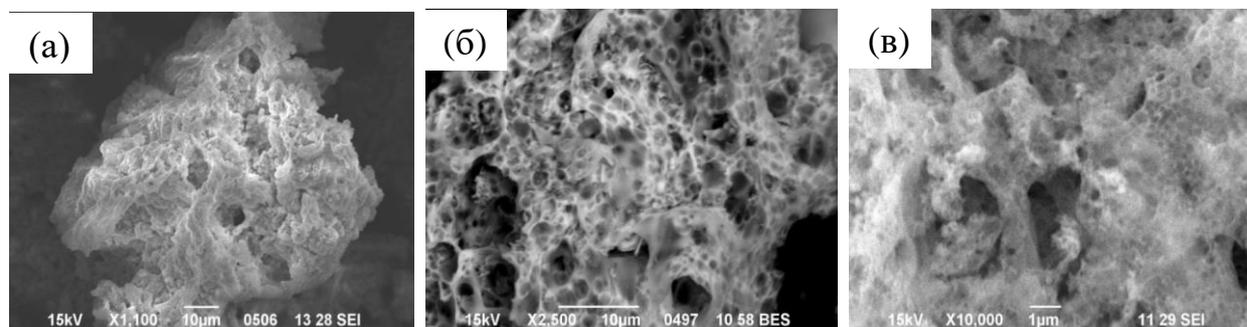
**В третьей главе** установлено влияния вида горючего на структурные и морфологические свойства порошков оксида скандия.

На дифрактограммах порошков, полученных с применением различных прекурсоров (см. рис. 3, наблюдается полное соответствие положения рефлексов кубической кристаллической решетке С – типа для  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (пространственная группа  $\text{Ia}\bar{3}$ ). Рефлексов других фаз или следов примесей не обнаружено.



**Рис. 3. Дифрактограммы синтезированных порошков  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ –  $\text{AcO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ –  $\text{Acac}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ –  $\text{Gly}$ .**

На рис. 4 приведены микроснимки синтезированных из разных прекурсоров порошков  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Морфология порошков характеризуется наличием крупных агломератов с пористой структурой, напоминающей пену, что, по всей видимости, связано с выделением большого количества газообразных продуктов в процессе синтеза. Распространение фронта реакции сначала вызывает вспенивание прекурсора, за которым следует начало реакции горения, которая сопровождается выделением большого количества газообразных продуктов.



**Рис. 4 Морфология порошков  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , полученных СВС с использованием в качестве горючего (а)  $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , (б)  $\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , (в)  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$**

Визуально, меньшую толщину стенок и размер частиц имеют порошки, полученные с использованием глицина. Тем не менее, для количественной характеристики размеров частиц были проведены дополнительные исследования дисперсного состава.

Данные по удельной площади поверхности порошков, а также эквивалентный средний диаметр частиц приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Эквивалентный средний диаметр  $d_{экв}$  и удельная площадь поверхности  $S_{ВЕТ}$  частиц в зависимости от вида горючего**

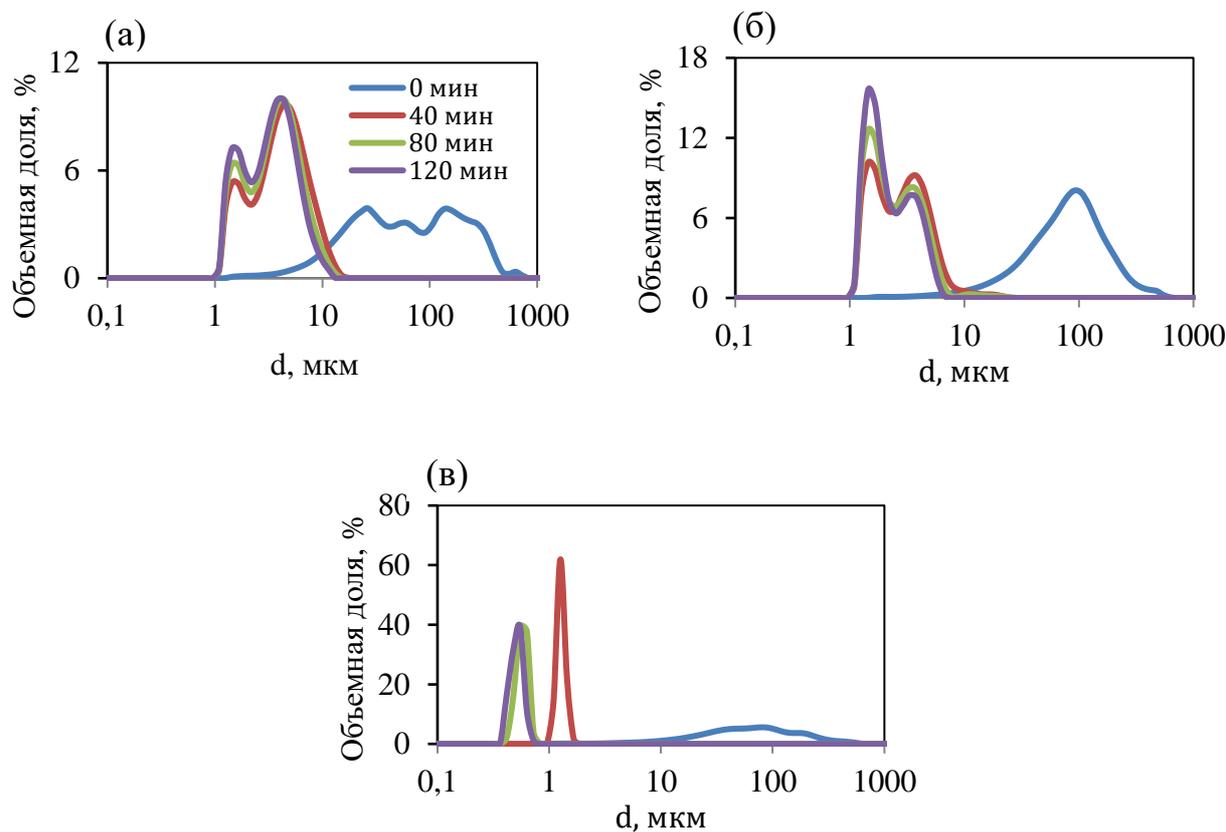
Прекурсор	$S_{ВЕТ}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$d_{экв}, \text{ нм}$
$\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{AcO}$	27.2	57
$\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Acac}$	11.6	134
$\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Gly.}$	32.2	48

Из таблицы видно, что все три прекурсора обеспечивают достижение требуемой степени дисперсности. При этом, удельная площадь поверхности обратно пропорциональна рассчитанной адиабатической температуре (см. рис. 1), что, по-видимому, указывает на частичное спекание частиц, образующихся в процессе горения.

Для сравнения степени агломерации было выполнено исследование гранулометрического состава порошков оксида скандия методом статического светорассеяния.

На рис. 5 представлено распределение частиц  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  по размерам в зависимости от времени ультразвукового диспергирования. Непосредственно после СВС (без проведения ультразвуковой обработки) порошки состоят из частиц размером от 1 мкм до 1 мм. При обработке суспензий  $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{AcO}$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Acac}$  диспергирование в течение 120 мин приводит к неполному разрушению агломератов и формируется бимодальное распределение частиц по размерам с максимумами в области 2 и 6 мкм, увеличение времени обработки приводит лишь к незначительному росту доли частиц размером 1-2 мкм.

Суспензии  $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Gly}$  при диспергировании сохраняют одномодальное распределение, увеличение длительности диспергирования до 120 минут приводит к снижению среднего размера частиц до уровня 0.5-0.6 мкм.



**Рис. 5. Гранулометрический состав порошков оксида скандия: (а)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - AcO, (б)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - Acac, (в)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - Gly в зависимости от времени диспергирования.**

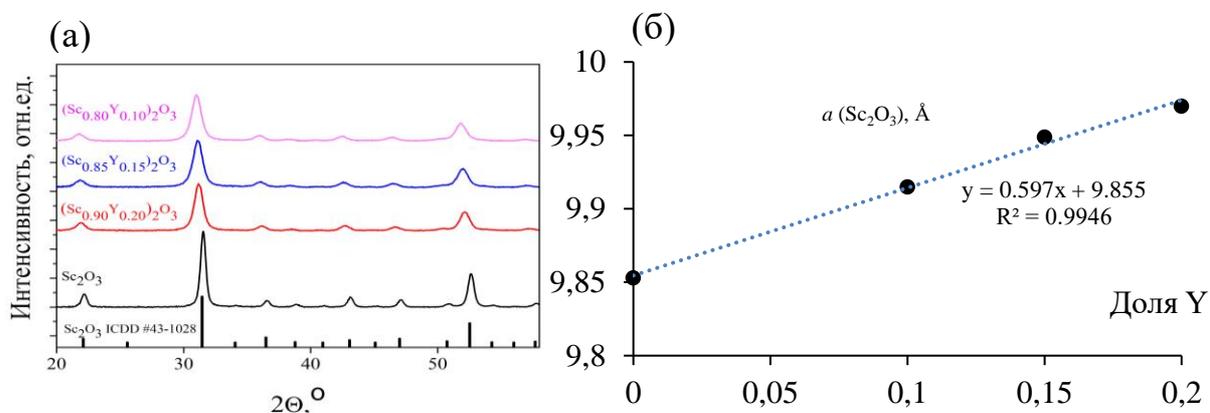
Таким образом, на основании сравнительного исследования синтезированных порошков методами РФА, СЭМ, БЭТ и статического светорассеяния показано, что при схожей морфологии и соответствии кристаллической структуры кубическому оксиду скандия, использование глицина обеспечивает значительно меньшую степень агломерации порошков. В связи с этим дальнейшие исследования проводились с использованием глицинатных порошков.

**В четвертой главе** проведено исследование влияния спекающих добавок оксида иттрия и фторида лития на свойства порошков оксида скандия.

Добавки вводили в виде растворов нитрата иттрия  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  и фторида лития  $\text{LiF}$  на стадии получения прекурсора. Максимальное содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  составляло до 20 мольн.%, а фторида лития до 1,2 масс.%.

На рис. 6а представлены дифрактограммы порошков оксида скандия с разным содержанием добавки оксида иттрия. Структура всех порошков

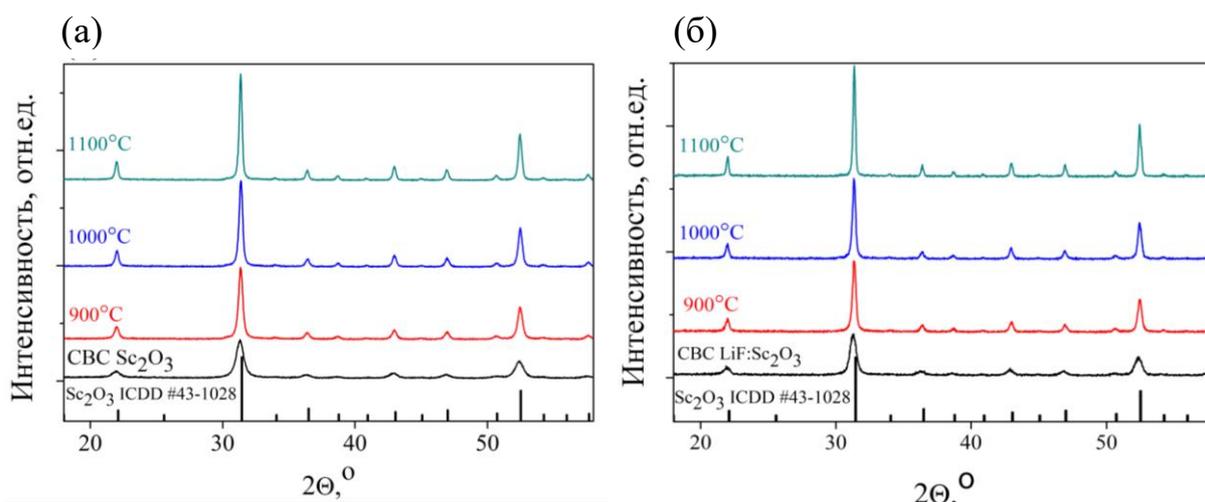
соответствует структуре биксбиита, характерной для оксидов редкоземельных элементов. Новых рефлексов вторичных фаз не наблюдается. Максимумы рефлексов монотонно смещаются в сторону меньших углов при увеличении доли оксида иттрия.



**Рис. 6 (а) Дифрактограммы порошков оксида скандия с разным содержанием оксида иттрия и (б) зависимость параметра элементарной ячейки фазы  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  от доли иттрия в СВС-порошках**

По всей видимости, ионы иттрия (ионный радиус 0.9 Å) замещают скандий (0.745Å) в кристаллической структуре  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , образуя структуру твердого раствора. Это подтверждается результатами расчёта параметра элементарной ячейки, приведёнными на рис. 6б. Для чистого оксида скандия найденное значение соответствует литературному, при добавлении оксида иттрия изменение происходит линейно в соответствии с правилом Vegard.

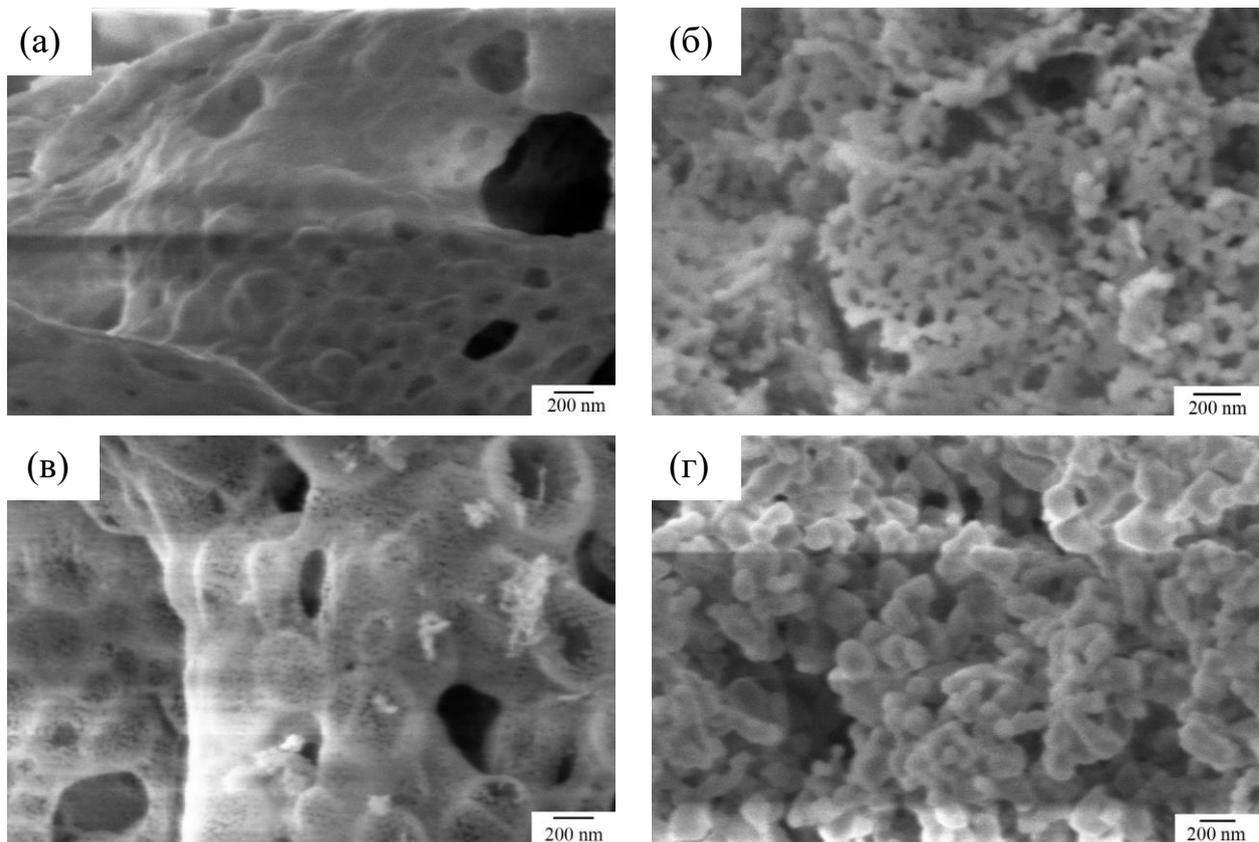
Результаты рентгенофазового анализа СВС-порошков  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiF}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ , отожженных при различных температурах, представлены на рис. 7. На основе полнопрофильного анализа рентгеновских дифрактограмм было показано, что порошки имеют кубическую кристаллическую решетку сесквиоксидов редкоземельных элементов. На дифракционных картинах не наблюдалось рефлексов других фаз или следов примесей.



**Рис. 7. Дифрактограммы CBC-порошков: (а) Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и (б) LiF:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, дополнительно отожженных при температурах до 1100°C**

Можно предположить образование равномерно распределенной фазы LiF, которую невозможно обнаружить с помощью рентгеновского метода из-за меньшей интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, либо аморфизацию, вызванную размерными эффектами и сходством брэгговских отражений оксида скандия и фторида лития. Для образцов LiF:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается более высокая степень кристалличности как после синтеза, так и при прокаливании. Таким образом, даже при относительно низких температурах фторид лития ускоряет характерные для спекания диффузионные процессы в оксиде скандия.

На (рис. 8а и 8в) показаны микроснимки полученных порошков Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и LiF:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после синтеза. В образце, легированном LiF, хорошо видны первичные частицы, в то время как в чистом оксиде скандия стенки пузырьков выглядят сплошными. Значительное изменение морфологии обоих порошков наблюдается после отжига при 1100 °С (рис. 8б и 8г). Частицы становятся более однородными и округлыми. А также согласно микроснимкам порошки, легированные фторидом лития LiF, обладают более высокой кристалличностью, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

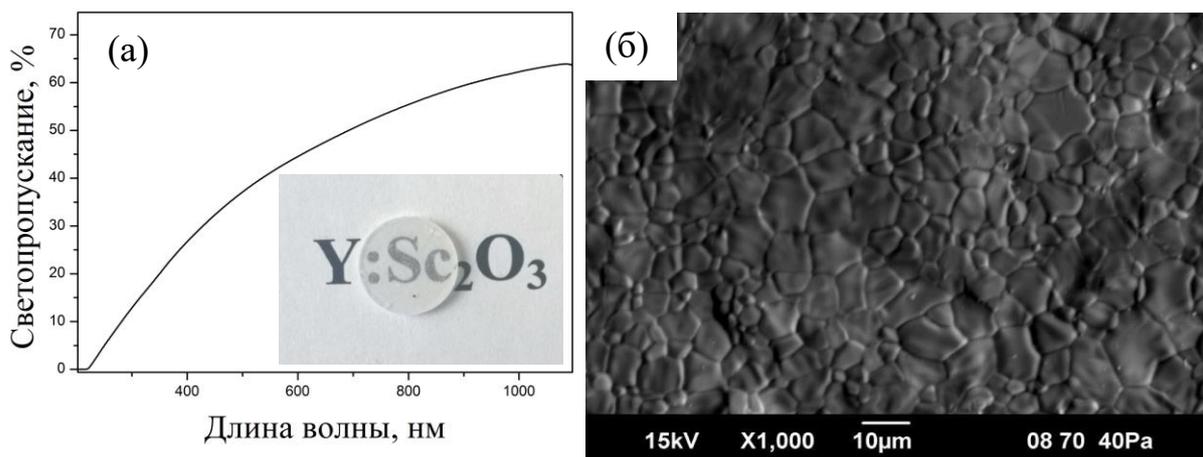


**Рис. 8. СЭМ-микроснимки порошков, полученных методом СВС: (а)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и (б) отожженный при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ; (в)  $\text{LiF}:\text{Sc}_2\text{O}_3$  и (г) отожженный при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .**

**Пятая глава** посвящена вопросам влияния спекающих добавок на структуру и оптические свойства спекаемой керамики оксида скандия.

Спекание керамики  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  с добавкой оксида иттрия проводили при температуре  $1750\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов в вакууме.

На рис. 9 приведены УФ-видимый-ИК спектр пропускания, внешний вид и микроструктура керамики оксида скандия с 20% оксида иттрия. Применение спекающей добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  приводило к получению визуально прозрачного материала. Керамика имеет плотную структуру со средним размером зерна менее 10 мкм. Светопропускание образца  $20\%\text{Y}:\text{Sc}_2\text{O}_3$  составило 61%, что значительно ниже теоретического ( $\sim 80\%$ ).

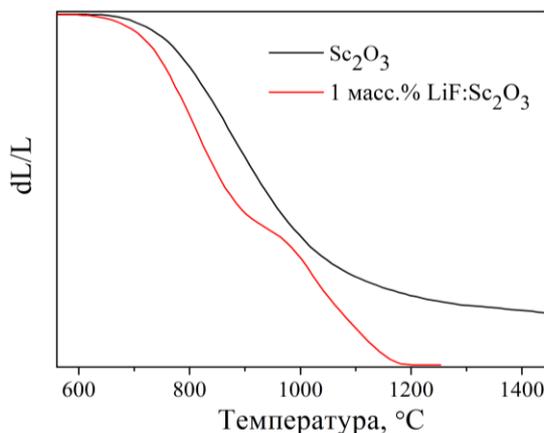


**Рис. 9. УФ-видимый-ИК спектр пропускания и микроструктура образцов керамик 20% Y:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полученных вакуумным спеканием при 1750 °С в течении 3 часов.**

Таким образом, оксид иттрия даже при концентрации 20 % при вакуумном спекании не позволяет получить высокопрозрачную керамику. В связи с этим, дальнейшее наше внимание было сосредоточено на спекании методом горячего прессования.

Консолидацию порошков методом горячего прессования в вакууме проводили в графитовой пресс-форме Ø 13 мм при максимальной температуре 1600 °С и внешнем одноосном давлении 50 МПа

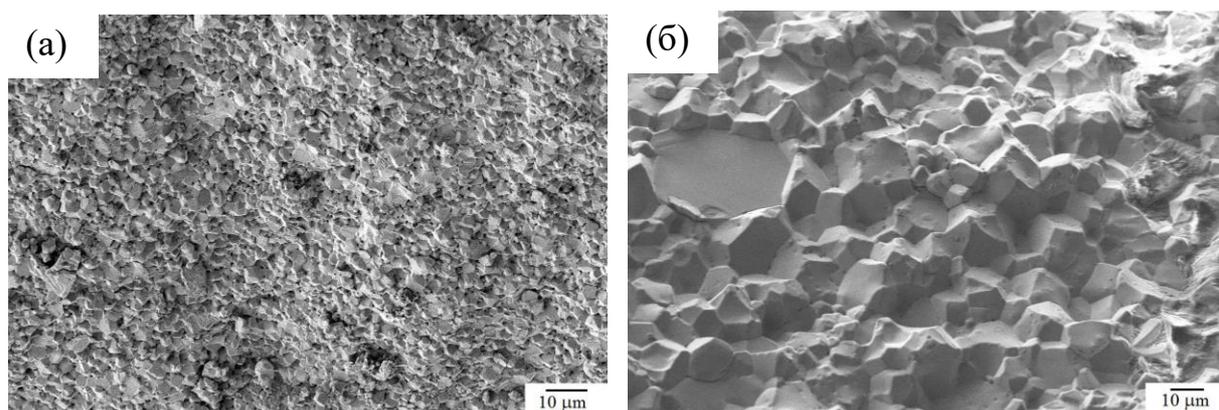
Результаты измерения усадки компактов порошков Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и LiF:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при горячем прессовании представлены на рис. 10. В целом спекание керамики LiF:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит гораздо интенсивнее. Усадка нелегированного оксида скандия происходит в одну стадию при температуре от 700 до 1510 °С.



**Рис. 10. Усадка компактов Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1 масс.% LiF: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Усадка образца  $\text{LiF}:\text{Sc}_2\text{O}_3$  с концентрацией 1 масс.% происходит в два этапа. Первый, как и в материале без  $\text{LiF}$ , связан с рекристаллизацией порошка и изменением его морфологии от пластинчатой к сферической. Второй, более интенсивный, находится в области действия  $\text{LiF}$ . Фторид лития  $\text{LiF}$  образует жидкую фазу при температуре  $\sim 850$  °С, значительно ускоряет массоперенос и снижает температуру пластической деформации.

Микроструктура керамик  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiF}:\text{Sc}_2\text{O}_3$  существенно различается (рис. 11). В образце  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  наблюдается, довольно узкое одномодальное распределение зерен по размерам со средним размером около 3 мкм (рис. 11а). На границах зерен видны поры диаметром 0,5–1 мкм, что является причиной непрозрачности и низкой плотности керамики (97,7% от теоретической).



**Рис. 11. Микроснимки сколов керамики  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (а) и 1 масс.%  $\text{LiF}:\text{Sc}_2\text{O}_3$  (б)**

Другая структура наблюдается для керамики с добавлением фторида лития (рис. 11б). Распределение зерен по размерам является бимодальным, что указывает на процесс собирательной рекристаллизации. Средний размер зерен больше, чем в случае керамики  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Это связано с механизмом жидкофазного спекания и характерно для многих керамических материалов, полученных с использованием фторида лития в качестве спекающей добавки. Керамика имеет плотную структуру (плотность 99,2%), что обеспечивает ее итоговую прозрачность.

Таким образом, горячее прессование СВС порошков оксида скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  позволяет в лучшей степени сформировать структуру керамики на основе оксида скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

Далее с целью установления возможности применения выбранных подходов для получения оптических материалов на основе  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , легированного активными ионами, были синтезированы образцы керамики  $1\% \text{LiF}:\text{Sc}_2\text{O}_3$  с добавкой 2 мол. % оксида иттербия.

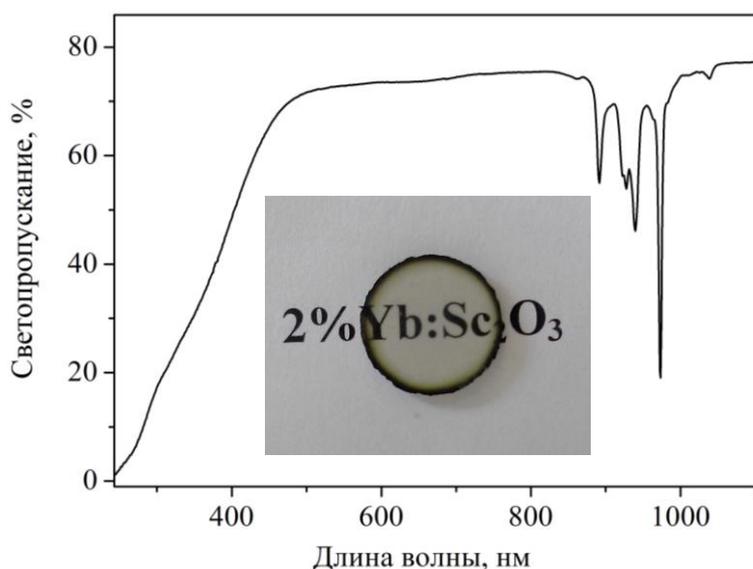


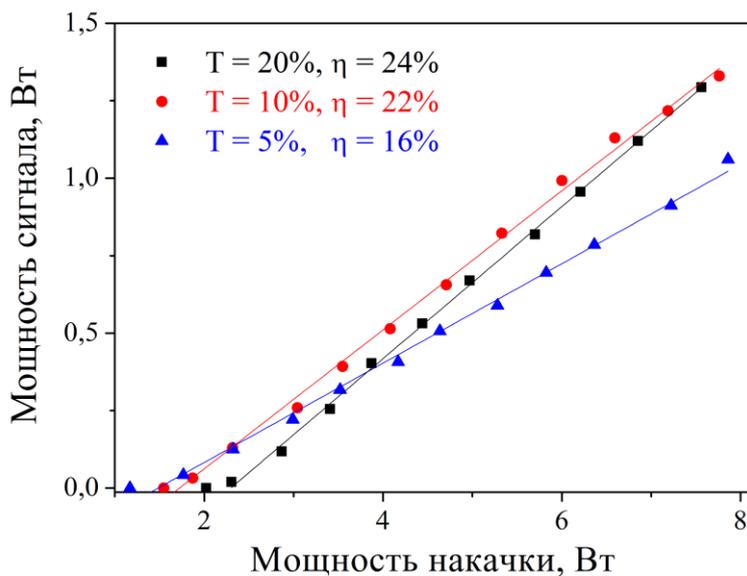
Рис. 12. Внешний вид и УФ-видимый-ИК-спектр пропускания керамики  $2\% \text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$

На рис. 12 показаны спектры пропускания и люминесценции образца  $\text{LiF}, 2\% \text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ , полученного горячим прессованием при  $1600^\circ\text{C}$ . На вставке к рис. 12 также показан внешний вид образца, легированного  $\text{LiF}$ . Полосы поглощения в области  $900\text{--}1000\text{ нм}$  связаны с переходом  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в матрице оксида скандия.

В области лазерной генерации ионов иттербия (на длине волны  $1,04\text{ мкм}$ ) пропускание керамики  $2\% \text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$  не изменяется по сравнению с нелегированным материалом  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и составляет  $78\%$ .

Для накачки лазерной генерации использовали диодные лазеры с длиной волны  $940\text{ нм}$ . Генерация в импульсно-периодическом режиме была достигнута при превышении порога мощности накачки  $2,2\text{ Вт}$ . Длина волны

генерации лазера составляла 1040 нм. Максимальная дифференциальная эффективность 24% была получена при использовании выходного зеркала с пропусканием 20% (рис. 13).



**Рис. 13.** Зависимость средней мощности лазерного излучения от средней поглощенной мощности накачки для образца керамики 2%Yb: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таким образом, несмотря на то, что спекающие добавки несущественно влияют на морфологию СВС-порошков, их введение значимым образом сказывается на микроструктуре и оптическом пропускании керамики Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оксид иттрия даже при концентрации 20 % при вакуумном спекании не позволяет получить высокопрозрачную керамику. В отличие от оксида иттрия, применение подхода горячего прессования со спекающей добавкой фторида лития при содержании порядка 1 масс. % значительно снижает температуру спекания и позволяет получить керамику без видимых центров рассеяния.

Для керамики оксида скандия с добавками оксида иттербия проведено исследование оптических и люминисцентных свойств, показана возможность лазерной генерации, что подтверждает перспективность метода получения СВС нанопорошков оксидов редкоземельных элементов для оптической лазерной керамики.

## Выводы

1) Рассчитаны основные термодинамические характеристики реакционных систем СВС - порошков оксида скандия: нитрат скандия – ацетат скандия  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_{3x}(\text{CH}_3\text{CO})_{3(1-x)}$ , нитрат скандия – ацетилацетонат скандия  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_{3x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3(1-x)}$ , нитрат скандия – глицин  $x\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - (1-X)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . Выявлены оптимальные области составов систем для проведения синтеза, которые составили:  $x=0,65 - 0,7$  для  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_{3x}(\text{CH}_3\text{CO})_{3(1-x)}$ ,  $x=0,85 - 0,9$  для  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_{3x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3(1-x)}$  и  $x=0,4 - 0,5$  для  $x\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - (1-X)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

2) На основе результатов синхронного термоанализа разложения прекурсоров установлено, что инициирование СВС оксида скандия из смесей нитрат скандия – ацетат скандия, нитрат скандия – ацетилацетонат скандия, нитрат скандия – глицин связано с одной из стадий термодеструкции нитрата скандия, наиболее цело взаимодействие происходит в прекурсор нитрат скандия – глицин.

3) Показано, что выбранные типы прекурсоров позволяют получить порошки оксида скандия дисперсностью  $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$ . Приемлемый уровень степени агломерации порошков обеспечивается использованием в качестве горючего глицина

4) Установлено влияние добавок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiF}$  на структуру и морфологию порошков оксида скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Показано, что легирование оксида скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  фторидом лития  $\text{LiF}$  увеличивает как кристалличность, так и средний размер частиц нанопорошков оксида скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , полученных методом СВС.

5) Разработана методика спекания оптической керамики оксида скандия с использованием СВС-порошков. Показано, что введение добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в количестве 5 – 20 мольн.% и спекание в вакууме позволяет увеличить светопропускание керамики на основе  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  с 1% до  $\sim 61 \%$ . Методом горячего прессования при использовании добавки 1%LiF получены образцы прозрачной керамики оксида скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  с пропусканием на длине волны 1

мкм ~ 78%. На полученном образце 2%Yb:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигнута генерация лазерного излучения с дифференциальной эффективностью 24 %.

### Список публикаций по теме диссертации

*Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК:*

1. **Klyusik, O.N.** Hot pressing of Yb:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser ceramics with LiF sintering aid / D.A. Permin, S.S. Balabanov, A.V. Novikova, **O.N. Klyusik**, I.L. Snetkov, O.V. Palashov, I.V. Ladenkov // *Optical Materials*. – 2020. – V. 100. – P. 109701.

2. **Клюсик, О.Н.** Синхронный термоанализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков оксида скандия / Д.А. Пермин, Е.М. Гаврищук, А.М. Кутьин, А.Д. Плехович, **О.Н. Клюсик** // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т. 55. – № 2. – С. 168–174.

3. **Клюсик, О.Н.** Получение оптической керамики на основе высокодисперсных порошков оксида скандия / Д.А. Пермин, Е.М. Гаврищук, **О.Н. Клюсик**, А.В. Новикова, А.А. Сорокин // *Оптический журнал*. – 2018. – Т. 85. – № 1. – С. 71-75.

4. **Klyusik, O.N.** Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowders Using Different Precursors / D.A. Permin, E.M. Gavrishchuk, **O.N. Klyusik**, S.V. Egorov, A.A. Sorokin // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – V. 27. – № 6. – P. 2457-2461.

5. **Клюсик О.Н.** Термодинамический анализ условий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошков оксида скандия и лютеция / Е.М. Гаврищук, **О.Н. Клюсик**, А.М. Кутьин, Д.А. Пермин // *Неорганические материалы*. – 2015. – V. 51. – № 9. – P. 958–963.

*Тезисы докладов научных конференций:*

1. **Клюсик, О.Н.** Получение оптической керамики оксида скандия спеканием высокодисперсных порошков / Е.М. Гаврищук, Д.А. Пермин, **О.Н. Клюсик** // Сб. тезисов XII Международной конференции «Прикладная оптика 2016», 2016. – С. 156.

2. Klyusik O.N. Hot pressing of transparent ceramics of Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions / D.A.Permin, I.L.Snetkov, S.S.Balabanov, E.M. Gavrishuk, D.D Kuznetsov, **O.N. Klyusik** // Book of abstracts of the international symposium on non-oxide and new optical glasses, ISNOG 2016. – С. 134.

3. **Клюсик О.Н.** Получение особо чистых нанопорошков оксида скандия Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом СВС для спекания оптической керамики / Е.М. Гаврищук, **О.Н. Клюсик**, Д.А. Пермин // Сб. тезисов XIX Всероссийской конференции молодых ученых – химиков (с международным участием), 2016. – С. 144-145.

4. **Клюсик, О.Н.** Получение оптической керамики на основе оксида иттрия вакуумным спеканием СВС-порошков / С.С. Балабанов, Е.М. Гаврищук, **О.Н. Клюсик**, Д.А. Пермин, // Сб. тезисов XV конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 2015. – С. 138.

5. **Клюсик, О.Н.** Влияние вида прекурсоров на свойства нанопорошков оксида скандия  $Sc_2O_3$ , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) / **О.Н. Клюсик, Е.М. Гаврищук, Д.А. Пермин** // Сб. тезисов XV конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 2015. – С. 147.
6. **Klyusik, O.N.** Self-propagating high temperature synthesis of rare-earth oxide nanopowders for transparent / S.S. Balabanov, E.M. Gavrishchuk, **O.N. Klyusik, D.A. Permin** // Book of abstracts of the SHS XIII international symposium on self-propagating high temperature synthesis, 2015. – С. 107-108
7. **Клюсик, О.Н.** Получение особо чистых нанопорошков оксида скандия  $Sc_2O_3$  для спекания оптической керамики / **О.Н. Клюсик** // Сб. тезисов «20-й Нижегородской сессии молодых учёных», 2015. – С. 138.
8. **Клюсик, О.Н.** Получение оптической керамики на основе оксида скандия / **О.Н. Клюсик, Д.А.Пермин** // Сб. тезисов региональной конференции «Восемнадцатая конференция молодых учёных-химиков», 2015. – С. 53.
9. **Клюсик, О.Н.** Оптическая керамика на основе оксидов редкоземельных элементов, полученная вакуумным спеканием СВС – порошков / Ю.В. Быков, Е.М.Гаврищук, С.В. Егоров, **О.Н. Клюсик, Д.А. Пермин, А.А. Сорокин** // Сб. тезисов международной конференции «Прикладная оптика», 2014. – Т. 3. – С. 20 – 24.
10. **Клюсик, О.Н.** Синтез нанопорошков оксида скандия  $Sc_2O_3$  методом СВС из разных прекурсоров / **О.Н. Клюсик, Е.М. Гаврищук** // Сб. тезисов «XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», 2014. – С.122-123.
11. **Клюсик, О.Н.** Синтез прекурсоров СВС нанопорошков оксида скандия  $Sc_2O_3$  / **О.Н. Клюсик, Д.А.Пермин** // Сб. тезисов региональной конференции «Семнадцатая конференция молодых учёных-химиков», 2014. – С. 39-40.