

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Явецький Роман Павлович

УДК [666.3-128:535.345.1]:[546.65:54-31]

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПРОЗОРИХ
ОКСИДНИХ КЕРАМІК $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) І $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків-2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті монокристалів НАН України, м. Харків

Науковий консультант: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Толмачов Олександр Володимирович,
Інститут монокристалів НАН України,
завідувач відділу

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор технічних наук, професор
Рагуля Андрій Володимирович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
заступник директора з наукової роботи

доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Білоус Віталій Арсенійович,
Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства
та технологій
ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут»
НАН України,
заступник директора з наукової роботи

доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Беженар Микола Павлович,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля
НАН України,
провідний науковий співробітник

Захист відбудеться “ 17 “ травня 2017 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України, 61001, м. Харків, пр. Науки, 60.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (м. Харків, пр. Науки, 60) та на веб-сайті інституту за адресою http://isc.kharkov.ua/page-specialized_concuil.html

Автореферат розісланий “ 13 “ квітня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01
кандидат фізико-математичних наук

М.В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми обумовлено потребою в створенні нових поліфункціональних оптичних матеріалів. Активний розвиток лазерного приладобудування, квантової інженерії, фотоніки та інших наукоємних прикладних галузей стимулює постійний пошук і розробку оптичних матеріалів. Сучасні вимоги до стратегії отримання матеріалів з наперед заданими характеристиками змушують все частіше відмовлятися від класичних мотиваційних схем, заснованих на традиційних методах вирощування кристалів за причинами значних енерговитрат, використання кошовної тигельної технології, великих витрат сировини та ін. Тому розвиток технологій отримання оптичної кераміки з використанням неконсервативних методів синтезу і консолідації високодисперсних порошків є актуальною і важливою задачею сучасного матеріалознавства.

Останнім часом інтенсивно досліджуються та застосовуються прозорі кераміки на основі активованих оксидів рідкісноземельних елементів. Важливі галузі їх застосування – лазерна та скінтіляційна техніка, трансформування та індикація оптичної інформації тощо. Оксидна лазерна кераміка поєднує великі перетини оптичних переходів, високу механічну й хімічну стійкість з хорошою технологічністю та низькою вартістю виготовлення. Існуючі підходи до отримання оптичних керамік базуються на методах синтезу та консолідації нанодисперсних порошків з високорозвиненою поверхнею, що мають високу активність до спікання. Термодинамічні особливості та характерна структурна ієрархія наноматеріалів мають наслідком аномальне підвищення коефіцієнтів поверхневої дифузії (на порядки), підвищення інтервалів взаємної розчинності фаз у твердому стані, зниження енергії активації дифузійних процесів. Специфічною ознакою структурно-фазового стану нанодисперсних порошків є морфологічна (агломерація, фасетування поверхні), топологічна (розупорядкування, нерівноважний фазовий склад, аморфізація) та композиційна метастабільність. 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 новітнього матеріалу. Цей підхід включає структурний дизайн оксидних нанопорошків, оптимізацію методів їх консолідації з урахуванням високої поверхневої активності, дослідження структурних особливостей, фазових перетворень, міжфазової взаємодії та фізичних властивостей керамік.

На момент початку роботи були відомі дві базові стратегії синтезу оптичної кераміки. Перша базувалася на максимально повному ущільненні матеріалу (залишкова пористість 10^{-3} об.% і нижче) при вакуумному спіканні, гарячому ізостатичному пресуванні (RE_2O_3 ($\text{RE}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), MgAl_2O_4). Другий, менш поширений підхід, полягав у контролі структурно-фазового стану оптичних керамік на нанорівні, для чого використовувались методи, що пригнічують дифузійний масоперенос, наприклад спікання при високих тисках ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, MgAl_2O_4 , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{MgO}$). У цьому випадку оптична прозорість нанокераміки виникає як наслідок низького розсіювання світла на дефектах із

характерними розмірами до 10 нм. У той же час, питання морфологічної та фазової стабільності нанодисперсних порошків, уявлення щодо процесів синтезу та консолідації багатокомпонентних оксидних нанопорошків, принципи керування фазовим складом і мікроструктурою оптичної кераміки на основі номінально «чистих» та легованих оксидів рідкісноземельних елементів були розглянуті недостатньо. Таким чином, розроблення технології створення прозорих оксидних керамік в умовах дії високих температур або тисків є окремою важливою матеріалознавчою проблемою, яка визначила основні напрями досліджень цієї дисертаційної роботи.

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

Дисертаційна робота виконувалась згідно планів науково-дослідницьких робіт Інституту монокристалів НАН України, а саме відповідно до комплексної Програми фундаментальних досліджень НАН України «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології» на 2007-2009 рр. у рамках проекту «Прозора кераміка на основі алюмоітрієвого граната, отримана методами нанотехнологій» (2007-2009 рр., номер держреєстрації 0107U007265); відповідно до Державної цільової науково-технічної програми «Розробка і освоєння мікроелектронних технологій, організація серійного випуску приладів і систем на їх основі» на 2008-2012 рр. за проектом «Створення принципово нових матеріалів, у тому числі наноматеріалів, компонентів для мікроелектроніки» (2008-2011 рр., номер держреєстрації 0108U004820); відповідно до Державної цільової комплексної програми фундаментальних досліджень «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» на 2010-2014 рр. за проектом «Дослідження фізико-хімічних механізмів низькотемпературної кристалізації та консолідації нанопорошків рідкісноземельних оксидів у процесах створення оптичної нанокераміки» (2010-2014 рр., номер держреєстрації 0111U003022, керівник проекту); проектом у рамках спільних російсько-українських фундаментальних досліджень «ДФФД-РФФД» на 2011-2012 рр. «Отримання та дослідження нанокристалів легованих оксидів рідкісноземельних елементів для люмінофорів і оптичної кераміки» (2011-2012 рр., номер держреєстрації 0112U003562, керівник проекту); теми відомчого академічного замовлення НАН України за проектом «Розробка методів одержання монодисперсних нанокристалічних порошків оксидів рідкісноземельних елементів RE_2O_3 ($RE=Y, Lu$) для функціональної оптичної кераміки» (2011-2014 рр., номер держреєстрації 0111U001004, співкерівник проекту); Державної цільової програми наукових досліджень ВФТПМ НАН України «Фундаментальні проблеми створення матеріалів з наперед заданими властивостями, методів їх з'єднання й обробки» за проектом «Розробка наукових основ технології виготовлення оптичної нанокераміки для поліфункціональних застосувань» (2012-2014 рр., номер держреєстрації 0112U000777); відповідно до конкурсного науково-технічного проекту наукових установ НАН України «Відпрацювання технології виготовлення та випуск дослідних зразків висококонцентрованої оптичної нанокераміки $AlG:Nd$ для мікрочіпових лазерів» (2013 р., номер держреєстрації 0113U003296); теми відомчого академічного замовлення НАН

України за проектом «Розвиток фізико-технологічних уявлень про фазові та структурні перетворення при отриманні комбінованої оптичної кераміки» (2015-2017 рр., номер держреєстрації 0115U003428, співкерівник проекту).

Під науковим керівництвом здобувача виконано та успішно захищено дві кандидатські дисертації: Дорошенко А.Г. «Морфологічна та фазова стійкість нанопорошків Y_2O_3 та $Y_3Al_5O_{12}$, консолідованих при високих тисках», 05.02.01 – матеріалознавство, 2012 р., Інститут монокристалів НАН України; Косьянов Д.Ю. «Формування та структурно-фазовий стан лазерної нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат.%)», 05.02.01 – матеріалознавство, 2015 р., Інститут монокристалів НАН України.

Метою дисертаційної роботи є визначення закономірностей формування структури, фазового складу та властивостей нанодисперсних порошоків і консолідованих матеріалів на основі рідкісноземельних оксидів $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$, а також розроблення фізико-хімічних основ технології одержання прозорих керамік в умовах дії високих температур або тисків.

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

1. Виявлення закономірностей формування та низькотемпературної кристалізації нанодисперсних порошоків $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ з метастабільних прекурсорів; визначення температурних меж їх структурної та морфологічної стійкості;
2. Встановлення закономірностей дії механізмів структуроутворення при консолідації нанопорошків Y_2O_3 в умовах фазового перетворення при високих тисках;
3. Визначення впливу домішок полівалентних іонів (Eu, Zr) на структуру та склад дифузійної зони, модифікацію процесів дифузійного масопереносу, а також структурно-морфологічні характеристики та оптичні властивості прозорих керамік $(Lu_{1-x}Eu_x)_2O_3$ і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$;
4. Виявлення закономірностей формування структурно-фазового стану при синтезі твердих розчинів заміщення $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ методом реакції в твердій фазі; побудова траєкторії спікання кераміки граната та оцінка впливу кінетичних факторів на процеси рекристалізації та ущільнення;
5. Визначення морфологічної та фазової стабільності оптичних керамік на основі індивідуальних сполук та легованих оксидів рідкісноземельних елементів $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) в умовах дії зовнішніх чинників (високі тиски, температури); ідентифікація механізмів деградації властивостей прозорих оксидних керамік та формулювання критеріїв стабілізації їх структури;
6. Атестація мікроструктури, фазового складу, механічних, спектроскопічних властивостей і функціональних характеристик консолідованих матеріалів на базі легованих $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$, отриманих в умовах дії високих тисків або температур;

Об'єкт дослідження – процеси низькотемпературної кристалізації, механізми консолідації, структурно-фазові перетворення та властивості нанодисперсних порошків та оптичних керамік $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$, отриманих в умовах дії високих тисків або температур.

Предмет дослідження – фазова, морфологічна стійкість, структурно-фазовий стан нанодисперсних та консолідованих матеріалів $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ на основі рідкісноземельних оксидів.

Методи дослідження. При проведенні експериментальних досліджень було використано комплекс сучасних технологічних методів: гомогенне та гетерогенне хімічне співосадження та низькотемпературна кристалізація метастабільних прекурсорів, високоенергетичний помел, ізостатичне пресування, вакуумне спікання, спікання під високим тиском, спеціальна термічна обробка. Дисперсний склад і морфологію отриманих матеріалів визначали методами просвічуючої, растрової електронної мікроскопії (ПЕМ, РЕМ), просвічуючої мікроскопії з високою роздільною здатністю (ПЕМ ВР), методом низькотемпературної сорбції азоту Брунауера-Емета-Телера (БЕТ), методом динамічного розсіювання лазерного випромінювання. Структурно-фазовий стан нанопорошків та прозорих керамік визначали методами рентгенофазового аналізу (РФА), термічного аналізу (ДТА, ТГ, ДЛА), інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Елементний склад матеріалів визначали методами рентгенівського мікроаналізу (РМ), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Оптичні та люмінесцентні властивості керамік досліджували методами люмінесцентної та абсорбційної спектроскопії, вакуумної ультрафіолетової (ВУФ) спектроскопії з часовим розділенням, рентгено- та термостимульованої люмінесценції (ТСЛ). Лазерні характеристики досліджували фотоелектричним методом, сцинтиляційні – струмовим методом.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що в роботі вперше:

1. Показано, що структурно-фазовий стан нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$, отриманої консолідацією нанодисперсних порошків при високому тиску $P=8\text{ГПа}$, визначається наслідками структурного фазового переходу $C_{\text{куб.}} \rightarrow V_{\text{монокл.}}$. Контроль кінетики зародкоутворення та фрагментації матричної фази забезпечує керування розміром зерен наноконкомпозиту $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$. Оптична прозорість нанокерамік ($T \approx 60\%$ при $\lambda=1000$ нм) реалізується для середнього розміру зерен 12 нм, за якого внесок розсіювання світла на міжфазних межах є мінімальним.
2. У прозорій двофазній нанокераміці $C_{\text{куб.}} + V_{\text{монокл.}}$ $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ визначено структуру активаторних центрів фотолюмінесценції. Емісія кераміки обумовлена розгалуженням каналів випромінювальної релаксації електронних збуджень між іонами Eu^{3+} у кубічній і моноклінній модифікаціях. Виявлено нову широкосмугову люмінесценцію кераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ в діапазонах 535-630 і 680-720 нм, що відповідає світінню «збурених» іонів Eu^{3+} , розташованих поблизу границь зерен.
3. Реалізовано механізм модифікації процесів дифузійного масопереносу при консолідації нанодисперсних порошків Lu_2O_3 шляхом введення полівалентної

домішки – іонів Європію (до 5 ат.%). Підвищення ефективних коефіцієнтів дифузії структуроутворюючих іонів, яке контролюється концентрацією катіонів Eu^{2+} , обумовлене утворенням комплексних дефектів $2\text{Eu}'_{\text{Lu}} + \text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$ та зміною ступеня іонності зв'язків RE–O (RE=Lu, Eu). Лінійне оптичне пропускання керамік $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ становить 50% при $\lambda=611$ нм, в той час як нелеговані кераміки Lu_2O_3 , синтезовані в аналогічних умовах вакуумного спікання, є непрозорими.

4. Визначено природу широкопasmової люмінесценції наноструктурної кераміки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Світіння обумовлено випромінювальною анігіляцією автолокалізованих збуджень та випромінювальною релаксацією енергії електронних збуджень на дефектах решітки. Встановлено, що розвинена підсистема міжзеренних границь в нанокераміках суттєво модифікує процеси і динаміку релаксації електронних збуджень через високу вірогідність безвипромінювальної втрати енергії на дефектах кристалічної структури.
5. Визначено закономірності твердотілого синтезу монофазного граната в системі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ в умовах впливу дисперсного складу нанопорошків з різнорозмірних частинок на ефективні коефіцієнти дифузії. Встановлено оптимальний гранулометричний склад нанопорошків ($R(d_{\text{Al}}/d_{\text{Y}})=2,5$), який забезпечує твердофазовий синтез фази граната при температурах менших на $300\text{--}500^\circ\text{C}$ у порівнянні з традиційними методами, що обумовлено більш короткими дифузійними відстанями та розгорнутою системою дифузійних шляхів по міжфазним межах.
6. Оптимізовано траєкторію спікання високолегованих лазерних керамік $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x \leq 0,04$) в умовах протікання термічно-активованих фазових перетворень. Використання різнорозмірних частинок забезпечує конкурентну перевагу процесів ущільнення з характерною енергією активації 235 кДж/моль над процесами рекристалізації ($E=881$ кДж/моль) внаслідок реалізації оптимальної просторової конфігурації частинок у компактi, зменшення довжин гетеродифузії іонів та тривалого збереження активності системи за рахунок формування міжчастинкових контактів із високою кривизною поверхні.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Запропоновано спосіб синтезу нанозеренних оптичних керамік $(\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01})_2\text{O}_3$, який полягає у консолідації сферичних наночастинок при високих тисках в умовах фазового перетворення. Метод дозволяє на 3 порядки зменшити час консолідації оптичної нанокераміки у порівнянні з традиційним методом вакуумного спікання. Реалізовано режими консолідації монодисперсних частинок, при яких формується прозора нанокераміка $(\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01})_2\text{O}_3$ з розміром зерна $10\text{--}15$ нм. Елементи розробки захищено патентами України на винахід №№ 96522, 101916.
2. Оптимізовано технологію одержання сцинтиляційної кераміки $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ методом вакуумного спікання нанодисперсних порошків при $T=0,75T_{\text{пл}}$. Технологічні рішення (модифікація процесів дифузійного масопереносу та

оптимізація концентрації легуючої домішки) забезпечують отримання прозорої кераміки із параметрами на рівні гарячепресованих аналогів (інтегральний світловий вихід 25000 фотонів/МеВ при збудженні рентгенівськими квантами з енергією 40 кеВ).

3. Оптимізовано технологічний маршрут отримання високолегованих лазерних керамік $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x \leq 0,04$) в умовах термічно-активованих фазових перетворювань. Визначено основні чинники процесу (гранулометричний склад різнорозмірних нанопорошків, тип та концентрація домішки-модифікатора, температурно-часові умови спікання). Технологія забезпечує отримання кераміки з оптичними втратами на рівні 10^{-2} см⁻¹ при 1064 нм, пористістю 10^{-3} об. % та диференційною ефективністю лазерної генерації 58% при діодній накачці на $\lambda=807$ нм (патент України на винахід № 108337). Результати дисертаційної роботи, зокрема, технологічні рішення щодо виготовлення високолегованої лазерної кераміки $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x \leq 0,04$), рекомендовані для використання в Державному підприємстві «Ізюмський приладобудівний завод».
4. Створено прототип мікролазера із діодною накачкою на основі активних елементів із високолегованої лазерної кераміки $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x=0,01-0,04$) (квазібезперервний режим роботи, середня потужність 0,13 Вт, тривалість імпульсу генерації 250 мкс, частота слідування імпульсів 1 кГц), перспективний для застосування в оптичному контролі якості матеріалів, для запису інформації, мікрообробки матеріалів тощо.

Результати впровадження та апробації створених матеріалів підтверджені відповідними актами, які наведено в додатках дисертації.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі узагальнено результати досліджень, виконаних безпосередньо автором або за його визначальною роллю. Автору належить аналіз стану проблеми та вибір об'єктів дослідження, формулювання мети, завдань та основних напрямків досліджень, проведення основних експериментів, узагальнення результатів та формулювання висновків. Виявлено закономірності формування нанодисперсних порошків $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ з метастабільних прекурсорів [1-3, 5-7, 9, 13, 14, 18, 23, 26]; запропоновано спосіб отримання прозорої нанокераміки оксиду ітрію методом консолідації нанопорошків в умовах фазового перетворення при високому тиску [3, 10, 12, 26, 28]; запропоновано спосіб модифікації процесів дифузійного масопереносу при синтезі скінтіляційної кераміки $(Lu_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$ методом вакуумного спікання [1, 4-7, 11, 12-14]; визначено технологічні умови синтезу та морфологічну і фазову стабільність оптичних нанокерамік $Y_3Al_5O_{12}$ в умовах дії високих тисків [4, 8, 16, 32, 33]; оптимізовано структурно-фазовий стан високолегованої лазерної кераміки $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ [1, 2, 19-22, 25, 29-31, 35]; атестовано функціональні характеристики прозорих керамік на базі тугоплавких оксидів рідкісноземельних елементів [20, 22, 28, 29, 31, 35].

Публікації та апробація роботи. По темі дисертації опубліковано 35 наукових робіт, серед яких 1 колективна монографія, 21 стаття у фахових

наукових виданнях, 3 патенти України на винахід, 6 статей за матеріалами конференцій та 4 тези доповідей міжнародних наукових конференцій.

Основні результати роботи були представлені на 9th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Application and 4th International Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Laser (2008CMCEE&LCS), Shanghai, China, 2008; 16th International Conference on Crystal Growth and 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICCG16/ICVGE14), Beijing, China, 2010; Third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM'2011), Gdańsk, Poland, 2011; 7th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (LCS-2011), Singapore, 2011; International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012), Lviv, Ukraine, 2012; 8th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (LCS-2012), Nizhny Novgorod, Russia, 2012; 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), Warsaw, Poland; International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – Fabrication, Properties and Applications (OMEE-2014), Lviv, Ukraine, 2014; 17th International Conference of Luminescence (ICL-2014), Wrocław, Poland; 10th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (LCS-2014), Wrocław, Poland, 2014; та опубліковані в матеріалах та збірниках тез доповідей цих конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку літературних джерел та 4 додатків. Загальний об'єм роботи складає 299 стор., та містить 141 рис., 6 табл., 328 посилань на літературні джерела.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі роботи, представлено інформацію про об'єкт, предмет та методи досліджень, наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів. Висвітлено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації.

У першому розділі розглянуто фізико-хімічні аспекти технології одержання прозорих оксидних керамік на основі тугоплавких сполук рідкісноземельних елементів $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$.

Розглянуто структурні особливості індивідуальних сполук та твердих розчинів заміщення $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$. Проведено аналіз маршрутів отримання прозорих оксидних керамік зі структурою гранату та полуторних оксидів рідкісноземельних елементів. Виявлено основні чинники існуючих процесів – структурний дизайн оксидних порошків (керування структурно-морфологічними властивостями та їх хімічною активністю), а також кінетика та механізми ущільнення (роль поверхневої дифузії, механізми заліковування пор, контроль процесів рекристалізації за рахунок блокування

розрощування зерен спеціальними домішками, керування процесами дифузійного масопереносу за рахунок генерації структурних дефектів). Розглянуто фізичні властивості та функціональні характеристики прозорих оксидних керамік на основі тугоплавких сполук рідкісноземельних елементів.

Проаналізовано способи синтезу функціональних оксидних нанокерамік. Наведено основні методи отримання оксидних нанокерамік за допомогою неконсервативних методів консолідації нанодисперсних порошків. Описано оптичні та люмінесцентні властивості нанокерамік на основі Y_2O_3 та $Y_3Al_5O_{12}$.

На основі узагальнення літературних даних зроблено висновок про необхідність розробки комплексного підходу щодо технології одержання прозорих оксидних керамік $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$. Сформульована проблема, що поставлена в дисертації, обґрунтовані цілі та завдання роботи.

Другий розділ містить опис експериментальних методик, використаних в роботі. Нанопорошки $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ одержували методами низькотемпературної кристалізації з метастабільних прекурсорів або методом високоенергетичного помелу. Компакти одержували за методом холодного ізостатичного пресування. Нанокераміку $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ та YAG одержували консолідацією нанопорошків при високих тисках (консолідацію здійснювали в апараті високого тиску тороїдального типу в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.О.Бакуля). Прозору кераміку $(Lu_{1-x}Eu_x)_2O_3$ і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ синтезували методом вакуумного спікання. Дисперсний склад і морфологію отриманих матеріалів визначали методами електронної мікроскопії (просвічуючий мікроскоп EM-125, растровий мікроскоп JSM-6390 LV), просвічуючої мікроскопії з високою роздільною здатністю (просвічуючий мікроскоп JEM-2100F) низькотемпературної сорбції азоту, методом динамічного розсіювання лазерного випромінювання (Zetasizer Nano). Елементний склад матеріалів визначали методами рентгенівського мікроаналізу (енергодисперсійний рентгенівський спектрометр X-MAX 50 OXFORD), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS-800 Kratos). Дослідження структури, фазового матеріалів проводили методами термічного аналізу (дериватограф Q-1500D, MOM, дилатометр NETZSCH 402 ED), рентгенофазового аналізу (автоматичний дифрактометр Siemens D500 з пакетом програм WinLOTR та FullProg), інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Оптичні й люмінесцентні властивості керамік визначали методами оптичної та люмінесцентної спектроскопії, вакуумної ультрафіолетової (ВУФ) спектроскопії з часовим розділенням (станція SUPERLUMI лабораторії HASYLAB, DESY, Гамбург), рентгено- та фотолюмінесценції, а також термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) в інтервалі температур $T=300\div 650$ К. Лазерні та сцинтиляційні характеристики вимірювали на експериментальних стендах.

У третьому розділі встановлено закономірності дії механізмів формування структури при консолідації нанопорошків $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ в умовах фазового перетворення при високому тиску 8ГПа. Визначено еволюцію мікроструктури та

оптичних властивостей нанокераміки $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$, досліджено люмінесцентні властивості композитної нанокераміки, що містить як кубічну, так і моноклінну фази оксиду ітрію. Виявлено кореляцію між залишковою пористістю та оптичними властивостями нанокераміки $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$.

Встановлено умови формування монодисперсних сферичних частинок $(Y_{1-x}RE_x)_2O_3$ (RE=Eu, Nd) методом хімічного співосадження, що включає в себе синтез аморфного напівпродукту та подальшу низькотемпературну кристалізацію (600–1000°C). Показано, що варіювання умов осадження дозволяє управляти морфологією, розміром і дисперсією сферичного прекурсора оксиду ітрію $Y(OH)CO_3 \cdot H_2O$. Основним фактором, який забезпечує можливість управління діаметрами сфер у діапазоні 50-350 нм, є мольне відношення компонентів $Y(NO_3)_3/(NH_2)_2CO$.

Встановлено, що зміна морфології та фазового складу сферичних частинок при підвищенні температури прожарювання в інтервалі від кімнатної до 1300°C може бути описана наступною схемою: аморфні сфери $Y(OH)CO_3 \cdot H_2O \rightarrow$ → проміжні аморфні або кристалічні продукти → полікристалічні сфери $Y_2O_3 \rightarrow$ → агрегати з монокристалічних частинок Y_2O_3 . На початкових етапах еволюції наноструктури, що відповідають температурам прожарювання із інтервалу 600-800°C, зростання кристалітів оксиду ітрію відбувається за рахунок розвороту й ковзання кристалітів, що має спільні риси з механізмом орієнтованого приєднання. Наявність розвиненої підсистеми пор в об'ємі сфер істотно полегшує пересування та взаємну орієнтацію сусідніх кристалітів. При підвищенні температури прожарювання до 1000°C відбувається різке збільшення розміру кристалітів, а ріст зерен визначається класичними процесами нормальної кристалізації. Сферична морфологія частинок зберігається до температури прожарювання 1000°C, при вищих температурах відбувається об'єднання індивідуальних сфер у «жорсткі» агломерати та їх руйнування за рахунок масопереносу через контактні перешийки та коалесценції пор. Тобто температурний ліміт морфологічної стійкості сфер становить 1000°C.

Наносфери $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ для консолідації містили 100% кубічної фази та характеризувалися середнім діаметром частинок 125 нм, дисперсією частинок за розмірами $\leq 15\%$ і середнім розміром кристалітів ≈ 37 нм. Пористість наносфер складала біля 20%, а розмір пор 2-15 нм. Проведення синтезу в розмірно-обмежених умовах дозволяє забезпечити сферичну морфологію частинок та низький ступінь агломерації нанопорошків (рис. 1).

Встановлено, що консолідація наносфер оксиду ітрію в умовах дії високого тиску 8 ГПа та температури 100°C ініціює фазове перетворення кубічної модифікації оксиду ітрію в метастабільну моноклінну $C \rightarrow B$, яке завершується при температурі 500°C. Поліморфне фазове перетворення є незворотнім, тому метастабільна моноклінна форма зберігається в спеченій кераміці після розвантаження осередку до атмосферного тиску. Фазове перетворення $C \rightarrow B$ Y_2O_3 відноситься до переходів реконструктивного типу, супроводжується значною перебудовою кристалічної структури та має велику швидкість трансформації. Консолідація нанопорошків при температурі 100°C протягом 30 с забезпечує

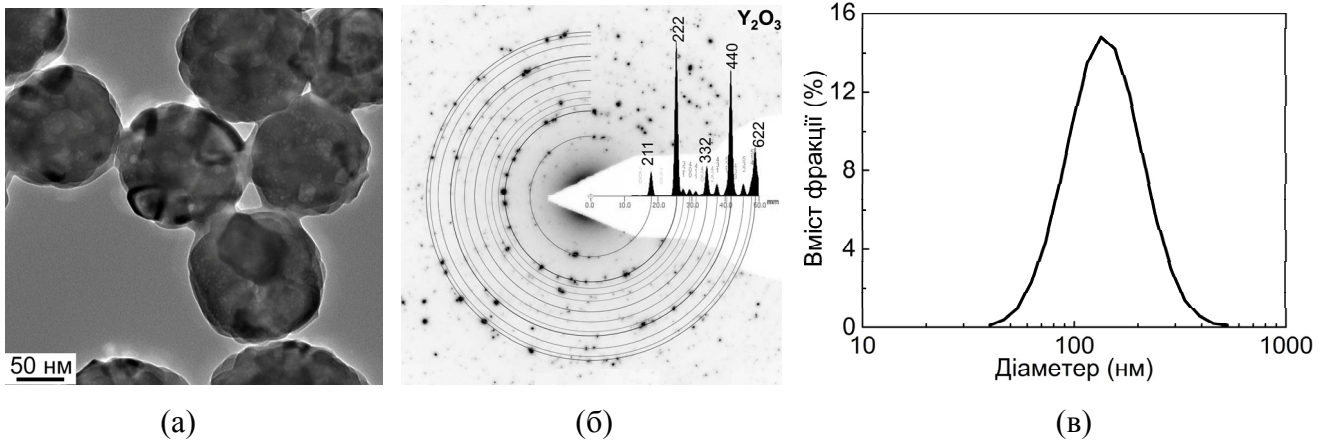


Рис. 1. Мікрофотографія сфер $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ діаметром 125 нм в режимі ПЕМ з високою роздільною здатністю (а), електронна мікродифракція від окремої сфери (б) гістограма розподілу сфер Y_2O_3 за розмірами (в)

перехід приблизно половини вихідного кубічного оксиду ітрію в моноклінну фазу (рис. 2а). У нормальних умовах моноклінна модифікація є метастабільною, тому зворотний перехід у стабільну кубічну фазу при кімнатній температурі пригнічений.

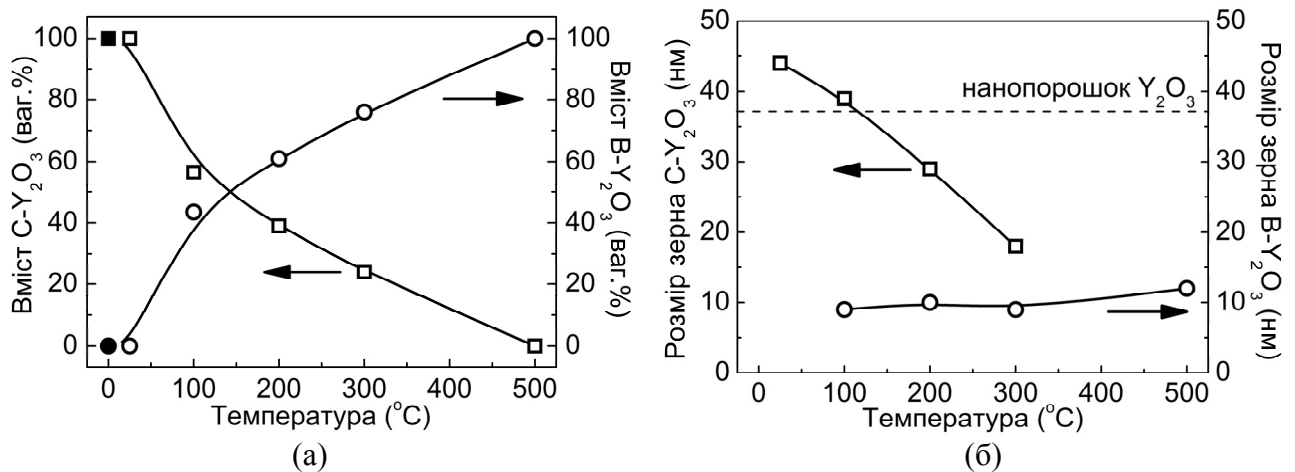


Рис. 2. Фазовий склад (а) і середній розмір зерна нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ (б), консолідованої при різних температурах при $P=8$ ГПа протягом 30с. Точка при $T=0^\circ C$ демонструє фазовий склад вихідних наносфер

Встановлено, що температура спікання нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ суттєво впливає на середній розмір зерен кубічної та моноклінної модифікацій. Спікання нанопорошків при кімнатній температурі супроводжується незначним збільшенням розміру кристалітів з 37 нм для вихідних нанопорошків до 44 нм для нанокераміки через активізацію процесів поверхневої дифузії в умовах квазігдростатичного стиснення. Консолідація в умовах фазового перетворення супроводжується фрагментацією кристалітів внаслідок протікання численних подій зародження нової поліморфної модифікації в об'ємі зерен материнської фази (рис. 2б). Розмір зерна моноклінного Y_2O_3 практично не залежить від температури спікання і лежить у діапазоні 9÷12 нм (рис. 2б), що відповідає приблизно 10 параметрам решітки $B-Y_2O_3$. Реалізовано умови консолідації, за яких швидкість формування зародків моноклінної фази більша у порівнянні зі

швидкістю їх росту. Середній розмір зерна нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$, обчислений з урахуванням питомої ваги кожної модифікації, становить 12 нм для температур спікання 200-500°C. Стабілізація розміру зерна кераміки в діапазоні 10÷15 нм обумовлена зниженням термодинамічного бар'єру для формування зародків та зниження дифузійної рухливості атомів в умовах дії високого тиску.

Запропоновано спосіб отримання прозорої нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ методом консолідації нанодисперсних порошків в умовах фазового перетворення при тиску 8 ГПа. Здійснення контрольованого фазового переходу кубічний-моноклінний $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ при спіканні наносфер в діапазоні гомологічних температур $0,04-0,2T_{пл.}$ дозволяє отримати прозору нанокераміку з відносною щільністю $\rho=99\pm 1\%$ (рис. 3а). Консолідація в умовах фазового переходу супроводжується суттєвою активізацією ущільнення через зниження опору пластичної течії. Перебудова кристалічної решітки при фазовому переході інтенсифікує процес спікання кераміки за рахунок активного руху наночастинок як цілого, їх прослизання по міжзеренних границях і надпластичної течії матеріалу. Встановлено технологічні умови синтезу композитної нанокераміки $C+B(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ з середнім розміром зерна 10÷15 нм та коефіцієнтом лінійного пропускання 60% при $\lambda=1000$ нм ($P=8$ ГПа, $T=200\div 300^\circ C$, $t=30\div 60$ с). Оптичне пропускання наноструктурної кераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$, що містить як оптично-ізотропну (кубічну) так і анізотропну (моноклінну) фази, обумовлене низькою залишковою пористістю та вкрай низьким розміром зерна, за якого розсіювання світла на міжфазних межах є мінімальним (рис. 3б,в).

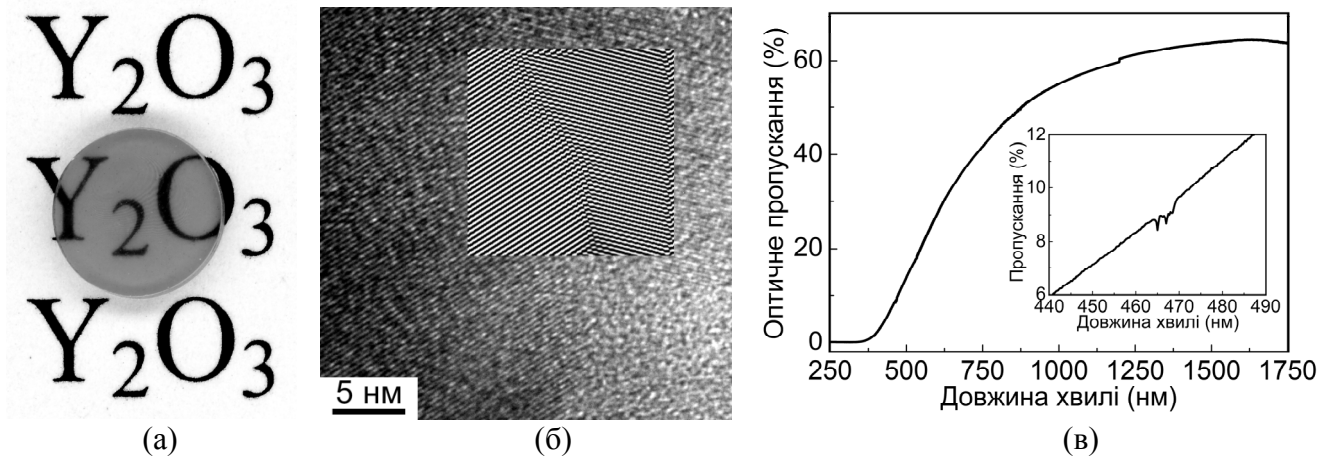


Рис. 3. Фотографія (а), мікроструктура (б) та оптичне пропускання нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ (в), отриманої при $P=8$ ГПа і $T=200^\circ C$. Товщина зразку становить 1 мм

Визначено природу домішкових центрів люмінесценції в прозорій нанокераміці $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$. Спектр фотолюмінесценції нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ ($\lambda_{зб.}=260$ нм) представлено групами ліній в області довжин хвиль $\lambda=500\div 720$ нм, що відповідають $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) переходам в іонах європію. Вид спектра люмінесценції добре узгоджується з таким для нанопорошків $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ кубічної фази, хоча найбільш інтенсивні лінії емісії моноклінної модифікації при 614 і 624 нм також присутні. Максимум люмінесценції, що відповідає $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ переходу, спостерігається при $\lambda=611$ нм (рис. 4а).

Фотолюмінесценцію нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ ($\lambda_{exc.}=271$ нм) представлено інтенсивними лініями моноклінної модифікації з максимумами при 614 і 624 нм, що відповідають ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходам, та низкою ліній меншої інтенсивності (рис. 4б). Таким чином, люмінесценцію нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ при збудженні в смузі з переносом заряду Eu–O обумовлено розгалуженням каналів випромінювальної релаксації електронних збуджень між іонами Eu^{3+} у кубічній і моноклінній модифікаціях. При більш довгохвильовому збудженні ($\lambda=307$ нм) спектр світіння кераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ представлено широкими безструктурними смугами в області довжин хвиль 535-630 і 680-720 нм невисокої інтенсивності, які накладаються на вузькі лінійчаті піки люмінесценції (рис. 4в). За аналогією з нанокристалічними порошками та наноструктурними плівками $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$, $(Lu_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ці смуги були приписані іонам європію, що знаходяться в «збурених» позиціях поблизу структурних дефектів та характеризуються нерегулярним кисневим оточенням. Таким чином, люмінесценцію двофазної нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ представлено суперпозицією характеристичних спектрів світіння тривалентних іонів європію в кубічній і моноклінній фазі, а також світінням «збурених» іонів європію, що розташовані поблизу границь зерен.

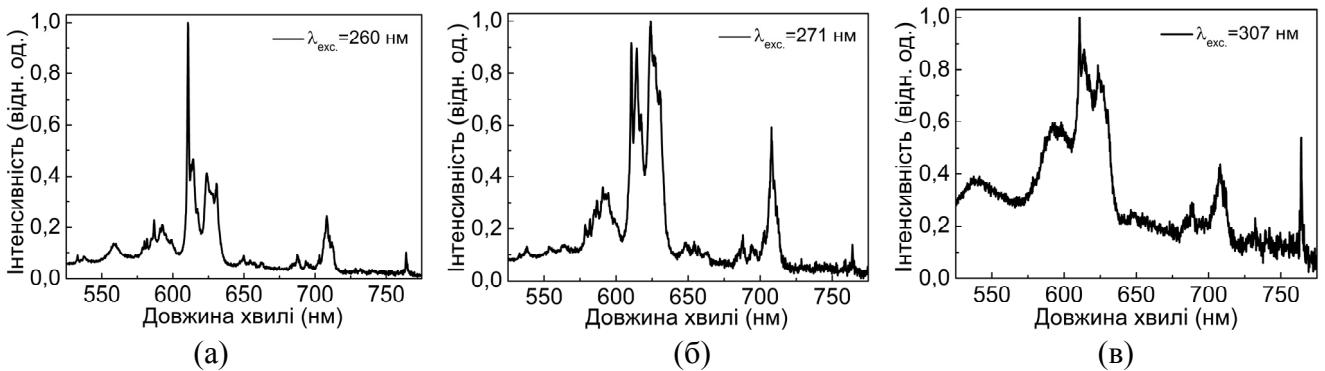


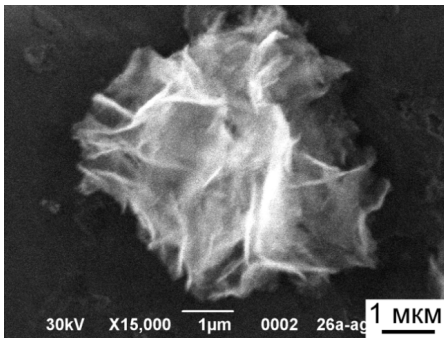
Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$, виміряні при $T=300$ К при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda_{exc.}=260$ нм (а), 271 (б) і 307 нм (в)

Встановлено кореляцію між лінійним оптичним пропусканням і залишковою пористістю нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$, яка формується методом спікання нанопорошків при високому тиску. У рамках граничного випадку теорії Мі з використанням рівняння Бугера-Ламберта-Бера виведена формула для оцінки залишкової пористості за відомим лінійним оптичним пропусканням. Для синтезованої нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ із середнім розміром пор 12 нм оцінено верхню межу пористості, яка становить 0,27 об.%. Двофазність кераміки в рамках даної моделі може бути враховано шляхом варіації показника заломлення світла композитної нанокераміки.

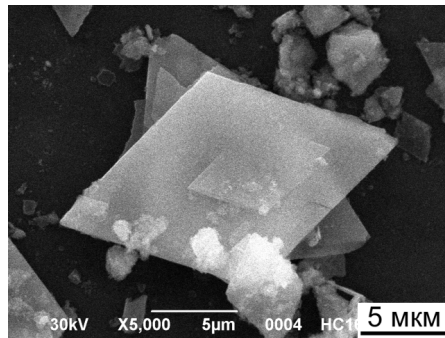
У четвертому розділі виявлено закономірності формування та низькотемпературної кристалізації нанодисперсних порошків $(Lu_{1-x}Eu_x)_2O_3$ з метастабільних прекурсорів; визначено температурні межі їх структурної та морфологічної стійкості, ідентифіковано вплив домішки полівалентних іонів

європію на модифікацію процесів дифузійного масопереносу, а також структурно-морфологічні характеристики та оптичні властивості прозорої кераміки $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$, атестовано сцинтиляційні характеристики оптичної кераміки $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$.

Визначено області фазової стабільності основного карбонату лютецію $\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{OH})(\text{CO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та гідратованого гідроксокарбонату лютецію $\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{HCO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, отриманих методом хімічного співосадження в діапазоні значень мольного відношення $R=\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Lu}^{3+}=4\div 7$ (А) та $8\div 20$ (Б), відповідно. Прекурсор А характеризується низьким ступенем кристалічності та утворює агрегати в формі сферолітів радіально-променевої будови з діаметром 1-5 мкм. Габітус кристалів у вигляді сферолітів (рис. 5а) виникає в умовах високої швидкості зміни концентрації фазоутворюючих іонів у реакційному середовищі



(а)



(б)

Рис. 5. Мікрофотографії прекурсорів, отриманих в інтервалі значень мольного співвідношення $R=4\div 7$ (А) (а), $R=8\div 20$ (Б) (б)

на першій стадії. На другій стадії відбувається спільне розростання утворених при розщепленні пластин по радіальних напрямках з геометричним відбором відповідно до класичного нормального механізму росту. Кристалічний прекурсор Б має пластинчасту морфологію в формі ромбів з лінійними розмірами 10-15 мкм (рис. 5б). Закономірності утворення фази-попередника пластинчастої морфології пов'язані з явищем фізичної адсорбції. Дія сил Ван-дер-Ваальсового тяжіння призводить до підстроювання первинно-структурованих частинок, які вишиковуються уздовж певних кристалографічних напрямків.

Термічна обробка прекурсорі А ($R=4\div 7$) призводить до розпаду сферолітів і формуванню низькоагломерованих ізометричних частинок $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ з діаметром ≈ 40 нм і дисперсією за розмірами 15%, кожна з яких представляє собою окремих монокристал (рис. 6а,б). Високий ступінь дисперсності отриманих нанопорошків обумовлений вмістом карбонатних іонів, важливих для синтезу низькоагломерованих порошків. При термолізі прекурсорі А відбувається процес, що має спільні риси з фазовим переходом першого роду: стрибкоподібне скидання механічної напруги і перетворення фази прекурсорі (сферолітів) у сукупність однорідних наночастинок з досконалою кристалічною будовою. Для переходу в стійкий стан системі необхідно подолати потенційний бар'єр, що здійснюється за температур прожарювання вище 600°C . Агрегати порошку Б, що формуються з нанорозмірних первинних частинок, успадковують вихідну пластинчасту морфологію фази-попередника (рис. 6в,г). Лінійні розміри

при збільшенні ступеня пересичення. Зміна кінетики процесу сприяє накопиченню великої кількості структурних дефектів у кристалах, що формуються, і призводить до

розщеплення зародкових кристалів

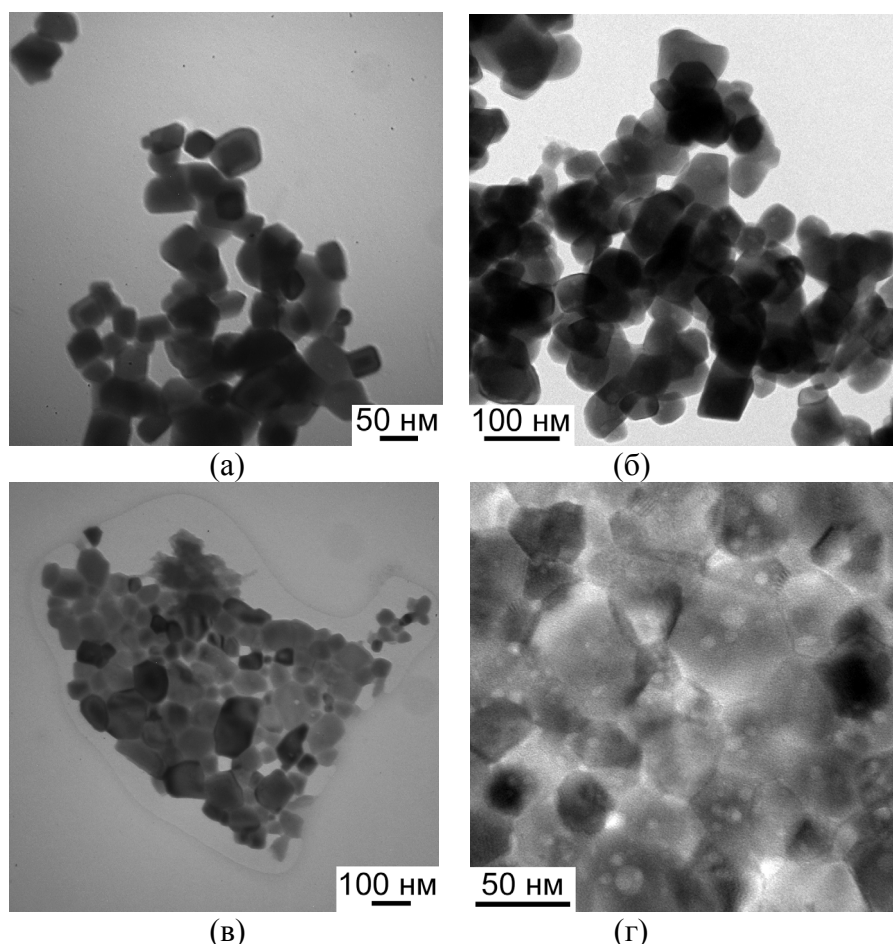


Рис. 6. Мікрофотографії нанопорошків $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$, отриманих прожарюванням прекурсорів *A* (а, б) і *B* (в, г) при $T=1100^\circ\text{C}$ протягом 2 годин геометричні розміри кристалічних або аморфних блоків значною мірою визначають термодинамічну стабільність та стійкість прекурсору до фрагментації під час кальцинації.

Досліджено вплив домішки полівалентних іонів європію на модифікацію процесів дифузійного масопереносу, а також структурно-морфологічні характеристики та оптичні властивості прозорих керамік $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$. Методом вакуумного спікання низькоагломерованих нанопорошків синтезовані кераміки Lu_2O_3 , $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$. Леговані іонами європію кераміки спікаються до щільності $99\pm 1\%$ і характеризуються лінійним коефіцієнтом оптичного пропускання 50% , тоді як нелеговані кераміки мають щільність $95\pm 1\%$ і є непрозорими. Встановлено, що іони європію виступають в якості твердотільної домішки, що активує процеси спікання оксиду лютецію, сприяє більш ефективному ущільненню кераміки і зростанню середнього розміру зерна з 17 до 51 нм (рис. 7). Механізм спікання сполук зі структурою полоторного оксиду лімітується дифузією міжвузлових катіонів. У процесі вакуумного спікання відбувається зміна валентності іонів європію, яка призводить до формування вакансій кисню, що компенсують надлишковий заряд. Підвищення ефективних коефіцієнтів дифузії структуроутворюючих іонів обумовлене утворенням комплексних дефектів $2\text{Eu}'_{\text{Lu}} + \text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$ і збільшенням ступеня іонності хімічних зв'язків $\text{Eu}-\text{O}$ у

ромбічних пластин $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ складають 5×10 мкм, а товщина досягає десятків нанометрів. Ефект генетичної спадковості можна пояснити протіканням топотактичної реакції в процесі термолізу. У процесі прожарювання волоконно-подібні індивіди прекурсору *A* прагнуть до мінімізації вільної енергії за рахунок фрагментації. У випадку прекурсору *B* класичний процес нормальної рекристалізації є більш енергетично вигідним, тому морфологія первинних частинок зберігається після відпалу. Таким чином,

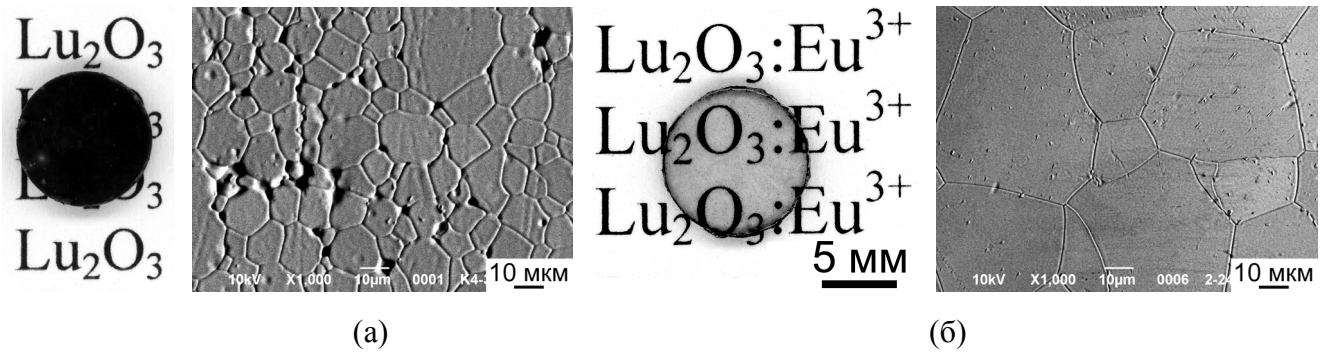


Рис. 7. Фотографії та морфологія керамік Lu_2O_3 (а) і $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ (б) після спікання при $1850^\circ\text{C}/15$ годин і термічного травлення при $1350^\circ\text{C}/15$ годин

порівнянні з $\text{Lu}-\text{O}$.

Спектри лінійного оптичного пропускання кераміки $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ до та після відпалу в атмосфері кисню представлені на рис. 8. Пропускання нелегованої кераміки не перевищувало 1%. У спектрі кераміки $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ після вакуумного спікання поряд із характерною смугою поглинання з переносом заряду $\text{Eu}-\text{O}$ в області $190-270$ нм і вузькими лініями в області $300-600$ нм, пов'язаними з $4f-4f$ переходами в іонах Eu^{3+} , спостерігається широка смуга поглинання з максимумом при ≈ 410 нм. Дана смуга поглинання обумовлена формуванням комплексних дефектів $2\text{Eu}'_{\text{Lu}}+\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$. Валентний стан іонів Європію та стехіометрію за киснем відновлювали шляхом відпалу кераміки $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ на повітрі (рис. 8б). Відпал кераміки $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ в середовищі кисню призводить до анігіляції кисневих вакансій і переходу іонів Європію до тривалентного зарядового стану. Відпалена кераміка $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ мала коефіцієнт лінійного оптичного пропускання 50% в області довжин хвиль $500-1100$ нм, що становить близько 60% від теоретичного значення.

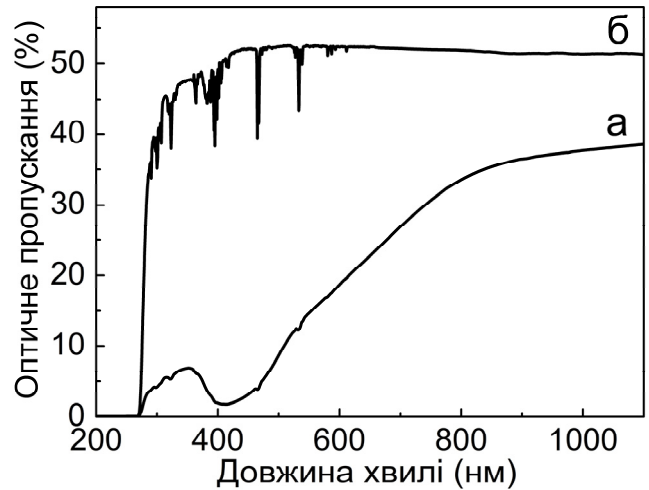


Рис. 8. Спектри пропускання кераміки $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ товщиною 1 мм після вакуумного спікання при $T=1850^\circ\text{C}$ (а) та відпалу на повітрі при $T=1350^\circ\text{C}$ (б)

На рис. 9 наведено спектр люмінесценції та інтегральний вихід люмінесценції монокристалів $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ і кераміки $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ ідентичних геометричних розмірів, що виміряні при збудженні рентгенівськими квантами з енергією 40 кеВ. Видно, що інтегральний вихід люмінесценції кераміки в 3 рази перевищує вихід традиційного детектора рентгенівських квантів на основі $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Вважаючи світловий вихід $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 8200 фотонів/МеВ, світловий вихід кераміки $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ в струмовому режимі був оцінений у 25000 фотонів/МеВ. Це значення можна порівняти за порядком величини з таким для гарячепресованих керамік аналогічного складу. Встановлено, що абсолютний світловий вихід кераміки $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ при збудженні альфа-частинками з енергією $5,46$ МеВ (^{238}Pu) знаходиться на рівні легованих оксидів рідкісно-

земельних елементів та складає 500 ± 50 фотонів/МеВ, енергетичне розділення $R=26,5\%$.

У п'ятому розділі вивчено технологічні умови формування однофазних нанопорошків YAG, що мають оптимальний баланс між поверхневою активністю та ступенем агломерації. Визначено морфологічну і фазову стабільність оптичних нанокерамік YAG в умовах дії високих тисків. Проведено порівняльне дослідження спектроскопічних властивостей, рекомбінаційних процесів та процесів релаксації енергії електронних збуджень в нанокераміках і монокристалі.

Визначено умови отримання нової фази-попередника алюмоітрієвого граната складу $\text{NH}_4\text{AlY}_{0,6}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ методом хімічного співосадження. На початкових стадіях осадження формується прекурсор, збагачений іонами алюмінію, який потім покривається ітрій-вмісними сполуками. Модифікацію зарядового стану поверхні наночастинок здійснювали шляхом введення в реакційну суміш сульфат-іонів. SO_4^{2-} -іони, інтеркальовані в дефектні поверхневі області наночастинок, формують подвійний електричний шар на поверхні частинок, що збільшує сили відштовхування між ними і перешкоджає агломерації прекурсору.

Досліджено еволюцію фазового складу в процесі низькотемпературної кристалізації нанопорошків YAG. Початок утворення фази граната фіксується при $T=850^\circ\text{C}$, у зразку виявляються сліди фаз $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ в кількості менше 3 мас.%. Прожарювання зразків при 900°C і вище призводить до формування монофазного YAG. Встановлено, що легування сульфат-іонами не впливає на послідовність фазових перетворень при формуванні нанокристалічних порошків YAG. Показано, що легування сульфат-іонами в концентрації 0,1-1 ат.%, які інтеркальовані в дефектні поверхневі області нанопорошків граната, сприяє формуванню ізольованих частинок квазісферичної морфології з діаметром 50-60 нм (рис. 10б). З підвищенням температури прожарювання сферична форма порошинок зберігається, проте між окремими частинками починають утворюватися контактні перешийки (рис. 10в). Подальше збільшення температури до 1300°C призводить до незворотних змін морфології частинок. Поряд зі збільшенням розміру частинок відбувається формування «жорстких» гантелеподібних агломератів через значну активізацію процесів дифузійного масопереносу.

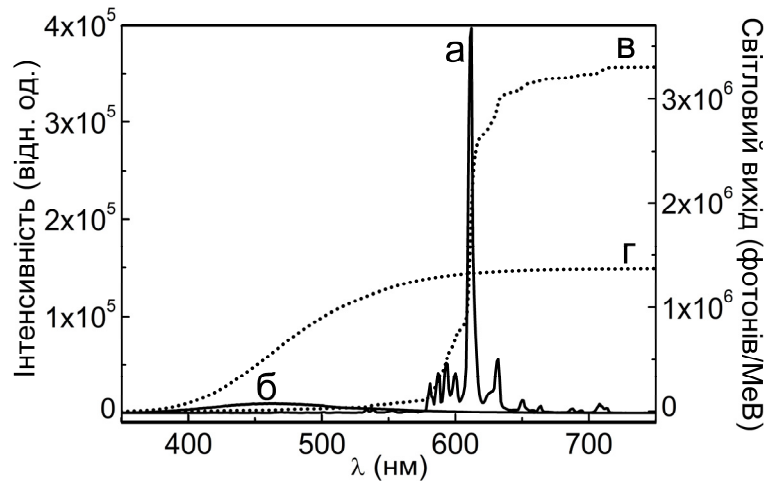


Рис. 9. Спектри рентгенолюмінесценції (а, б) та інтегральний світловий вихід (в, г) кераміки $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ (а, в) і монокристалу $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (б, г) при збудженні рентгенівськими квантами з енергією 40 кеВ

Наявність сульфат-іонів істотно впливає на морфологію та дисперсність прекурсору і нанопорошків YAG. По-перше, сульфат-іони мають більш високу коагулюючу дію в порівнянні з нітратами через більший електричний заряд

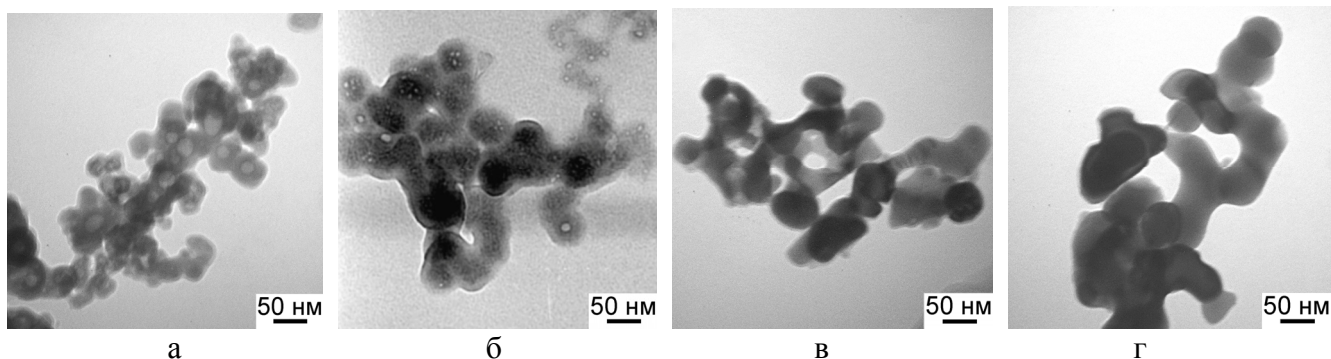


Рис. 10. ПЕМ прекурсору (а) та нанопорошків YAG, прожарених при $T=1100^{\circ}\text{C}$ (б), 1200°C (в) і 1300°C (г)

частинки, що призводить до формування добре диспергованих частинок прекурсору. Залишкові SO_4^{2-} -іони знижують анізотропію кристалографічних площин фази граната, тобто забезпечують рівну швидкість росту різних кристалографічних граней YAG на стадії первинної рекристалізації. Це сприяє формуванню однорідних за розміром частинок сферичної морфології. Висока температура розкладання сульфат-іонів знижує дифузійний масоперенос між частинками при прожаренні, що також покращує дисперсність нанопорошків.

Визначено технологічні умови отримання прозорих нанокерамік методом низькотемпературного спікання при високих тисках. В умовах дії високого тиску 8 ГПа і температур з діапазону $350\text{-}450^{\circ}\text{C}$ утворюється прозора нанокераміка, щільність якої складає $98\text{-}99\pm 1\%$ (рис. 11, 2, 3). Значне зниження температур, необхідних для отримання оптичної нанокераміки в умовах дії високих тисків, пов'язане з інтенсифікацією процесу ущільнення завдяки потужному стискаючому впливу на зразок. Значення прикладеного зовнішнього тиску можна

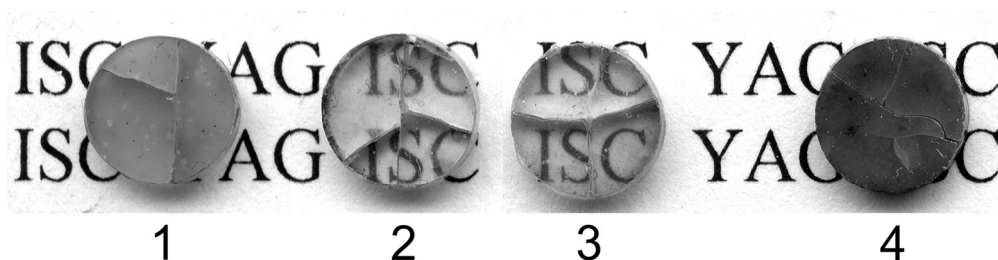


Рис. 11. Нанокераміка YAG, отримана методом низькотемпературного спікання при тиску 8 ГПа і температурах 250 (1), 350 (2), 450 (3) і 550°C (4) протягом 30 с. Товщина зразків становить 1 мм

порівняти за порядком величини з лапласівським капілярним тиском в нанодисперсних порошках ($0,5\text{-}5$ ГПа). Баричний вплив створює визначальний додатковий внесок в рушійну силу процесу консолідації, який контролюється дифузійною структуроутворюючих іонів. Спікання нанопорошків YAG при високих тисках дозволяє на 3 порядки знизити час і в 5 разів температуру отримання прозорої нанокераміки YAG порівняно з відомим методом спікання у вакуумі.

Показано, що в умовах дії високих тисків при температурі консолідації 550°C нанокераміка YAG зазнає фазового розпаду на ітрій-алюмінієвий перовскит $YAlO_3$ і оксид алюмінію Al_2O_3 за схемою $Y_3Al_5O_{12} \rightarrow 3YAlO_3 + Al_2O_3$. Температури фазового розпаду значно нижчі за температури плавлення сполук YAG (1970°C), YAP (1875°C) та Al_2O_3 (2044°C), що вказує на високий ступінь дефектності кристалічної структури продуктів розкладу. На рентгенограмі багатофазної кераміки дифракційних ліній оксиду алюмінію не фіксується, що свідчить про формування метастабільних фаз оксиду алюмінію ($\gamma-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$ та $\theta-Al_2O_3$). Наявність у кераміці сторонніх фаз, що мають кристалічну структуру і показники заломлення, відмінні від основної фази, призводить до значного розсіювання світла на границях поділу фаз і втрати прозорості кераміки, отриманої при 550°C (рис. 11, 4).

Вплив високого тиску призводить до зменшення розміру зерен нанокераміки у порівнянні з розміром кристалітів вихідних нанопорошків YAG з 50 до 30 нм (рис. 12). Фрагментація зерен кераміки може бути пов'язана з деформацією нанокристалів під дією високих тисків. З огляду на те, що дислокаційна пластичність YAG утруднена, релаксація напружень в нанокераміці відбувається за рахунок утворення двійників. Зі збільшенням температури спікання розмір зерна зростає і для $T=450^\circ C$ стає порівняним з таким для вихідних порошків (44 нм). Збільшення розміру кристалітів з ростом температури консолідації відбувається внаслідок заліковування дефектів кристалічної будови і первинної рекристалізації. Розпад фази граната при $T=550^\circ C$ супроводжується зменшенням розміру зерен з 44 до 34 нм за рахунок утворення нових фаз. При цьому розмір кристалітів $YAlO_3$ практично на порядок перевищує такий для матричної фази граната (рис. 12).

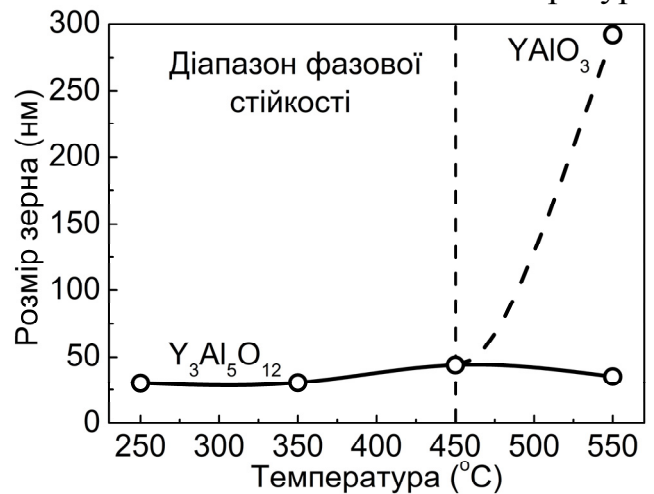


Рис. 12. Розмір зерна нанокераміки YAG, синтезованої при різних температурах і $P=8$ ГПа протягом 30 с

Детальний аналіз мікроструктури кераміки YAG дозволив виявити два типи міжзерених границь: великокутові багатофасетні границі з фасетками довільної орієнтації (рис. 13а) і нерівноважні «пухкі» границі, які можуть бути описані як міжзеренні прошарки (рис. 13б). У мікроструктурі кераміки YAG переважають багатофасетні границі. Це нерівноважні границі, які характеризуються досить низькою щільністю співпадаючих вузлів (у порівнянні з когерентними границями) і змінним кутом розорієнтації. Ширина границь становить 1-2 нм, що можна порівняти з параметром решітки YAG ($a=1,20089$ нм). Границі другого типу характеризуються великим вільним об'ємом і яскраво вираженою дефектною структурою. Вони мають меншу щільність у порівнянні з щільністю зерна, про що свідчить їх більш світлий контраст на зображеннях (рис. 13б). Зниження щільності, найімовірніше, обумовлене нанопористістю границь.

Кристали YAG з кубічною структурою характеризуються складною елементарною коміркою, що містить вісім формульних одиниць (160 атомів). Як наслідок, в кристалі граната існує велика кількість шляхів формування структурних і хімічних зв'язків між атомами. Для опису динаміки електронних

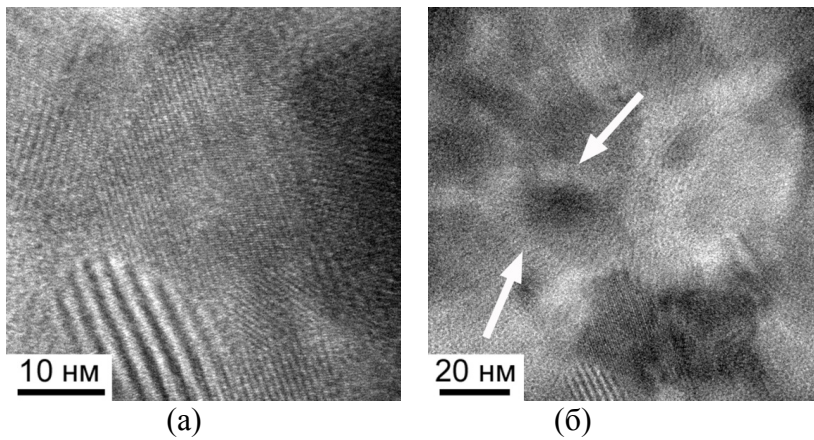


Рис. 13. Багатофасетні границі зерен з фасетками довільної орієнтації (а) та «пухкі» границі (б) в нанокераміці YAG. Стрілками вказані зони більш низької щільності

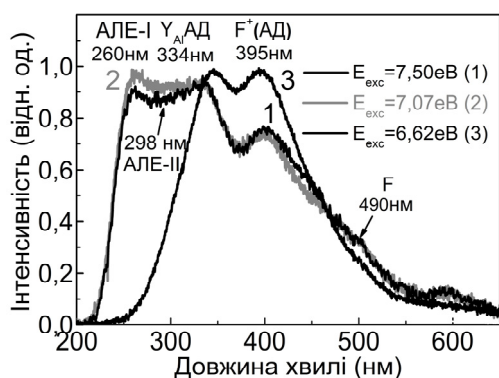
збуджень в складних оксидах використовують просту релаксаційну модель, засновану на розгляді нижніх станів електронно-діркового континууму і припущення про наявність декількох каналів релаксації електронних збуджень. Серед причин розгалуження релаксаційних каналів називають значну неоднорідність (включаючи просторову) електронної

структури оксидних сполук. Іони кисню, що формують стани валентної зони, розташовані в низькосиметричних кристалографічних позиціях, що призводить до неоднорідностей електронної структури. Вузькі підзони поблизу стелі валентної зони формуються незв'язуючими орбіталями атомів кисню *p*-типу, тоді як в глибині валентна зона має структуру, характерну для традиційних іонних (ковалентних) кристалів.

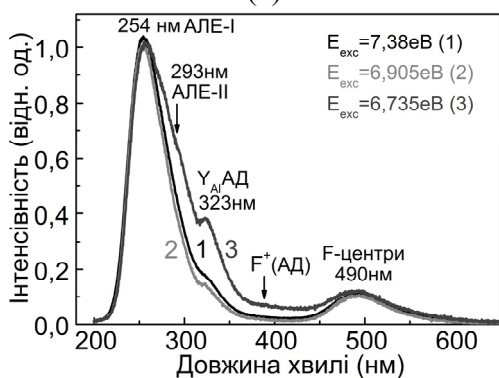
Детальний аналіз процесів релаксації високоенергетичних електронних збуджень нелегованої нанокераміки граната у порівнянні з монокристалом був проведений при збудженні синхротронним випромінюванням (рис. 14). Ідентифікацію центрів випромінювальної релаксації електронних збуджень проведено за аналогією з відомою структурою власної люмінесценції монокристалу YAG. Смуги люмінесценції нанокераміки YAG при 260, 298 нм демонструють характерні риси, притаманні власній люмінесценції, а смуги при 334, 395 і 490 нм – люмінесценції підсистеми дефектів. Смугу люмінесценції нанокераміки з максимумом при 260 та 298 нм було приписано випромінювальній релаксації автолокалізованих екситонів малого (АЛЕ-I) та великого радіусу (АЛЕ-II). Смуги люмінесценції нанокераміки при 334, 395 і 490 нм було віднесено рекомбінаційній люмінесценції дефектів заміщення $Y_{Al}AD$; люмінесценції F^+ -центрів, локалізованих поблизу антиструктурних дефектів і випромінюванню F -центрів, відповідно. Таким чином виявлено, що центри власного та дефектного світіння в нанокераміці та монокристалі YAG мають ідентичну природу.

Інтенсивність люмінесценції автолокалізованих екситонів (АЛЕ) в нанокераміці YAG щонайменше на порядок нижча, ніж у монокристалі (рис. 14). Це свідчить, що розвинена підсистема міжзеренних границь істотно модифікує процеси релаксації енергії електронних збуджень у нанокераміці через високу ймовірність безвипромінювальної втрати енергії на дефектах кристалічної

структури. Власні дефекти неоднорідно розподілені в кераміці YAG, їх концентрація на границях зерен значно вища за таку в об'ємі зерен. При 10К в спектрі ВУФ-люмінесценції монокристалу переважає пік при 254 нм, обумовлений люмінесценцією АЛЕ, тоді як у нанокераміці інтенсивність люмінесценції цієї полоси порівняна з такою для антиструктурних дефектів і F^+ -центрів.



(а)



(б)

Рис. 14. Спектри люмінесценції нанокераміки (а) і монокристалу YAG (б) при збудженні синхротронним випромінюванням

люмінесценції цієї полоси порівняна з такою для антиструктурних дефектів і F^+ -центрів.

Термостимульоване висвічування наноструктурної кераміки і монокристалу YAG після опромінення рентгенівськими квантами (доза 9000 Р) представлено групою піків в області температур 300÷500 К. Показано, що термостимульовану люмінесценцію нанокераміки YAG в діапазоні температур обумовлено рекомбінаційними процесами, пов'язаними з вивільненням носіїв зарядів з O^- і F-подібних центрів та їх подальшою випромінювальною рекомбінацією з носіями заряду протилежного знаку. Світлосума, що вивільняється при термовисвічуванні нанокераміки у 2 рази вища у порівнянні з монокристалом граната, що свідчить про наявність більшої концентрації пасток носіїв заряду. Формування нових піків ТСЛ, що не притаманні монокристалу, може бути пов'язане з утворенням зернограничних F_{gb}^+ -центрів, існування яких доведено для нанокераміки Al_2O_3 , отриманої методом низькотемпературного спікання нанопорошків.

У шостому розділі визначено вплив гранулометричного складу нанопорошків на структуру та склад дифузійної зони, модифікацію процесів дифузійного масопереносу, а також структурно-морфологічний стан та оптичні властивості прозорих керамік $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$; виявлено закономірності фазо- та структуроутворення при синтезі твердих розчинів заміщення $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ методом реакції в твердій фазі; побудовано траєкторію спікання кераміки граната та оцінено вплив кінетичних факторів на процеси рекристалізації та ущільнення; атестовано спектроскопічні властивості та генераційні характеристики високолегованої кераміки $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x=0,01-0,04$).

Досліджено вплив гранулометричного складу вихідних порошків оксиду ітрію на еволюцію фазового складу та особливості ущільнення при реакційному спіканні лазерної кераміки $Y_{1-x}Nd_xAG$. Середній розмір частинок порошків Al_2O_3 складав 250 нм, середній розмір частинок Y_2O_3 – 50, 100 і 5000 нм. Відношення середніх розмірів частинок вихідних порошків $R=d(Al_2O_3)/d(Y_2O_3)$ (геометричний параметр) використано в якості основного геометричного параметра модельних порошкових сумішей $2,88Y_2O_3 \cdot 0,12Nd_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$. Дані РФА свідчать, що

незалежно від гранулометричного складу реакційної суміші, ступеня її активування і передісторії оксидів Y_2O_3 і Al_2O_3 , взаємодія починається з утворення фази моноклінного алюмінату ітрію YAM, що має найвищу температуру плавлення $\approx 2020^\circ C$ (рис. 15). При подальшому підвищенні температури формуються кристалічні фази перовскита YAP і граната YAG. Зниження розміру частинок порошоків оксиду ітрію не впливає на послідовність фазових переходів $YAM \rightarrow YAP \rightarrow YAG$, а лише знижує температури перетворень. Склад дифузійної зони при взаємодії порошкових сумішей не залежить від розміру вихідних частинок та визначається рівноважною діаграмою стану $Y_2O_3-Al_2O_3$, а поля стійкості кристалічних фаз істотно перекриваються в діапазоні температур, що досліджується. Показано, що зменшення розміру частинок Y_2O_3 супроводжується зниженням температури синтезу фази граната через збільшення площі міжфазної поверхні (числа нуклеаційних центрів) та підвищення швидкості нуклеації.

Визначено траєкторію спікання різнорозмірних нанопорошків $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$ ($x=0,12$) для $R=2,5$, легованих SiO_2 і ZrO_2 . Спільне легування граната іонами Si^{4+} і Zr^{4+} інтенсифікує процеси дифузійного масопереносу. Кераміка, спечена в інтервалі температур $1500-1800^\circ C$, є візуально прозорою, а її відносна щільність перевищує 99,9%. В інтервалі температур спікання $1500-1700^\circ C$ середній розмір зерна кераміки та її щільність збільшуються (рис. 16). Однак подальше підвищення температури спікання від 1700 до $1750^\circ C$ супроводжується зниженням розміру зерна $Y_{1-x}Nd_xAG$ на 33% (з 12 до 8 мкм). У кераміці $Y_{1-x}Nd_xAG$, спеченій в інтервалі температур $1500-1700^\circ C$, спостерігається сегрегація катіонів цирконію по границях. Сегрегація відбувається через більш високу межу розчинності домішки на границях

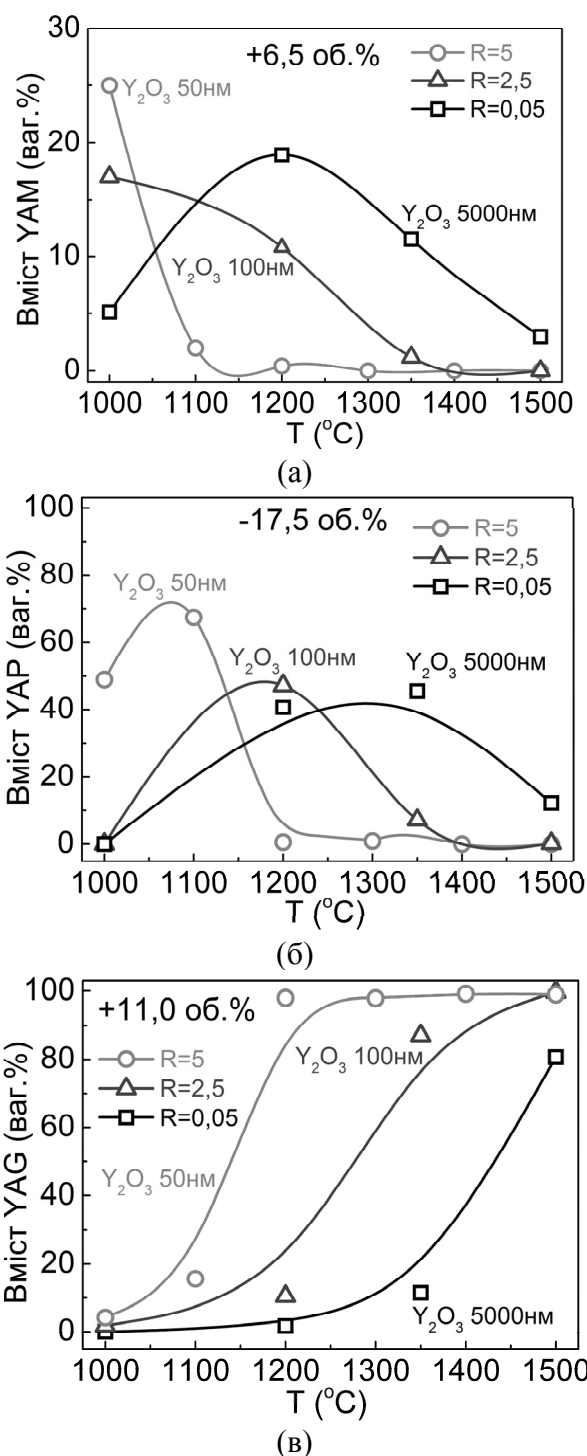


Рис. 15. Кількісний вміст фаз YAM (а), YAP (б) і YAG (в) як функція температури відпалу порошкової суміші $2,88Y_2O_3 \cdot 0,12Nd_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ з різними R

та її щільність збільшуються (рис. 16). Однак подальше підвищення температури спікання від 1700 до $1750^\circ C$ супроводжується зниженням розміру зерна $Y_{1-x}Nd_xAG$ на 33% (з 12 до 8 мкм). У кераміці $Y_{1-x}Nd_xAG$, спеченій в інтервалі температур $1500-1700^\circ C$, спостерігається сегрегація катіонів цирконію по границях. Сегрегація відбувається через більш високу межу розчинності домішки на границях

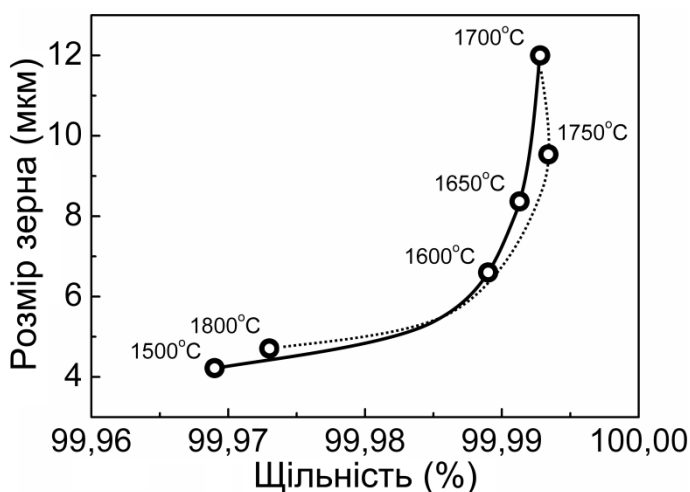


Рис. 16. Траєкторія спікання кераміки $Y_{1-x}Nd_xAG$ ($x=0,04$) спеченої в інтервалі температур 1500-1800°C протягом 2 годин

мікроструктури кераміки $Y_{1-x}Nd_xAG$ до 1750°C контролюється зернограничними структурними переходами, тоді як при більш високих температурах – випадінням домішкової фази.

Розглянуто процеси ущільнення кераміки $Y_{1-x}Nd_xAG$ при використанні комплексної домішки SiO_2+ZrO_2 , що активує процеси дифузійного масопереносу. При легування YAG іонами цирконію Zr^{4+} вони заміщують як іони алюмінію, так і іони ітрію Y^{3+} . Компенсація надлишкового заряду, що виникає внаслідок неізовалентного заміщення, відбувається шляхом формування вакансій ітрію або міжвузлових атомів кисню. Ущільнення нанопорошків YAG лімітується дифузією іонів ітрію, найбільших катіонів у структурі граната, тому наявність вакансій у катіонній підгратці ітрію суттєво активізує процес спікання. Тобто легування YAG іонами Zr^{4+} пришвидшує ущільнення багатокомпонентної порошкової системи.

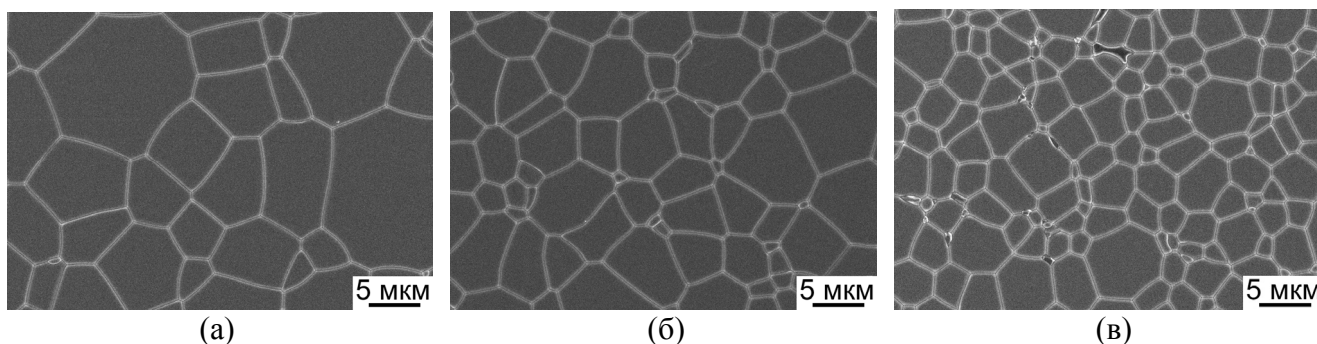


Рис. 17. Морфологія поверхні зразків лазерної кераміки $Y_{1-x}Nd_xAG$ ($x=0,04$), отриманої методом реакційного спікання при 1700 (а), 1750 (б), 1800°C (в) протягом 2 годин

У рамках теорії Ліфшиця-Сльозова-Вагнера досліджено кінетику росту зерен кераміки YAG, спеченої при 1550, 1650 та 1750°C протягом 2-10 годин (рис. 18). Встановлено, що кінетика росту середнього розміру зерен описується ступеневою функцією з показником ступеня, близьким до 4, що відповідає дифузійно-контрольованому росту. Визначено, що енергія активації процесу росту зерен для кераміки YAG, спеченої в зазначених умовах, становить

881 кДж/моль. Порівняння енергії активації росту зерен з літературними даними щодо енергії активації ущільнення кераміки YAG (235 кДж/моль) дозволяє зробити висновок, що використання різнорозмірних частинок забезпечує конкурентну перевагу процесів консолідації над процесами рекристалізації. Це відбувається внаслідок реалізації оптимальної просторової конфігурації частинок у компактi, зменшення довжин гетеродифузії іонів та тривалого збереження активності системи за рахунок формування міжчастинкових контактів із високою кривизною поверхні.

Оптичне пропускання лазерної кераміки $Y_{1-x}Nd_xAG$ з вмістом іонів активатора до 2 ат.% практично ідентичне прозорості монокристалу (рис. 19а), проте дещо зменшується зі зростанням концентрації активатора до 4 ат.%. Можлива причина – локальне відхилення від стехіометрії граната по границях зерен кераміки внаслідок сегрегації активатора. Показано, що коефіцієнт оптичного поглинання лазерної кераміки лінійно зростає зі збільшенням концентрації іонів неодиму, і при концентрації 4 ат.% поглинання на довжині хвилі 808 нм дорівнює 23 см^{-1} . Встановлено, що максимальний інтегральний вихід люмінесценції кераміки $Y_{1-x}Nd_xAG$ при 1064 нм спостерігається для концентрації активатора 2-3 ат.%. Підвищення вмісту активатора супроводжується концентраційним гасінням люмінесценції, що обумовлено прямими процесами крос-релаксації між сусідніми іонами неодиму для концентрацій нижче 4 ат.%,

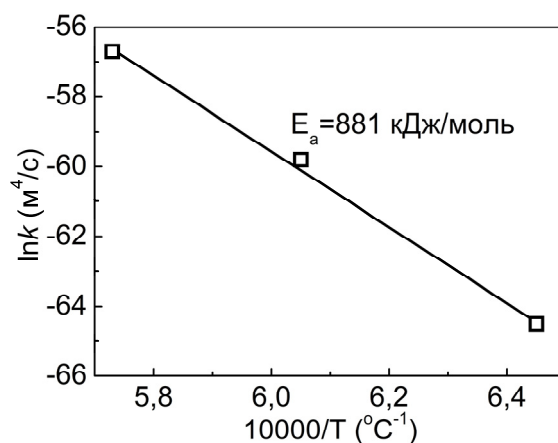
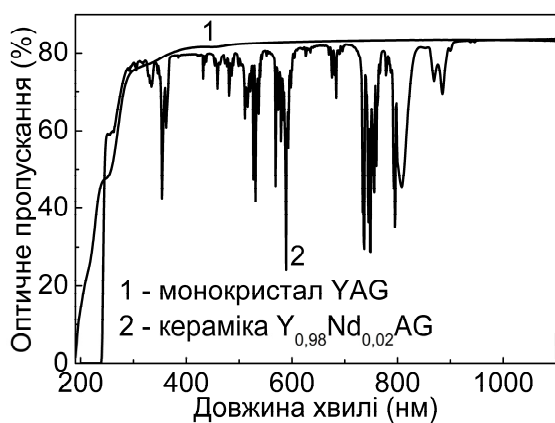
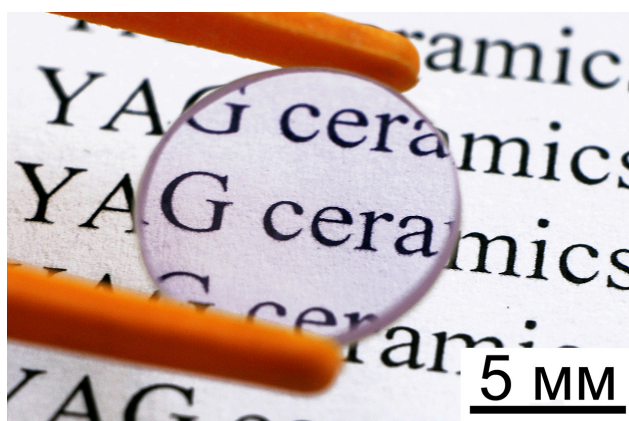


Рис. 18. Крива Ареніуса для керамік YAG, спечених при 1550, 1650 та 1750°C протягом 2-10 годин



(а)



(б)

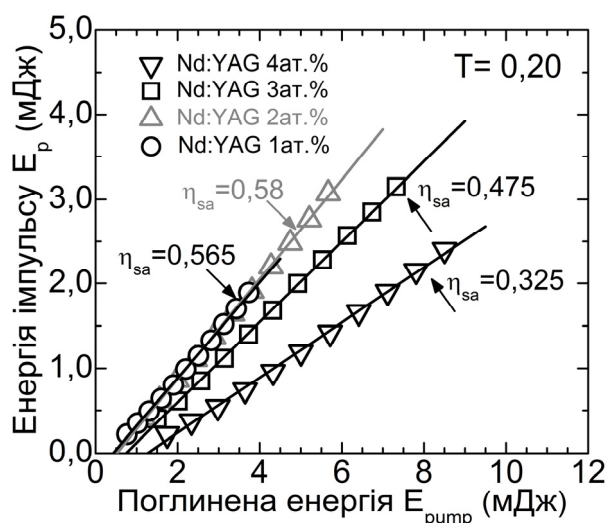
Рис. 19. Спектр оптичного пропускання (а) та фотографія лазерної кераміки $Y_{0,98}Nd_{0,02}AG$ (б)

або резонансним переносом до центрів гасіння для більш високих концентрацій. Детальне вивчення спектроскопічних властивостей високолегованої кераміки $Y_{1-x}Nd_xAG$ ($x=0,01-0,04$) методами оптичної спектроскопії, фотолюмінесценції та кінетики релаксації збуджених станів іонів неодиму свідчить, що іони Nd^{3+} статистично розподілені в матриці граната. Однорідність затухання фотолюмінесценції в різних областях кераміки підтверджує гомогенність

розподілу активатору і формування однорідних твердих розчинів заміщення, що узгоджується з результатами структурних досліджень.

Досліджено кінетику релаксації збудженого стану іонів Nd^{3+} у кераміці YAG з різним рівнем легування. Для концентрації 1 ат.% час життя збудженого стану $^4F_{3/2}$ іонів неодиму складає 217 мкс, що порівняно зі значенням для монокристалу аналогічного складу. Зі збільшенням концентрації іонів неодиму з 1 до 4 ат.% час життя фотолюмінесценції знижується з 217 до 90 мкс.

Визначено генераційні характеристики високолегованої лазерної кераміки $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AG}$ ($x=0,01-0,04$) при діодній накачці (рис. 20а). Максимальна диференційна ефективність генерації кераміки $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AG}$ ($x=0,02$) в квазі безперервному режимі складає 58% та близька до ефективності комерційних кристалів і кераміки аналогічного складу. Підвищення концентрації іонів неодиму



(а)



(б)

Рис. 20 – Енергія лазерного імпульсу E_p як функція енергії імпульсу накачки E_{pump} кераміки $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AG}$ ($x=0,01-0,04$) (а), прототип мікролазера на основі кераміки $\text{Y}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{AG}$ (б)

супроводжується зниженням диференційної ефективності лазерної генерації кераміки $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AG}$ внаслідок концентраційного гасіння люмінесценції. Створено прототип мікролазера із діодною накачкою на основі активних елементів із високолегованої лазерної кераміки $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=0,01-0,04$), перспективний для застосування в оптичному контролі якості матеріалів, для запису інформації, мікрообробки матеріалів тощо.

ВИСНОВКИ

У результаті проведення комплексних експериментальних досліджень розв'язано важливу науково-технічну проблему розробки фізико-хімічних основ створення прозорих керамік на базі тугоплавких оксидів рідкісноземельних елементів, розроблено принципи керування структурно-фазовим станом високолегованих оптичних керамік з високими функціональними характеристиками.

Основні наукові та практичні результати роботи є наступними:

1. Визначено технологічні умови отримання нанопорошків оксидів рідкісноземельних елементів Y_2O_3 , $(\text{Y}_{1-x}\text{RE}_x)_2\text{O}_3$ ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Nd}$), які складаються з

слабоагломерованих сферичних частинок контрольованого діаметру $50 \div 350$ нм з дисперсією за розмірами $\leq 10\%$ на кожному фіксованому діаметрі. На прикладі модельної серії твердих розчинів $(Y_{1-x}Nd_x)_2O_3$ реалізовано спосіб регулювання діаметрів полікристалічних сфер Y_2O_3 співвідношенням фазо- і структуроутворюючих катіонів Y^{3+}/Nd^{3+} та відношенням компонентів $Y(NO_3)_3/(NH_2)_2CO$ на стадії одержання аморфного прекурсорю. Отримані нанопорошки з точки зору їх гранулометричного складу, підвищеної поверхневої активності та можливості спрямованої модифікації поверхні та пор частинок розглядаються як новий, перспективний матеріал для використання в якості вихідної сировини для синтезу нанокераміки.

2. Визначено *P-T* умови синтезу оптичних нанокерамік $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ методом консолідації ізольованих наносфер в умовах фазового перетворення ($P=8$ ГПа, $T=0,05-0,2T_{пл.}$). Реконструктивний фазовий перехід $C_{куб.} \rightarrow B_{монокл.}$, що протікає зі зменшенням питомого об'єму, суттєво активує пластичну течію речовини та знижує термодинамічний бар'єр для формування зародків нової фази. Реалізовано технологічні умови консолідації, за яких швидкість зародкоутворення вища за швидкість їх росту. Фрагментація кристалітів у процесі фазового перетворення дозволяє стабілізувати середній розмір зерна композитної нанокераміки $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ в діапазоні 10-15 нм, що обумовлює оптичну прозорість матеріалу.

3. Виявлено закономірності низькотемпературної кристалізації рідкісноземельних оксидів Lu_2O_3 , $(Lu_{1-x}Eu_x)_2O_3$ у розмірно-обмеженому стані. Визначено області фазової та морфологічної стабільності прекурсорів оксиду лютецію на основі складних карбонатів $Lu_{0,95}Eu_{0,05}(OH)(CO_3) \cdot nH_2O$ та $Lu_{0,95}Eu_{0,05}(H_2O)_x(HCO_3)_3 \cdot yH_2O$. Встановлено, що термічно-активовані процеси дегідратації та кристалізації фаз-попередників супроводжуються суттєвою зміною локальної структури речовини. Визначено технологічні режими синтезу низькоагломерованих нанопорошків $(Lu_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$ з діаметром частинок 40 нм, при розпаді карбонатного прекурсорю $Lu_{0,95}Eu_{0,05}(OH)(CO_3) \cdot nH_2O$ з нерівноважною морфологією.

4. Методом вакуумного спікання нанодисперсних порошоків $(Lu_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$ синтезовано прозору кераміку з щільністю $99 \pm 1\%$, середнім розміром зерна 50 мкм та лінійним коефіцієнтом оптичного пропускання 50% у видимому діапазоні довжин хвиль. Встановлено, що полівалентні іони європію суттєво модифікують процеси дифузійного масопереносу за рахунок зміни валентного стану іонів європію, утворення аніонних вакансій та зменшення сили хімічних зв'язків у легованому матеріалі. Інтегральний світловий вихід синтезованої кераміки $(Lu_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$ складає 25000 фотонів/МеВ при збудженні рентгенівськими квантами з енергією 40 кеВ, що порівняно з виходом гарячепресованих аналогів. Вакуумно-щільний $(Lu_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$, що поєднує високий світловий вихід і більш високі коефіцієнти ослаблення рентгенівського випромінювання, має переваги над традиційним кристалом $Bi_4Ge_3O_{12}$ для цифрової візуалізації зображень.

5. Визначено умови отримання прекурсорю алюмоітрієвого граната $NH_4AlY_{0,6}(CO_3)_x(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$ методом хімічного співосадження. На

початкових стадіях осадження формується фаза-попередник, збагачена іонами алюмінію, яка потім покривається ітрій-вмісними сполуками. Модифікація поверхні частинок сульфат-іонами, що формують подвійний електричний шар, перешкоджає агломерації прекурсору. Визначено оптимальні умови низькотемпературної кристалізації для отримання нанопорошків YAG, що мають середній розмір частинок 60 нм і активність до спікання на рівні комерційних аналогів ($T=1100^{\circ}\text{C}/2$ години). Показано, що залишкові сульфат-іони забезпечують рівну швидкість росту різних кристалографічних граней YAG та знижують дифузійний масоперенос між наночастинками в процесі кристалізації.

6. Визначено умови одержання прозорої монофазної нанокераміки YAG із щільністю $99\pm 1\%$ та розміром зерен 20-40 нм методом низькотемпературної консолідації при високому тиску ($P=8$ ГПа, $T=350-450^{\circ}\text{C}$, $t=30-60$ с). Характерними структурними ознаками кераміки є щільне пакування нанокристалітів, що розділені висококутовими багатофасетними границями з фасетками довільної орієнтації. Встановлено, що границя морфологічної та фазової стабільності нанокераміки YAG в умовах дії високого тиску обмежена температурою 550°C . Вище цієї температури кераміка зазнає фазового розпаду на ітрій-алюмінієвий перовскит YAlO_3 і оксид алюмінію Al_2O_3 , що призводить до втрати її прозорості.

7. Виявлено, що центри власної та дефектної люмінесценції нанокераміки та монокристалу YAG мають ідентичну природу. Близький порядок розташування атомів у нанокераміці та її кристалічна структура, що формується, дозволяють забезпечити механізми збудження аналогічні тим, що протікають у монокристалі. Інтенсивність люмінесценції автолокалізованих екситонів у нанокераміці YAG щонайменше на порядок нижча, ніж у монокристалі через високу ймовірність безвипромінювальної релаксації електронних збуджень на границях зерен та дефектах кристалічної структури.

8. У системі $3\text{Y}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ визначено розмірну залежність температури утворення монофази YAG при взаємодії оксидних порошоків з різним співвідношенням середніх розмірів частинок від 0,05 до 5 мкм. Зниження розміру порошоків оксиду ітрію прискорює кінетику синтезу фази граната, збільшує вихід і знижує температуру її формування на $300-500^{\circ}\text{C}$ у порівнянні з традиційними методами. Варіювання гранулометричного складу порошоків сумішей $R=d_{\text{Al}}/d_{\text{Y}}$ не впливає на послідовність фазових переходів $\text{YAM}\rightarrow\text{YAP}\rightarrow\text{YAG}$, а лише знижує температури перетворень. Показано, що склад дифузійної зони при взаємодії порошоків сумішей не залежить від геометричного параметру R та визначається рівноважною діаграмою стану $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$.

9. Визначено траєкторію реакційного спікання багатокомпонентного оксидного нанопорошку $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nd}_2\text{O}_3$ зі стехіометрією алюмоітрієвого граната, що забезпечує оптимальні характеристики монофазової лазерної кераміки відповідного складу. Показано, що ущільнення матеріалу в процесі фазових перетворень обумовлене пригніченням рухливості границь зерен кераміки домішкою іонів цирконію (0,1 ваг.%), що сприяє спіканню. Встановлено, що еволюція мікроструктури кераміки $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AG}$ до 1750°C контролюється

зернограничними «комплексонами» (міжфазними та інтерфейсними поверхнями) і комплексонними структурними фазовими переходами, тоді як при більших температурах – випадінням домішкової фази.

10. Детальне вивчення спектроскопічних властивостей високолегованої кераміки $Y_{1-x}Nd_xAl_3O_{12}$ ($x=0,01-0,04$) методами оптичної спектроскопії, фотолюмінесценції та кінетики затухання люмінесценції свідчать, що іони Nd^{3+} статистично розподілені в матриці граната. Максимальна диференційна ефективність генерації кераміки $Y_{1-x}Nd_xAl_3O_{12}$ ($x=0,02$) в квазібезперервному режимі складає 58% та близька до ефективності комерційних кристалів і кераміки аналогічного складу. Підвищення концентрації іонів неодиму супроводжується зниженням диференційної ефективності лазерної генерації кераміки $Y_{1-x}Nd_xAl_3O_{12}$ внаслідок концентраційного гасіння люмінесценції іонів неодиму.

11. Технологічні рішення щодо виготовлення високолегованої лазерної кераміки $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x \leq 0,04$) з оптичними втратами на рівні 10^{-2} см^{-1} при 1064 нм, пористістю 10^{-3} об.% та диференційною ефективністю лазерної генерації 58% при діодній накачці на $\lambda=807$ нм (патент України на винахід № 108337) рекомендовані для використання в Державному підприємстві «Ізюмський приладобудівний завод». Отримані результати важливі для освоєння нових типів і форм активних лазерних систем на основі керамік, у тому числі з комбінованою архітектурою.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙ РОБІТ

1. Вовк Е.А. Новые консолидированные оптические материалы / Е.А. Вовк, А.В. Толмачев, **Р.П. Явецкий** // Коллективная монография «Кристаллические материалы для фотоники» – под ред. В.М. Пузикова. – Харьков. – НТК «Институт монокристаллов». – 2008. – с.253-311, ISBN 978-966-02-4960-8.
2. Transparent ceramics of yttrium-aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) from nanocrystalline powders obtained by co-precipitation / V.N. Baumer, E.A. Vovk, O.M. Vovk, T.G. Deineka, M.B. Kosmyna, P.V. Mateychenko, V.M. Puzikov, Z.P. Sergienko, A.V. Tolmachev, A.N. Shekhovtsov, **R.P. Yavetskiy** // Functional Materials. – 2008. – V.15, No.3. – P.540-545.
3. **Yavetskiy R.P.** Preparation of $Lu_2O_3:Eu^{3+}$ nanopowders for optical ceramics / R.P. Yavetskiy // Functional Materials. – 2008. – V.15, No.4. – P.569-573.
4. Production of the $Y_3Al_5O_{12}$ Transparent Nanostructured Ceramics/ E.A. Vovk, T.G. Deineka, A.G. Doroshenko, V.F. Tkachenko, **R.P. Yavetskiy**, I.A. Petruscha, V.N. Tkach, V.Z. Turkevich, N.I. Danilenko // Journal of Superhard Materials. – 2009. – V.31, No.4. – P.252-259.
5. Fabrication and characterization of $Lu_2O_3:Eu^{3+}$ nanopowders and X-ray films / N.V. Babayevskaya, T.G. Deyneka, P.V. Mateychenko, N.A. Matveevskaya, A.V. Tolmachev, **R.P. Yavetskiy** // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V.507, No.2. – P.L26-L31.
6. Influence of sulfate ions on properties of co-precipitated $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ nanopowders / T.G. Deineka, A.G. Doroshenko, P.V. Mateychenko, A.V. Tolmachev, E.A. Vovk, O.M. Vovk, **R.P. Yavetskiy**, V.N. Baumer,

- D.I. Sofronov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V.508, No.1. – P.200-205.
7. Synthesis of Y_2O_3 and $Y_2O_3:Nd^{3+}$ monodisperse crystalline nanospheres by homogenous precipitation / Yu.I. Pazura, V.N. Baumer, T.G. Deyneka, O.M. Vovk, **R.P. Yavetskiy** // *Functional Materials*. – 2010. – V.17, No.1. – P.107-113.
 8. $Y_3Al_5O_{12}$ translucent nanostructured ceramics – Obtaining and optical properties / **R.P. Yavetskiy**, E.A. Vovk, A.G. Doroshenko, M.I. Danylenko, A.V. Lopin, I.A. Petrusha, V.F. Tkachenko, A.V. Tolmachev, V.Z. Turkevich // *Ceramics International*. – 2011. – V.37, No.7. – P.2477-2484.
 9. Люминесцентные композитные пленки на основе сферических наночастиц $Lu_2O_3:Eu^{3+}$ / Н.В. Бабаевская, А.С. Крыжановская, Н.А. Матвеевская, П.В. Матейченко, **Р.П. Явецкий**, А.В. Толмачев, С.Е. Третьяк // *Письма в Журнал технической физики*. – 2011. – т.37, №4. – с.59-67.
 10. Comparison of dispersants performance on the suspension $Lu_2O_3:Eu^{3+}$ stability and high-density compacts on their basis / N.A. Dulina, T.G. Deineka, **R.P. Yavetskiy**, Z.P. Sergienko, A.G. Doroshenko, P.V. Mateychenko, O.M. Vovk, N.A. Matveevskaya // *Ceramics International*. – 2011. – V.37, No.5. – P.1645-1651.
 11. An approach to $Y_2O_3:Eu^{3+}$ optical nanostructured ceramics / **R.P. Yavetskiy**, V.N. Baumer, N.A. Dulina, Yu.I. Pazura, I.A. Petrusha, V.N. Tkach, A.V. Tolmachev, V.Z. Turkevich // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – V.32, No.2. – P.257-260.
 12. Оптичная нанокерамика $(Lu_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$, полученная вакуумным спеканием нанопорошков / Н.А. Дулина, С.В. Пархоменко, В.М. Пузиков, А.В. Толмачев, **Р.П. Явецкий** // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2012. - №11. – С.87-94.
 13. Fabrication of Re_2O_3 (Re=Y, La, Yb, Nd) nanopowders with spherical particles and laser ceramics on their basis / S.N. Bagayev, A.A. Kaminskii, Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko, A.V. Tolmachev, V.V. Shemet, **R.P. Yavetskiy** // *Quantum Electronics*. – 2013. – V.43, No.3. – P.271-275.
 14. Effects of phase and chemical composition of precursor on structural and morphological properties of $(Lu_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$ nanopowders / N.A. Dulina, V.N. Baumer, M.I. Danylenko, P.V. Mateychenko, A.V. Tolmachev, O.M. Vovk, **R.P. Yavetskiy** // *Ceramics International*. – 2013. – V.39, No.3. – P.2397-2404.
 15. Light scattering by residual pores in Y_2O_3 nanograined ceramics / **R.P. Yavetskiy**, O.L. Shpilinskaya, V.N. Baumer, A.G. Doroshenko, A.V. Tolmachev, I.A. Petrusha, V.Z. Turkevich // *Functional Materials*. – 2013. – V.20, No.4. – P.445-450.
 16. Comparative study of the luminescence of $Y_3Al_5O_{12}$ nanoceramics and single crystals under excitation by synchrotron radiation / Yu. Zorenko, T. Voznyak, A. Doroshenko, A. Tolmachev, **R. Yavetskiy**, I. Petrusha, V. Turkevich // *Optical Materials*. – 2013. – V.35, No.12. – P.2049-2052.
 17. Transformation-assisted consolidation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanospheres as a concept to optical nanograined ceramics / **R.P. Yavetskiy**, V.N. Baumer, M.I. Danylenko,

- A.G. Doroshenko, I.N. Ogorodnikov, I.A. Petrusha, A.V. Tolmachev, V.Z. Turkevich // *Ceramics International*. – 2014. – V.40, No.2. – P.3561-3569.
18. Low-agglomerated yttria nanopowders via decomposition of sulfate-doped precursor with transient morphology / **R.P. Yavetskiy**, D.Yu. Kosyanov, V.N. Baumer, A.G. Doroshenko, A.I. Fedorov, N.A. Matveevskaya, A.V. Tolmachev, O.M. Vovk // *Journal of Rare Earths*. – 2014. – V.32, No.4. – P.320-325.
19. Sintering Trajectory of the $2.88\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.12\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ Powders of Different Sizes / D.Yu. Kosyanov, P.V. Mateychenko, I.O. Vorona, **R.P. Yavetskiy**, A.V. Tolmachev // *Journal of Superhard Materials*. – 2015. – V.37, No.1. – P.63–65.
20. $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ laser ceramics: influence of the size of yttrium oxide particles on sintering / D.Yu. Kosyanov, V.N. Baumer, A.V. Tolmachev, **R.P. Yavetskiy**, V.L. Voznyy, V.B. Kravchenko, Yu.L. Kopylov // *Crystallography Reports*. – 2015. – V.60, No.2. – P.299-305.
21. Fabrication of YAG transparent ceramics using carbonate precipitated yttria powder / Binglong Liu, Jiang Li, **Roman Yavetskiy**, Maxim Ivanov, Yanping Zeng, Tengfei Xie, Huamin Kou, Shangjun Zhuo, Yubai Pan, Jingkun Guo // *Journal of European Ceramic Society*. – 2015. – V.37, No.8. – P.2379-2390.
22. Microstructure evolution of SiO_2 , ZrO_2 -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ ceramics obtained by reactive sintering / **R.P. Yavetskiy**, D.Yu. Kosyanov, A.G. Doroshenko, S.V. Parkhomenko, P.V. Mateychenko, I.O. Vorona, A.V. Tolmachev, A.V. Lopin, V.N. Baumer, V.L. Voznyy // *Ceramics International*. – 2015. – V.41, No.9B. – P.11966-11974.
23. Пазюра Ю.І. Спосіб одержання порошків на основі твердих розчинів заміщення $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0,005\text{--}0,1$) / Ю.І. Пазюра, О.В. Толмачов, **Р.П. Явецький** // Патент України на винахід №96552. – 10.11.2011. – Бюл. №21. – 2011.
24. Спосіб отримання нанозеренної кераміки, зокрема оксиду ітрію / **Р.П. Явецький**, А.Г. Дорошенко, О.В. Толмачов, І.А. Петруша, В.З. Туркевич // Патент України на винахід №101916. – 13.05.2013. – Бюл. №9. – 2013.
25. Спосіб отримання лазерної кераміки алюмоітрієвого гранату, активованого іонами неодиму / А.Г. Дорошенко, Д.Ю. Косьянов, С.В. Пархоменко, О.В. Толмачов, **Р.П. Явецький**, Ю.Л. Копилов, В.Б. Кравченко // Патент України на винахід № 108337. – 26.08.2014. – Бюл. №16. – 2014.
26. $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ultradispersed powders and translucent ceramics / **R.P. Yavetskiy**, E.A. Vovk, M.B. Kosmyna, Z.P. Sergienko, A.V. Tolmachev, V.M. Puzikov, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov // *Ceramic Transactions «Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications»*. – 2010. – V.210. – P.597-603. – Editors: D. Jiang, Y. Zeng, M. Singh, J. Heinrich. – 678 pages.
27. Comparison of Nd:YAG optical ceramics produced by different sintering routes / A.G. Doroshenko, D.Yu. Kosyanov, P.V. Mateychenko, N.A. Matveevskaya, S.V. Parkhomenko, V.M. Puzikov, A.V. Tolmachev, **R.P. Yavetskiy**,

- Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012). – Book of Conference Proceedings. – 2012. – P.21-22.
28. Fabrication and characterization of Eu^{3+} -doped Lu_2O_3 scintillation ceramics / Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko, N.A. Dulina, A.V. Lopin, S.V. Parkhomenko, A.V. Tolmachev, **R.P. Yavetskiy**, O.V. Zelenskaya // Optical Materials. – Proceedings of 7th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (7th LCS). – 2013. – V.35, No.4. – P.812-816.
29. Fabrication and characterization of 1-4 at.% $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ laser ceramics by solid-state reactive sintering / V.N. Baumer, A.G. Doroshenko, D.Yu. Kosyanov, S.V. Parkhomenko, A.V. Tolmachev, V.L. Voznyy, **R.P. Yavetskiy** // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – Fabrication, Properties and Applications (OMEE-2014). – Book of Conference Proceedings. – 2014. – P.129-130.
30. Phase formation and densification peculiarities of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ during reactive sintering / **R.P. Yavetskiy**, V.N. Baumer, A.G. Doroshenko, Yu.L. Kopylov, D.Yu. Kosyanov, V.B. Kravchenko, S.V. Parkhomenko, A.V. Tolmachev // Journal of Crystal Growth. – Proceedings of 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17). – 2014. – V.401. – P.839-843.
31. Development, spectral properties and lasing of the 1-4 at. % Nd^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics / S.G. Nedilko, Ya.O. Rybak, V.L. Voznyy, V.B. Taranenko, Yu.L. Kopylov, B.V. Kravchenko, D.Yu. Kosyanov, **R.P. Yavetskiy**, A.V. Tolmachev // Physics Procedia. – Proceedings of 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014). – 2015. – V.76. – P.138-144.
32. Mechanical properties of the $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent nanostructured ceramics (PC 160) / E.F. Dolzhenkova, A.G. Doroshenko, A.V. Tolmachev, V.Z. Turkevich, **R.P. Yavetskiy** // Book of Abstracts of the 16th International Conference on Crystal Growth and 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICCG16/ICVGE14). – August 8-13. – 2010. – Beijing. – China. – P.142.
33. Luminescence of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nanoceramics / Yu. Zorenko, T. Voznyak, A. Doroshenko, **R. Yavetskiy**, I. Petrusha, V. Turkevich // Book of Abstracts of the Third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM'2011). – July 17-22. – 2011. – Gdańsk. – Poland. – P.134.
34. Fabrication of yttria nanograined ceramics / **R.P. Yavetskiy**, N.V. Baumer, A.G. Doroshenko, I.N. Ogorodnikov, I.A. Petrusha, O.L. Shpilinskaya, A.V. Tolmachev, V.Z. Turkevich // Book of Abstracts of the 8th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (8th LCS). – 2012. – December 4-7. – Nizhny Novgorod. – Russia. – P.62.
35. Effect of residual porosity on laser slope efficiency of transparent ceramics $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ / I.O. Vorona, **R.P. Yavetskiy**, D.Yu. Kosyanov, O.L. Shpilinskaya, A.V. Tolmachev, V.L. Voznyy, V.B. Kravchenko, Yu.L. Kopylov // Book of

Abstracts of 10th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (LCS'14). – 2014. –December 1-5. – Wrocław. – Poland. – P.11.

Явецький Р.П. Фізико-хімічні основи технології одержання прозорих оксидних керамік $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2017.

Роботу присвячено визначенню закономірностей формування структури, фазового складу та властивостей нанодисперсних порошків і консолідованих матеріалів на основі рідкісноземельних оксидів $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) і $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$, а також розробленню фізико-хімічних основ технології одержання прозорих керамік в умовах дії високих температур або тисків.

Сформульовано фізико-хімічні закономірності створення прозорих керамік на базі тугоплавких оксидів рідкісноземельних елементів. Запропоновано спосіб отримання нанозерених оптичних керамік $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$, що полягає у консолідації сферичних наночастинок при високих тисках в умовах фазового перетворення. Оптимізовано технологію одержання сцинтиляційної кераміки $(Lu_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$ із середнім розміром зерна 50 мкм та лінійним оптичним пропусканням 50% на довжині хвилі 611 нм методом вакуумного спікання нанодисперсних порошків. Розвинуто уявлення щодо процесів синтезу та консолідації багатокомпонентних оксидних нанопорошків. Розроблено принципи керування структурно-фазовим станом високолегованих лазерних керамік $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x \leq 0,04$), що формуються в умовах термічно-активованих фазових перетворювань. Отримано кераміку з оптичними втратами на рівні 10^{-2} см^{-1} при 1064 нм, пористістю 10^{-3} об.% та диференційною ефективністю лазерної генерації 58% при діодній накачці на $\lambda=807 \text{ нм}$.

Ключові слова: функціональні матеріали, оксиди рідкісноземельних елементів, нанодисперсні порошки, прозора кераміка, фазові перетворення, структурно-фазовий стан, оптичні властивості.

Явецький Р.П. Физико-химические основы технологии получения прозрачных оксидных керамик $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) и $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2017.

Работа посвящена определению закономерностей формирования структуры, фазового состава и свойств нанодисперсных порошков и консолидированных материалов на основе редкоземельных оксидов $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) и $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$; разработке физико-химических основ технологии получения прозрачных керамик в условиях действия высоких температур или давлений.

Получили развитие представления о морфологической и фазовой стабильности, процессах синтеза тугоплавких оксидных нанопорошков.

Сформулированы закономерности создания прозрачных керамик $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($RE=Y, Lu$) методами вакуумного спекания и низкотемпературной консолидации нанодисперсных порошков при высоких давлениях. Разработаны принципы управления структурно-фазовым состоянием высоколегированных лазерных керамик $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$.

Предложен способ синтеза прозрачной нанокерамики $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ методом консолидации наносфер в условиях фазового превращения при давлении 8 ГПа. Фазовый переход кубического оксида иттрия в моноклинный в диапазоне гомологических температур $0,04-0,2T_{пл}$ существенно активизирует пластическое течение вещества и снижает термодинамический барьер для формирования зародышей новой фазы. Фрагментация кристаллитов в процессе фазового превращения стабилизирует средний размер зерна композитной нанокерамики $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ в диапазоне 10-15 нм, что обуславливает оптическую прозрачность материала. Фотолюминесценция двухфазной нанокерамики $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ представлена суперпозицией свечения трехвалентных ионов европия в кубической и моноклинной модификациях, а также свечением «возмущенных» ионов европия, расположенных вблизи межзеренных границ.

Исследовано влияние добавки ионов Eu на модификацию процессов диффузионного массопереноса, а также структурно-морфологические характеристики и оптические свойства керамик $(Lu_{1-x}Eu_x)_2O_3$. Методом вакуумного спекания слабоагломерированных нанопорошков синтезированы керамики Lu_2O_3 , $(Lu_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$. Легированные ионами европия керамики спекаются до плотности $99\pm 1\%$ и характеризуются линейным коэффициентом оптического пропускания 50%, тогда как нелегированные керамики уплотняются до $95\pm 1\%$ и являются непрозрачными. Установлено, что ионы европия существенно активизируют процессы спекания, что связано с созданием комплексных дефектов $2Eu'_{Lu} + V''_O$ и увеличением степени ионности химических связей $Eu-O$ по сравнению с $Lu-O$.

Методом низкотемпературной консолидации нанопорошков при давлении 8 ГПа получена прозрачная нанокерамика YAG с линейным коэффициентом оптического пропускания 45%. Определены условия синтеза монофазной нанокерамики с плотностью $99\pm 1\%$ и размером зерен 20-40 нм ($T=350-450^\circ C$, $t=30-60$ с). Наноструктурная керамика YAG сохраняет свой фазовый, химический состав, конфигурацию центров люминесценции, однако демонстрирует повышенную дефектность по сравнению с монокристаллом. Это проявляется в сужении полосы оптической прозрачности в ИК-области спектра, увеличении интенсивности люминесценции F-подобных центров, а также повышении светосуммы, высвечиваемой в процессе термостимулированной люминесценции. Изучены процессы релаксации энергии электронных возбуждений в нанокерамике YAG. Показано, что развитая подсистема межзеренных границ существенно модифицирует динамику релаксации возбуждений из-за высокой вероятности безызлучательных потерь энергии на границах.

Изучены закономерности твердотельного синтеза монофазы граната в системе $Y_2O_3-Nd_2O_3-Al_2O_3$ в условиях влияния дисперсного состава

нанопорошков из разноразмерных частиц на эффективные коэффициенты диффузии. Установлен оптимальный гранулометрический состав нанопорошков ($R(d_{Al}/d_Y)=2,5$), который обеспечивает твердофазный синтез граната при температурах на 300-500°C меньше по сравнению с традиционными методами. Это обусловлено более короткими диффузионными расстояниями и развернутой системой диффузионных путей по межфазным границам. Оптимизирован технологический маршрут получения высоколегированных лазерных керамик $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x \leq 0,04$) методом реакционного спекания. Определены основные факторы процесса (гранулометрический состав разноразмерных нанопорошков, тип и концентрация добавки-модификатора, температурно-временные условия спекания). Технология обеспечивает получение керамики с оптическими потерями на уровне 10^{-2} см⁻¹ на 1064 нм, пористостью 10^{-3} об.% и дифференциальной эффективностью лазерной генерации 58% при диодной накачке на $\lambda=807$ нм.

Ключевые слова: функциональные материалы, оксиды редкоземельных элементов, нанодисперсные порошки, прозрачная керамика, фазовые превращения, структурно-фазовое состояние, оптические свойства.

Yavetskiy R.P. Physical and Chemical Basis of Obtaining Technology of Transparent Oxide Ceramics $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ (RE=Y, Lu) and $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$. – Manuscript.

Thesis for a doctor degree in technical sciences in specialty 05.02.01 – Materials Science. – Institute for Single Crystals of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2017.

The thesis is devoted to determination of formation regularities of structure, phase composition and properties of nanopowders as well as consolidated materials on the basis of rare-earth oxides $(RE_{1-x}Eu_x)_2O_3$ (RE=Y, Lu) and $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$; to development the physical and chemical basis of obtaining technology of transparent ceramics under the action of high temperatures or high pressures.

The physical and chemical principles of design of optical ceramics based on the high-melting oxides of rare earth elements have been established. The obtaining method of $(Y_{0,99}Eu_{0,01})_2O_3$ nanograined ceramics via transformation-assisted consolidation of nanospheres under high pressures has been proposed. The obtaining technology of $(Lu_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$ scintillation ceramics with an average grain size of 50 μm and in-line optical transmittance of 50% at $\lambda=611$ nm via vacuum sintering of nanopowders has been optimized. The conceptions of synthesis and consolidation of multi-component oxide powders have been developed. The concepts of control the structural and phase state of highly-doped $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x \leq 0,04$) laser ceramics which are formed during thermal-activated phase transitions. The ceramics possess optical losses of 10^{-2} cm⁻¹ at 1064 nm, porosity of 10^{-3} vol.% and laser slope efficiency of 58% under diode-pumping at $\lambda=807$ nm.

Keywords: functional materials, rare-earth oxides, nanopowders, transparent ceramics, phase transitions, structural and phase state, optical properties.