

СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНОЙ Tb₂O₃ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

Р.Н. Максимов^{1,*}, *В.В. Осипов*¹, *В.А. Шитов*¹, *В.В. Платонов*¹,
*Г.Р. Карагедов*², *А.С. Юровских*³, *Ф.Ф. Малявин*⁴

¹ Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

² Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

³ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

⁴ Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

*romanmaksimov@e1.ru

Аннотация

Сообщается о синтезе прозрачной Tb₂O₃ керамики без применения стабилизирующих добавок с помощью двухэтапной методики консолидации наноразмерных частиц, заключающейся в вакуумном спекании компактов до состояния закрытой пористости и последующем горячем изостатическом прессовании. Обнаружено, что материал нагревателей печи, используемой при ГИП-обработке, а также состав газовой среды при последующем обжиге существенным образом влияют на оптические и структурные характеристики образцов.

Введение

Керамика из полторного оксида тербия (Tb₂O₃) является перспективным магнитооптическим материалом для изоляторов Фарадея мощных твердотельных лазеров благодаря рекордно высокой постоянной Верде (до 154 рад/(Тл·м) при λ~1 мкм). Однако её изготовление осложнено поливалентностью катиона и наличием обратимого фазового перехода при T=1550 °C, которые определяют важные условия синтеза. В данной работе изучены особенности получения Tb₂O₃ с помощью горячего изостатического прессования (ГИП) наноразмерных частиц.

Материалы и методы

Синтез нанопорошка Tb₂O₃ осуществлялся посредством лазерного испарения мишени излучением CO₂-лазера. Материал кристаллизовался в виде слабосвязанных агрегатов наночастиц со сферической формой и средним размером около 13 нм (Рис. 1). Нанопорошок компактировался в цилиндрические заготовки, которые спекались в вакууме при T=1100 °C и затем подвергались ГИП в установках с графитовой (С) или вольфрамовой (W) зонами нагрева в течение 2 ч при T=1400 °C и давлении аргона 200 МПа. Далее часть образцов обжигалась при T=1000 °C в атмосфере воздуха либо в потоке H₂.

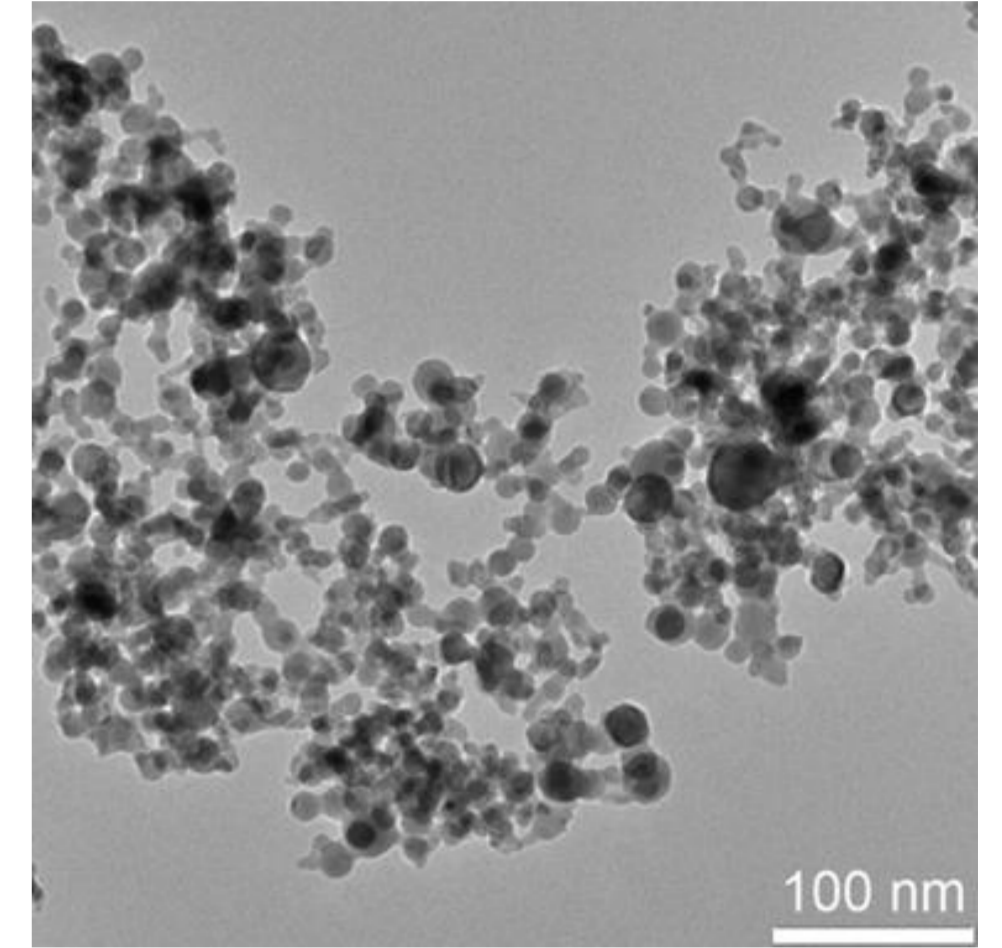


Рис. 1. ПЭМ-изображение наночастиц Tb₂O₃

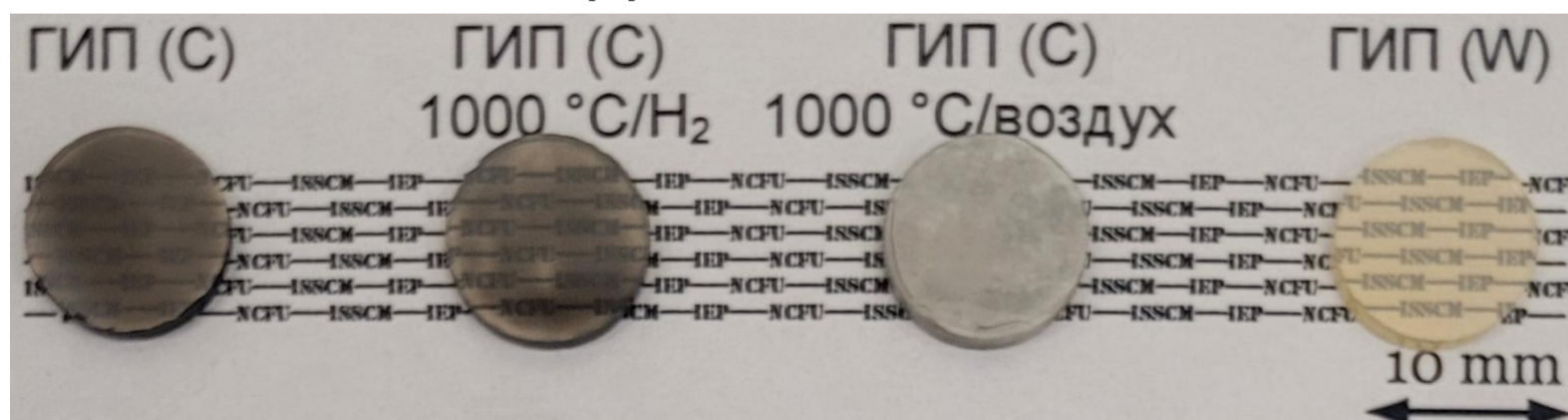
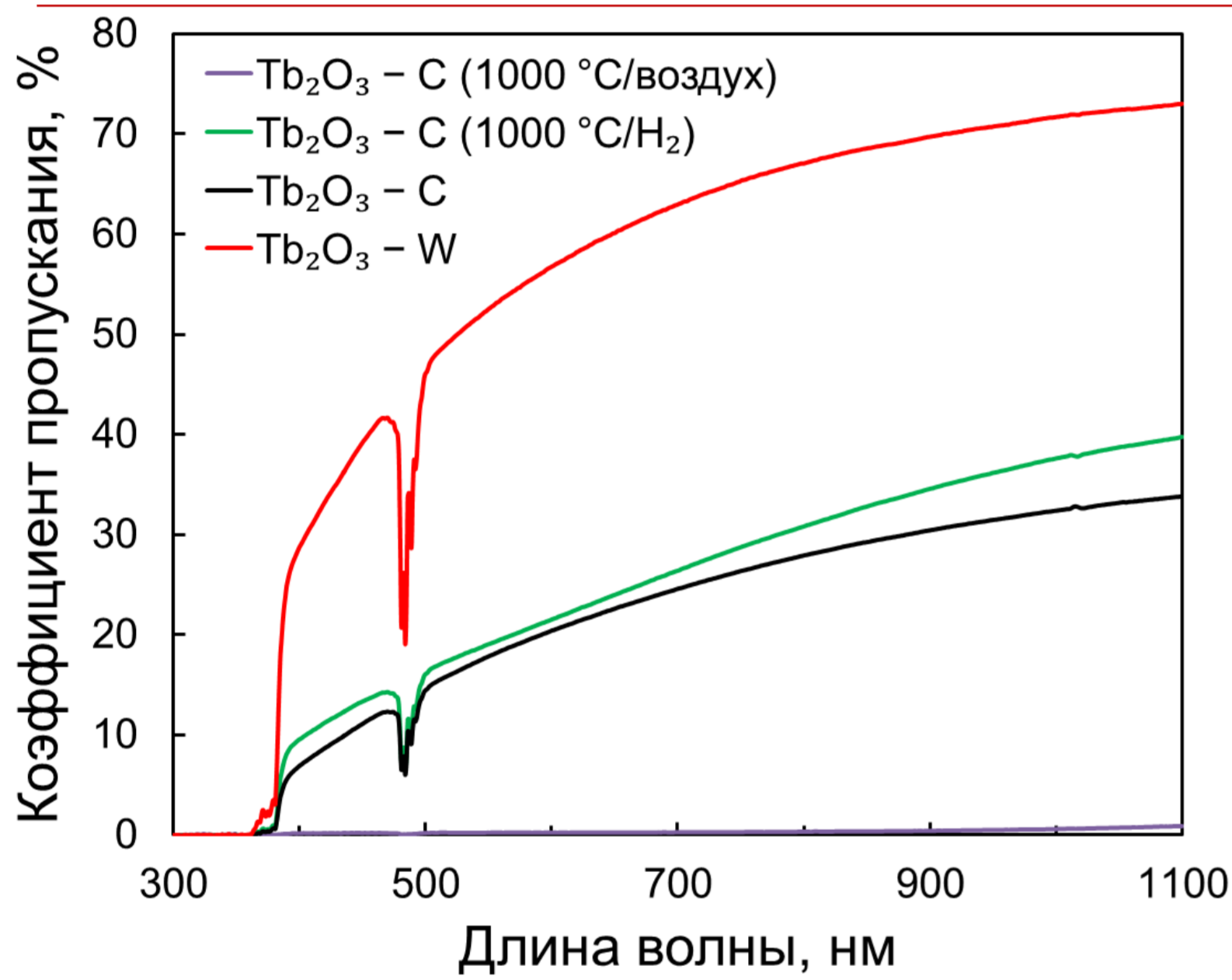


Рис. 2. Спектры пропускания и фотография керамик

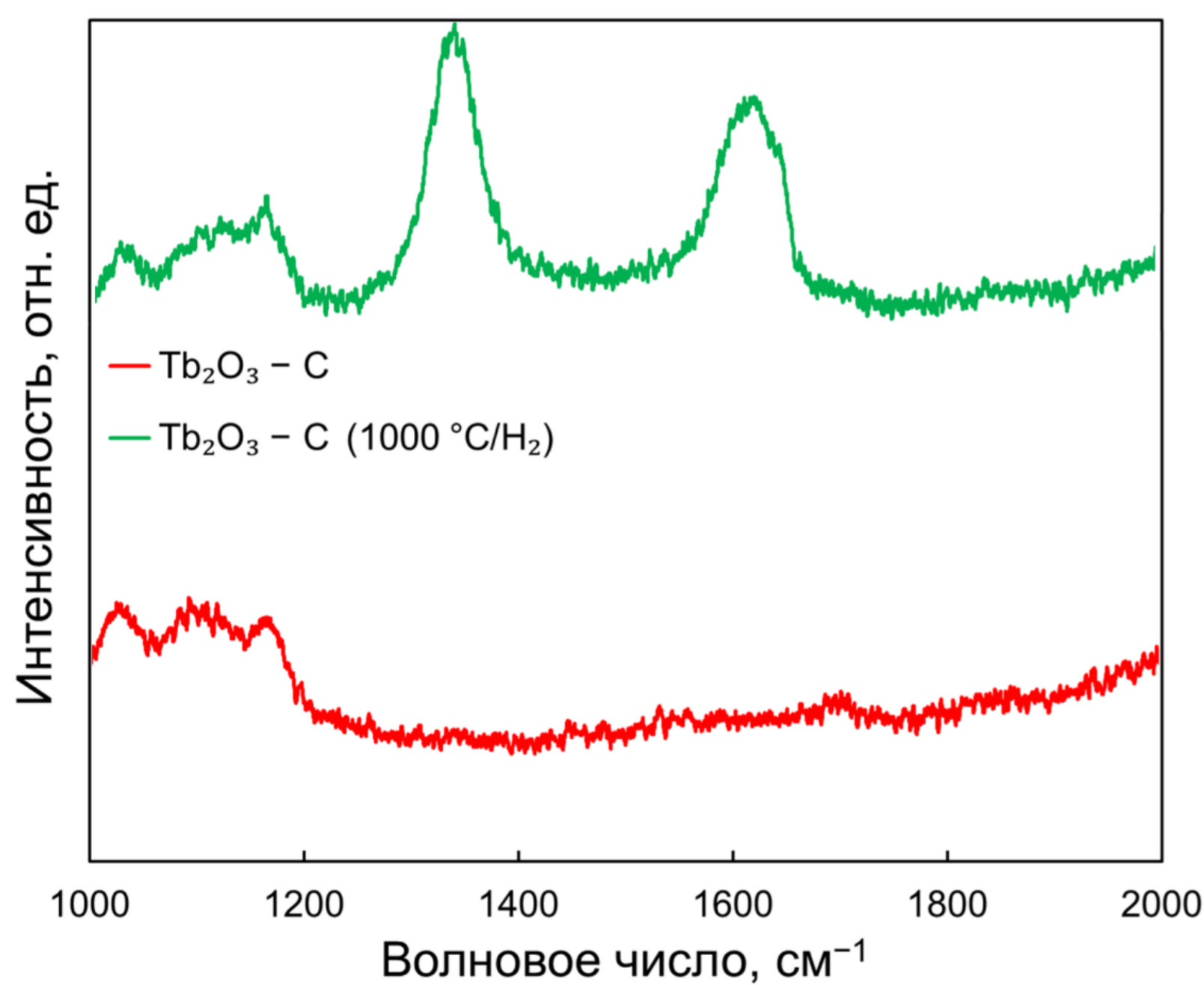


Рис. 3. Спектры КРС Tb₂O₃ керамик

Результаты исследований

В результате практически полного устранения остаточной пористости с помощью ГИП керамики становились прозрачными в видимой и ближней ИК-области спектра (Рис. 2). При проведении процесса в графитовой зоне нагрева углеродсодержащие соединения могут реагировать с кислородом в Tb₂O₃ с выделением CO или CO₂, что вызывает потемнение образца из-за образования кислородных вакансий в решётке. В керамической технологии получения прозрачных оксидных керамик для ликвидации различных центров окраски применяется обжиг в воздушной или восстановительной среде. Однако в случае с Tb₂O₃ это не приводит к увеличению пропускания. В свою очередь, после ГИП в вольфрамовой зоне нагрева керамика обладает естественным оттенком и существенно лучшей прозрачностью во всём исследуемом интервале длин волн. В частности, коэффициент пропускания на длине волны 1030 нм достигал 72%, что на 6% ниже аналогичного показателя для монокристалла Tb₂O₃.

Изменение структурных свойств образцов, подвергнутых обжигу в различных средах, изучалось с помощью рамановской спектроскопии и высокотемпературного рентгенофазового анализа. Прокаливание в потоке H₂ приводит к появлению полос в окрестности волновых чисел 1350 и 1600 см⁻¹ (Рис. 3), которые соответствуют графиту и обусловлены колебаниями решётки с симметрией A_{1g} (D-мода), а также противофазными колебаниями атомов углерода в плоскости (мода E_{2g}(2) или G-мода), соответственно.

Табл. 1. Эволюция фазового состава керамики

Стадия	T, °C (интервал)	Обнаруженные фазы
нагрев	30...400	Tb ₂ O ₃ (Ia-3)
↓	400...450	Tb ₂ O ₃ (Ia-3) + TbO _{1.75} (Fm3m)
↓	450...500	Tb ₂ O ₃ (Ia-3) + TbO _{1.75} (Fm3m) + TbO _{1.81} (Fm3m)
↓	500...525	TbO _{1.75} (Fm3m) + TbO _{1.81} (Fm3m)
↓	525...900	TbO _{1.75} (Fm3m) + Tb ₇ O ₁₂ (R-3)
↓	900...1000	Tb ₂ O ₃ (Ia-3)
=	1000	Tb ₂ O ₃ (Ia-3)
охл.	1000...825	Tb ₂ O ₃ (Ia-3)
↓	825...30	TbO _{1.75} (Fm3m) + Tb ₇ O ₁₂ (R-3)

Нагрев керамики на воздухе вызывает ряд последовательных фазовых превращений (Рис. 4, Табл. 1), в результате которых после охлаждения до комнатной температуры вместо изначальной кубической модификации Tb₂O₃ с симметрией Ia-3 наблюдается смесь кубической флюоритной (Fm3m) и тригональной фаз, что ведёт к потере прозрачности (Рис. 2).

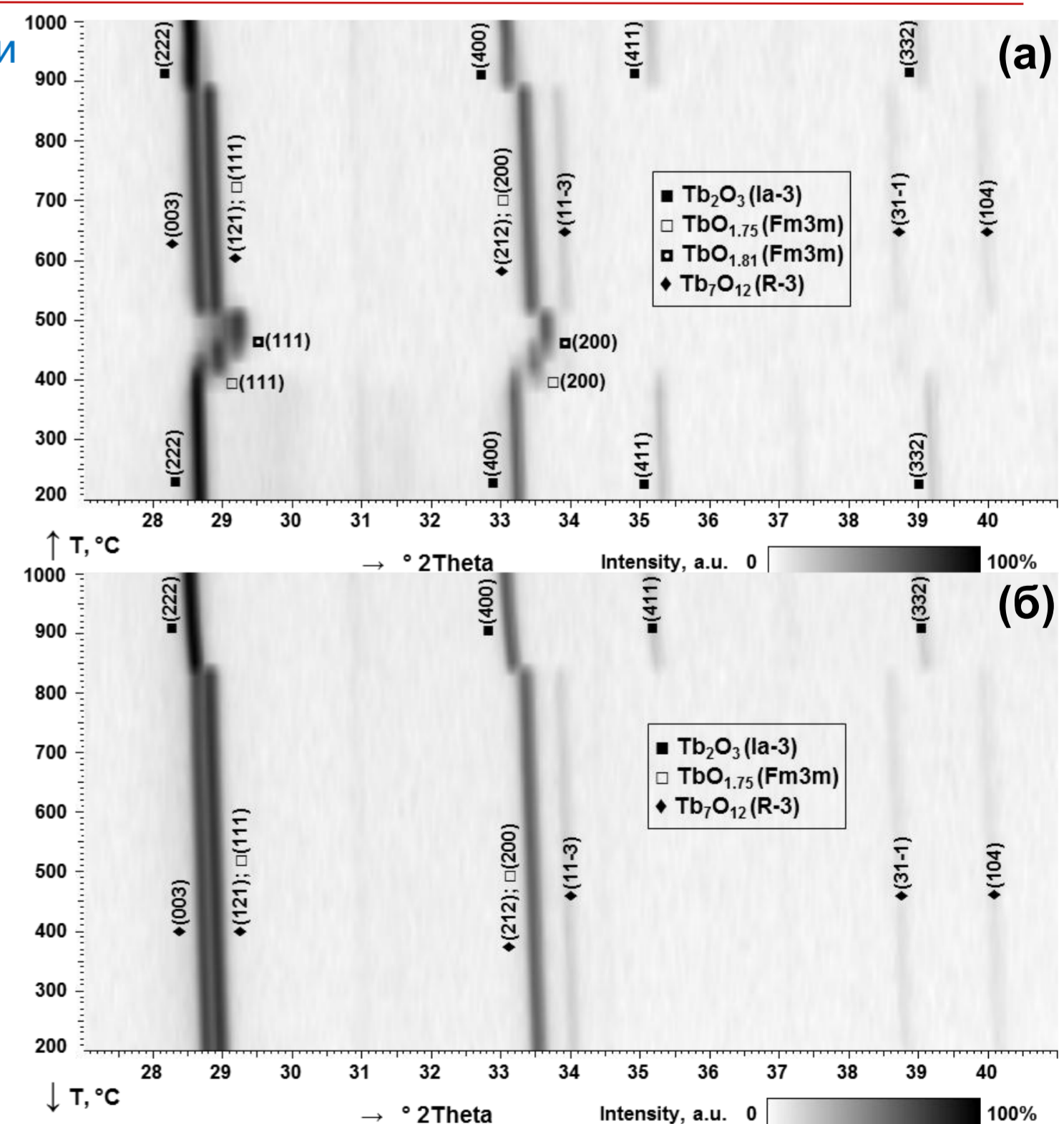


Рис. 4. Терморентгенограммы Tb₂O₃ керамики в процессе нагрева (а) и охлаждения (б) на воздухе

Заключение

С помощью вакуумного спекания наноразмерных частиц, синтезированных методом лазерного испарения, и их последующего горячего изостатического прессования (ГИП) получены образцы оптической Tb₂O₃ керамики без стабилизирующих добавок с коэффициентом пропускания 72% на длине волны 1030 нм. Установлено, что при проведении ГИП в печи с графитовыми нагревателями в керамике образуются центры окраски, которые не устраняются посредством обжига в восстановительной или окислительной средах. Для достижения высокой прозрачности образцов рекомендуется на стадии ГИП использовать вольфрамовую зону нагрева.

Финансирование

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-23-00658, <https://rscf.ru/project/22-23-00658/>.