

УДК 539.89:621.762

**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ
ЭРБИЯ И ИТТЕРБИЯ СПЕКАНИЕМ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ****В. С. УРБАНОВИЧ, С. В. ЛЕОНЧИК, В. Д. ЖИВУЛЬКО,
Е. Н. ШЛОМА, Е. О. ЛАВЫШ***Государственное объединение «Научно-практический
центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению», г. Минск***В. С. НИСС, С. В. ГРИГОРЬЕВ***Научно-технологический парк «Политехник»
Белорусского национального технического
университета, г. Минск***Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ***Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Изучено влияние мощности тока нагрева при спекании порошков оксидов эрбия и иттербия под высоким давлением (7 ГПа) на микроструктуру, плотность, фазовый состав и прозрачность полученной керамики в диапазоне длин волн 400–850 нм. Установлено, что процесс спекания сопровождается ростом зерна, более интенсивным в образцах из более дисперсного порошка оксида эрбия, и частичным фазовым превращением кубической модификации оксида исходного порошка в моноклинную. Показано, что при спекании микропорошка Yb_2O_3 с размером частиц 7,5–15 мкм при низкой температуре (мощность тока нагрева – 0,6 кВт) формируется плотная микроструктура керамики, близкая к нанокристаллической с размером зерна 90–200 нм, что способствует более высокой прозрачности в ИК-диапазоне длин волн. Величина пропускания достигает 72 % на длине волны 830 нм.

Ключевые слова: оксид эрбия, оксид иттербия, спекание под высоким давлением, плотность, микроструктура, фазовый состав, прозрачность.

**OBTAINING CERAMICS BASED ON OXIDES
OF ERBIUM AND YTTERBIUM BY HIGH
PRESSURE SINTERING****V. S. URBANOVICH, S. V. LEONCHIK, V. D. ZHIVULKO,
E. N. SHLOMA, E. O. LAVYSH***State association “Scientific and Practical Center
for Materials of National Academy of Sciences of Belarus”, Minsk***V. S. NISS, S. V. GRIGORIEV***Science and Technology Park “Polytechnic”
of Belarusian National Technical University, Minsk***E. N. PODDENEZHNY***Sukhoi State Technical University of Gomel,
the Republic of Belarus*

The effect of heating current power during sintering of erbium and ytterbium oxide powders under high pressure (7 GPa) on the microstructure, density, phase composition and transparency of the resulting ceramics in the wavelength range 400–850 nm has been studied. It has been established that the sintering process is accompanied by grain growth, which is more intense in samples made from more dispersed erbium oxide powder, and a partial phase transformation of the cubic modification of the oxide of the original powder into a monoclinic one. It has been shown that when Yb_2O_3 with a particle size of 7,5–15 μm is sintered at a low temperature (heating current power is – 0,6 kW) a dense ceramic microstructure is formed, which is close to nanocrystalline with a grain size of 90–200 nm, that contributes to higher transparency in the IR-wavelength range. The transmittance reaches 72 % at a wavelength of 830 nm.

Keywords: erbium oxide, ytterbium oxide, high-pressure sintering, density, microstructure, phase composition, transparency.

Введение

В последние годы значительно повысился интерес к получению оптической керамики на основе оксидов различных элементов взамен более дорогих монокристаллов. Такая керамика имеет ряд преимуществ: экономичность способа получения, лучшие механические свойства, сокращение времени получения, возможность контроля формы и организации крупносерийного производства. Необходимыми требованиями к получению оптической керамики являются высокая плотность, отсутствие второй фазы на границах зерен или пор, малый размер зерна по сравнению с длиной волны видимого света, изотропная кристаллическая решетка. Основные способы изготовления такой керамики: горячее прессование, горячее изостатическое прессование, вакуумное спекание, плазменно-искровое спекание, микроволновое спекание [1, 2].

Метод спекания оксидной керамики под высоким давлением имеет преимущество по сравнению с другими методами спекания. Он не требует введения активирующих добавок, обеспечивает высокую степень уплотнения исходного порошка, тратит меньшее время спекания и обеспечивает формирование мелкозернистой структуры спекаемого материала [3, 4].

В настоящее время тугоплавкие полуторные оксиды редкоземельных элементов являются перспективными соединениями для получения оптических керамических материалов различного назначения [5–8]. Они обладают изотропной кубической решеткой. Имеются сведения о фазовых переходах в таких материалах непосредственно под высоким давлением [9–11] и после термобарической обработки при сверхвысоких давлениях [12, 13]. Однако информация о структурообразовании и свойствах керамики на основе указанных оксидов, спеченной в условиях высоких давлений, практически отсутствует.

Цель настоящего исследования – получение прозрачной керамики на основе оксидов эрбия и иттербия спеканием под высоким давлением, а также изучение ее микроструктуры и свойств.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использовали порошки оксидов эрбия и иттербия чистотой 99,5 % (ТУ48-4-199-72, СССР) и 99,92 % (ТУ48-4-198-72, СССР), соответственно. Микрофотографии частиц порошков Er_2O_3 и Yb_2O_3 показаны на рис. 1. Частицы порошка Er_2O_3 представляют собой совокупность остроугольных блоков преимущественно в форме параллелепипеда размером от 920 до 1300 нм (рис. 1, а). Частицы порошка Yb_2O_3 имеют пластинчатую форму сэндвича с размерами до $7,5 \times 15$ мкм и слоями толщиной ≈ 65 –85 нм (рис. 1, б, в).

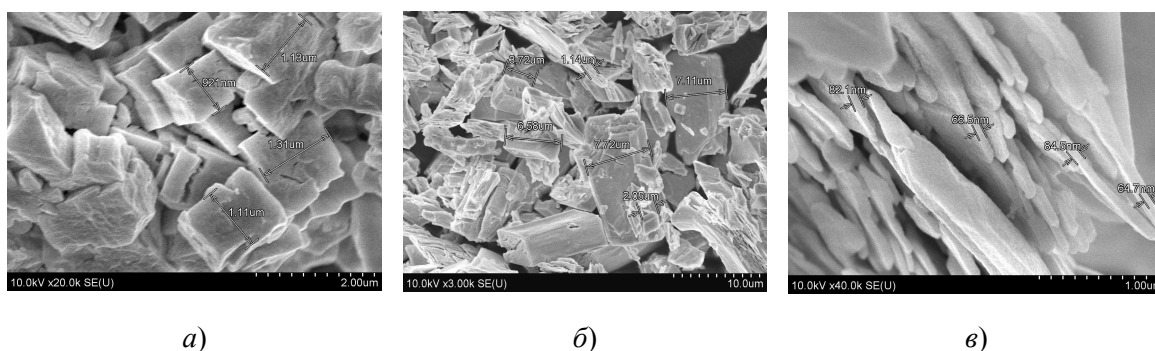


Рис. 1. Морфология частиц исходных порошков Er_2O_3 (а) и Yb_2O_3 (б, в) при увеличении: а – $\times 20000$; б – $\times 3000$; в – $\times 40000$

Порошки подвергали предварительному отжигу в муфельной печи марки SNOL 6,7/1300 при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Заготовки диаметром 6,5 мм и высотой 4,3 мм прессовали в стальной пресс-форме при давлении 500 МПа. Спекание заготовок осуществляли при давлении 7 ГПа и мощности тока нагрева 0,6–1 кВт в аппарате высокого давления «елочка» типа «наковальни с углублениями» в течение 30 с [14]. Использовали прессовую установку ДО137А усилием 5 МН, оснащенную автоматизированной системой контроля режимов спекания КС-5 [15].

Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в CCl_4 . Для исследования фазового состава композитов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с излучением $\text{Cu-K}\alpha$. Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа S-4800 Hitachi (Япония). Измерение спектров оптического пропускания проводилось на монохроматоре МДР-23У. В качестве детектора излучения использовался фотоэлектронный умножитель типа R91100 Hamamatsu (Япония) со спектральной областью чувствительности 200–850 нм. Источником света являлась вольфрамовая лампа накаливания мощностью 170 Вт (КМЦ-17, Россия). Сигнал с фотоприемника поступал на предварительный усилитель, а затем на узкополосный усилитель Unipan 232В. Регистрация электрических сигналов проводилась на частоте ≈ 20 Гц с последующим преобразованием основного и опорного сигналов в постоянное напряжение методом фазового детектирования.

Обсуждение результатов

Результаты исследований представлены на рис. 1–4. В таблице приведены данные о плотности спеченных образцов оксидов эрбия и иттербия и размерах зерен в зависимости от мощности тока нагрева. Электронные микрофотографии сколов керамических образцов представлены на рис. 2.

Плотность и размеры зерен образцов оксидов эрбия и иттербия, спеченных при различной мощности тока нагрева

Мощность тока нагрева, кВт	Er_2O_3		Yb_2O_3	
	Плотность образца, г/см ³	Размер зерна, мкм	Плотность образца, г/см ³	Размер зерна, мкм
0,6	9,19	0,31–1,74	9,78	0,09–0,23
0,7	–	–	9,77	0,57–1,07
0,8	9,20	10,1–54,2	9,76	0,93–2,5

Мощность тока нагрева, кВт	Er ₂ O ₃		Yb ₂ O ₃	
	Плотность образца, г/см ³	Размер зерна, мкм	Плотность образца, г/см ³	Размер зерна, мкм
0,9	–	–	9,85	16,1–32,7
1	9,11	19,7–71,9	9,84	33,1–52

Характер изменения плотности с увеличением температуры спекания образцов оксидов Er₂O₃ и Yb₂O₃ немонотонный. Для оксида Er₂O₃ максимальное значение плотности 9,2 г/см³ достигается при $W = 0,8$ кВт, а для Yb₂O₃ – 9,85 г/см³ при $W = 0,9$ кВт, что связано с уплотнением порошка, фазовым превращением исходной кубической фазы в моноклинную и процессами рекристаллизации.

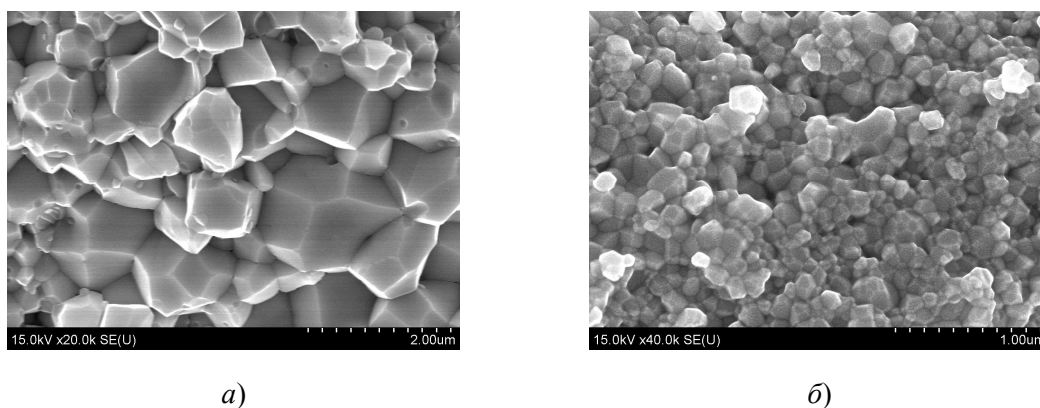


Рис. 2. Микрофрактограммы образцов Er₂O₃ (а) и Yb₂O₃ (б), спеченных при мощности тока нагрева 0,6 кВт, при увеличении: а – $\times 20000$; б – $\times 40000$

С увеличением мощности тока нагрева W в процессе спекания образцов оксида эрбия происходит интенсивный рост зерна. При мощности тока нагрева 0,6 кВт размер зерна составляет 310–1740 нм (см. таблицу), а уже при 0,8 и 1 кВт его величина достигает, соответственно, 10–54 мкм и 20–72 мкм.

Для Yb₂O₃ ситуация иная. При мощности тока нагрева образцов 0,6 кВт в основном формируется микроструктура, близкая к нанокристаллической, с размерами зерен 90–230 нм (см. таблицу), что значительно меньше, чем размер частиц исходного порошка (рис. 1, б). При повышении мощности W до 0,8 и 0,9 кВт максимальный размер зерна возрастает, соответственно, до значений 2,5 и 33 мкм и далее до 52 мкм при $W = 1$ кВт. Таким образом, для образцов оксида иттербия характерен менее активный рост зерна с увеличением температуры спекания, чем для оксида эрбия.

Анализ микрофотографий изломов керамики на рис. 2 свидетельствует об интеркристаллитном характере разрушения образцов оксидов эрбия и иттербия, спеченных при низкой мощности тока нагрева 0,6 кВт. При высоком значении мощности 1 кВт сколы спеченных образцов имеют транскристаллитный характер разрушения.

На рис. 3 представлены дифрактограммы исходных порошков и спеченных образцов Er₂O₃ и Yb₂O₃.

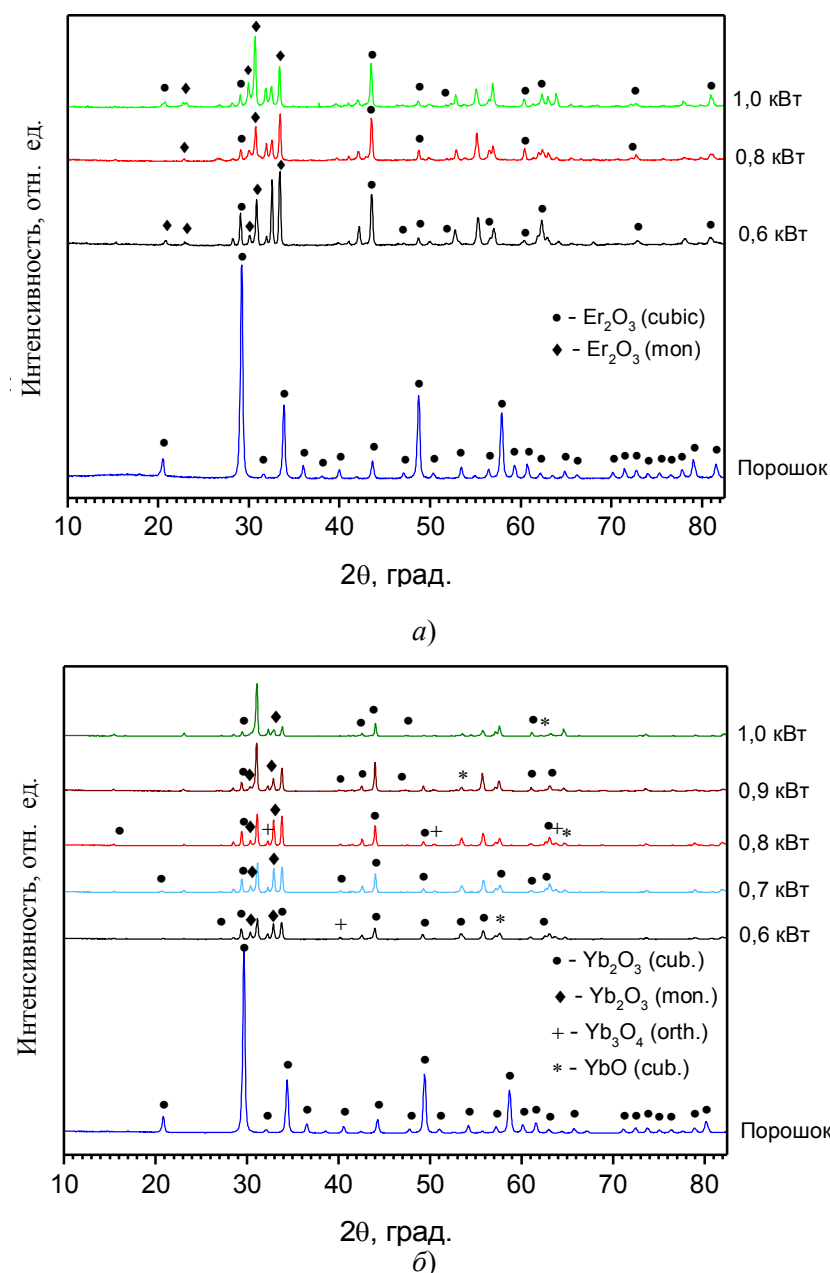


Рис. 3. Дифрактограммы исходных порошков и спеченных образцов Er_2O_3 (а) и Yb_2O_3 (б)

Как следует из рис. 3, исходные порошки оксидов эрбия и иттербия однофазные, содержат только кубическую модификацию. В процессе спекания часть кубической модификации переходит в моноклинную, которая сохраняется в полученных образцах. Спеченные образцы оксида иттербия содержат незначительное количество Yb_3O_4 и YbO (рис. 3, б).

Спектры пропускания в диапазоне длин волн 400–850 нм представлены на рис. 4. Для образцов Er_2O_3 характерен прерывистый спектр пропускания, а для Yb_2O_3 – непрерывный. Наиболее высокие значения пропускания наблюдаются в красной и ИК-области спектра у образцов, спеченных при наименьшей мощности тока нагрева 0,6 кВт. Это обусловлено минимальным размером зерна (см. таблицу, рис. 2) и меньшим содержанием моноклинной фазы оксида (рис. 3). Для образцов Er_2O_3 величина пропускания достигает 29 и 52 %, соответственно, при длине волны 750 и 849 нм

(рис. 3, а). Более высокой прозачностью в ИК-области спектра обладают образцы Yb_2O_3 – 72 % при длине волны 830 нм (рис. 3, б).

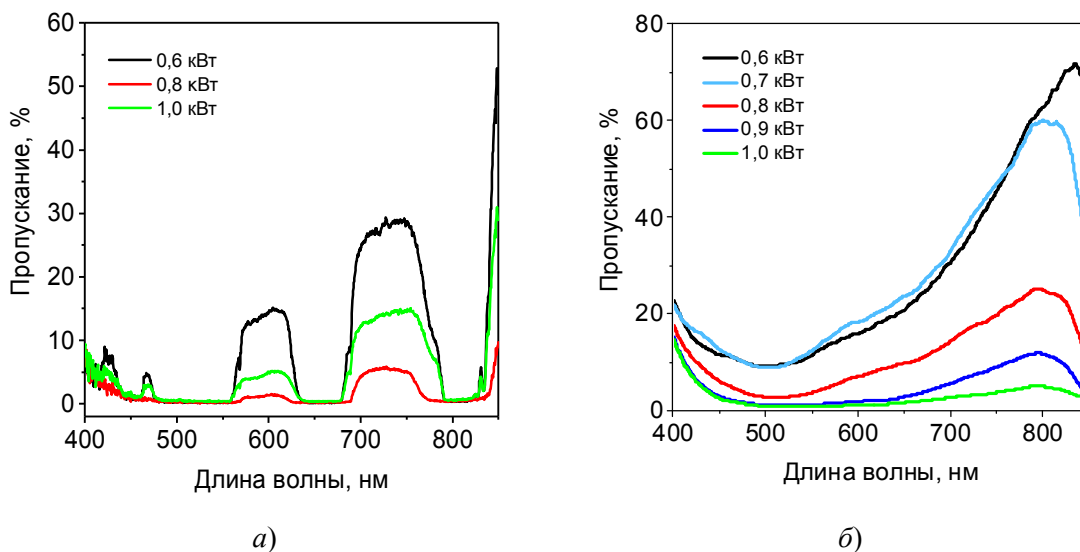


Рис. 4. Спектры пропускания печенных образцов Er_2O_3 (а) и Yb_2O_3 (б)

Заключение

Показана возможность получения высокоплотных оптически прозрачных керамических образцов спеканием микропорошков оксидов Er_2O_3 и Yb_2O_3 при высоком давлении (7 ГПа). Изучено влияние мощности тока нагрева (температуры спекания) в интервале 0,6–1 кВт на плотность полученных образцов, их микроструктуру, фазовый состав и прозрачность в диапазоне длин волн 400–850 нм.

Установлена немонотонная зависимость плотности от мощности тока нагрева с максимальными значениями $9,2 \text{ г/см}^3$ (Er_2O_3) и $9,8 \text{ г/см}^3$ (Yb_2O_3) при $W = 0,8$ и $0,9$ кВт, соответственно. Показано, что при спекании происходит частичное полиморфное превращение кубической модификации оксида исходного порошка в моноклинную. Процесс спекания сопровождается ростом зерна, более интенсивным в образцах оксида эрбия.

Установлено, что характер разрушения печенных образцов оксидов с увеличением температуры спекания изменяется от интеркристаллитного до транскристаллитного. Установлено, что при спекании микропорошка Yb_2O_3 с размером частиц 7,5–15 мкм при низкой температуре ($W = 0,6$ кВт) формируется плотная микроструктура, близкая к нанокристаллической, с размером зерна 90–200 нм, что способствует более высокой прозрачности в ИК-диапазоне длин волн. Для образцов Er_2O_3 характерен прерывистый спектр пропускания, а для Yb_2O_3 – непрерывный. Максимальные значения пропускания печенных образцов составляют 29 % при длине волны 750 нм, 52 % при 849 нм для Er_2O_3 и 72 % при 830 нм для Yb_2O_3 .

Исследования проведены в рамках выполнения задания 2.8 Государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 гг. в Республике Беларусь.

Литература

1. Transparent Ceramics / L. B. Kong [et al.]. – Springer International Publishing Switzerland, 2015. – 734 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18956-7>

2. Materials development and potential applications of transparent ceramics / Z. Xiao [et al.] // *Materials Science & Engineering R.* – 2020. – Vol. 139. – P. 1–66. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100518>
3. Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics / R. Fedyk [et al.] // *Optical Materials.* – 2007. – Vol. 29. – P. 1252–1257. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.05.016>
4. Residual strain and effects of lattice compression in thermobaric-synthesized optical nanoceramics $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}$ / A. N. Kiryakov [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2023. – Vol. 43, iss. 4. – P. 1671–1682. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2022.11.043>
5. Submicro-grained $\text{Yb} : \text{Lu}_2\text{O}_3$ transparent ceramics with lasing quality / D. Yin [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2019. – Vol. 102 (5). – P. 2587–2592. <https://doi.org/10.1111/jace.16105>
6. Fabrication and characterization of Eu^{3+} -doped Lu_2O_3 scintillation ceramics / Y. L. Kopylov [et al.] // *Optical Materials.* – 2013. – Vol. 35 (4). – P. 812–816. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.04.020>
7. Fabrication and characterizations of erbium oxide based optical ceramics / S. Balabanov [et al.] // *Optical Materials.* – 2020. – Vol. 101. – Article 109732. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109732>
8. Fabrication and upconversion luminescence of novel transparent Er_2O_3 ceramics / L. Wang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2020. – Vol. 40 (4). – P. 1767–1772. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.048>
9. Pressure-Induced Cubic to Monoclinic Phase Transformation in Erbium Sesquioxide Er_2O_3 / Q. Guo [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46, N 15. – P. 6164–6169. <https://doi.org/10.1021/ic070154g>
10. Sahu, P. Ch. High Pressure Structural Studies on Rare-Earth Sesquioxides / P. Ch. Sahu, D. Lonappan, N. V. Ch. Shekar // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2012. – Vol. 377. – Article 012015. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/377/1/012015>
11. Pressure-Induced Phase Transitions in Sesquioxides / F. J. Manjón [et al.] // *Crystals.* – 2019. – Vol. 9. – Article 630. <https://doi.org/10.3390/cryst9120630>
12. Hoekstra, H. R. High-Pressure B-type Polymorphs of some Rare Earth Sesquioxides / H. R. Hoekstra, K. A. Gingerich // *Science.* – 1964. – Vol. 146, N 3648. – P. 1163–1164.
13. Hoekstra, H. R. Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides at High Pressure / H. R. Hoekstra // *Inorg. Chem.* – 1966. – Vol. 5 (5). – P. 754–757.
14. Мазуренко, А. М. Устройство для физико-химических исследований при высоких давлениях и температурах / А. М. Мазуренко // *Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений* : сб. ст. – М., 1978. – С. 144–147.
15. Urbanovich, V. S. Computerized System for the Sintering of Nanoceramics at High Pressures / V. S. Urbanovich, G. G. Shkatulo // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 2003. – Vol. 42, N 1/2. – P. 19–23. <https://doi.org/10.1023/A:102398631049>

References

1. Kong L. B., Huang Y., Que W., Zhang T., Li S., Zhili D., Tang D. *Transparent Ceramics.* Springer International Publishing Switzerland, 2015. 734 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18956-7>

2. Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L. B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D. Materials development and potential applications of transparent ceramics. *Materialovedenie i inzhenerija R: Otchety = Materials Science & Engineering R.*, 2020, vol. 139, pp. 1–66. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100518>
3. Fedyk R., Hreniak D., Łojkowski W., Strek W., Matysiak H., Grzanka E., Gierlotka S., Mazur P. Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics. *Opticheskie materialy = Optical materials*, 2007, vol. 29, pp. 1252–1257. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.05.016>
4. Kiryakov A. N., Zatsepin A. F., Dyachkova T. V., Tyutyunnik A. P. Residual strain and effects of lattice compression in thermobaric-synthesized optical nanoceramics MgAl₂O₄:Mn. *Zhurnal. Evropejskogo keramicheskogo obshhestva = Journal of the European Ceramic Society*, 2023, vol. 43, pp. 1671–1682. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.043>
5. Yin D., Ma J., Liu P., Yao B., Wang J., Dong Z., Kong L. B., Tang D. Submicron - grained Yb:Lu₂O₃ transparent ceramics with lasing quality. *Zhurnal Amerikan-skogo keramicheskogo obshhestva = Journal of the American Ceramic Society*, 2019, vol. 102 (5), pp. 2587–2592. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.16105>
6. Kopylov Y. L., Kravchenko V. B., Dulina N. A., Lopin A. V., Parkhomenko S. V., Tolmachev A. V., Yavetskiy R. P., Zelenskaya O. V. Fabrication and characterization of Eu³⁺-doped Lu₂O₃ scintillation ceramics. *Opticheskie materialy = Optical Materials*, 2013, vol. 35(4), pp. 812–816. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.04.020>
7. Balabanov S., Filofeev S., Ivanov M., Kaigorodov A., Krugovykh A., Kuznetsov D., Permin D., Popov P., Rostokina E. Fabrication and characterizations of erbium oxide based optical ceramics. *Opticheskie materialy = Optical Materials*, 2020, vol. 101. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109732>
8. Wang L., Lua B., Liua X., Shi Y., Li J., Liub Y. Fabrication and upconversion luminescence of novel transparent Er₂O₃ ceramics. *Zhurnal Evropejskogo keramicheskogo obshhestva = Journal of the European Ceramic Society*, 2020, vol. 40 (4), pp. 1767–1772. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.048>
9. Guo Q., Zhao Y., Jiang C., Mao W. L., Wang Z., Zhang J., and Wang Y. Pressure-Induced Cubic to Monoclinic Phase Transformation in Erbium Sesquioxide Er₂O₃. *Neorganicheskaja himija = Inorganic chemistry*, 2007, vol. 46, no. 15, pp. 6164–6169. <https://doi.org/10.1021/ic070154g>
10. Sahu P. Ch., Lonappan D. and Shekar N. V. Ch. High Pressure Structural Studies on Rare-Earth Sesquioxides. *Fizicheskij zhurnal: serija konferencij = Journal of Physics: Conference Series*, 2012, vol. 377, article 012015. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/377/1/012015>
11. Manjón F. J., Sans J. A., Ibáñez J., and Pereira A. L. J. Pressure-Induced Phase Transitions in Sesquioxides. *Kristally = Crystals*, 2019, vol. 9, article 630. <https://doi.org/10.3390/cryst9120630>
12. Hoekstra H. R., Gingerich K. A. High-Pressure B-type Polymorphs of some Rare Earth Sesquioxides. *Nauka = Science*, 1964, vol. 146, no. 3648 pp. 1163–1164 (in Russian).
13. Hoekstra H. R. Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides at High Pressure. *Neorganicheskaja himija = Inorganic chemistry*, 1966, vol. 5 (5), pp. 754–757 (in Russian).

14. Mazurenko, A. M. Device for physical and chemical studies at high pressures and temperatures. *Jeksperiment i tehnika vysokih gazovyh i tverdogazovyh davlenij: sbornik statey*. Moscow, 1978, pp. 144–147 (in Russian).
15. Urbanovich V. S., Shkatulo G. G. Computerized System for the Sintering of Nanoceramics at High Pressures. *Poroshkovaja metallurgija i metallokeramika = Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2003, vol. 42, no. 1/2, pp. 19–23. <https://doi.org/10.1023/A:102398631049>

Поступила 22.11.2023