

УДК 621.762.5–022.532

**А. А. Шульженко**, член-кор. НАН Украины; **В. Г. Гаргин**, **А. Н. Соколов**, **А. М. Куцай**,  
кандидаты технических наук; **В. Н. Ткач**, д-р техн. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

## **СВОЙСТВА ОКСИДНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ НАНОКЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ**

*Изучены свойства оптических оксидных нанокерамик из нанопорошков иттрий-алюминиевого граната, оксида алюминия, а также оксида цинка с добавкой 5 % (по массе) алюминия, полученных при высоких статических давлениях и температурах. Показано, что наиболее прозрачной в видимой области является керамика с добавкой 5% (по массе)  $Nd_2O_3$  и она может быть рекомендована для использования как оптическая керамика в видимом диапазоне длин волн.*

**Ключевые слова:** керамика, нанопорошок, оксиды, высокое давление, спекание, оптические свойства

### **Введение**

В настоящее время ведущими научными и техническими направлениями становятся работы в области материаловедения, направленные на создание материалов с уникальными свойствами на базе использования нанотехнологий. Одним из наиболее перспективных объектов исследования в этом плане является оптическая оксидная нанокерамика. Такая керамика может быть использована, например, при создании изделий, работающих при высоких температурах, в силу весьма малой ползучести при таких условиях, в качестве колб газоразрядных ламп с различным спектром свечения, оптических окон с широким интервалом прозрачности, в качестве оптических и люминесцирующих элементов, чувствительных элементов детекторов рентгеновского излучения, магнитооптических элементов, быстродействующих сцинтилляционных детекторов и особенно в качестве активных элементов мощных и сверхмощных твердотельных лазеров [1].

Установлено, что оптические свойства нанокерамик, являясь структурно-чувствительными, могут значительно отличаться от характеристик традиционных керамик с зерном микронного размера. При этом возможно их значительное улучшение, однако характер изменения свойств с размером зерна очень индивидуален и зависит как от физической природы исследуемого свойства, так и от физико-химических особенностей используемой керамики.

В связи с этим особую актуальность приобретают фундаментальные исследования по разработке методов получения оптической нанокерамики, обеспечивающих предотвращение интенсивного роста зерна при ее формировании при одновременном обеспечении практически беспористой структуры.

Для предотвращения роста зерна обычно используют два основных метода: 1) введение в исходный порошок (шихту) добавок-ингибиторов, локализующихся на границах зерен и препятствующих их рекристаллизации; 2) использование специальных методов и режимов уплотнения и спекания керамики, позволяющих значительно уменьшить продолжительность и/или температуру высокотемпературных стадий ее получения.

Как известно [2], спекание при высоком давлении позволяет консолидировать нанопорошки за счет возникающих сжимающих и сдвиговых деформаций, способствующих разрушению агломератов, взаимному перемещению частиц и уменьшению пористости

компактов. Этот метод является перспективным для изготовления высокоплотной керамики с одновременной возможностью управления ее структурой на наноуровне [3].

Очевидно, что наибольший положительный эффект будет достигнут только при использовании совокупности указанных приемов в технологической схеме получения нанокерамики (использование нанопорошков, изготовление из них высокоплотных компактов и проведение активированного спекания, ограничивающее процесс рекристаллизации).

Этот подход был реализован в настоящей работе при получения ряда оптических оксидных нанокерамик.

Цель данной работы – исследование свойств оптических оксидных нанокерамик, полученных при высоких статических давлениях и температурах (НРНТ).

#### Материалы и методики исследований

В качестве исходного материала для спекания керамики использовали нанопорошки иттрий-алюминиевого граната (YAG), оксида алюминия, а также оксида цинка с добавкой 5 % (по массе) алюминия.

В качестве добавок-ингибиторов применяли CeO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Нанокерамика формировалась в условиях высокого давления (~ 7,5 ГПа) и температуре (300-1000 °С) в течение 3 мин. в аппарате типа «тороид».

Спекание проводили с использованием прессовой установки ДО-043, развивающей усилие до 20 МН.

Специально разработанная схема снаряжения ячейки высокого давления (рис. 1) обеспечила сохранение химической чистоты нанокерамики [4].

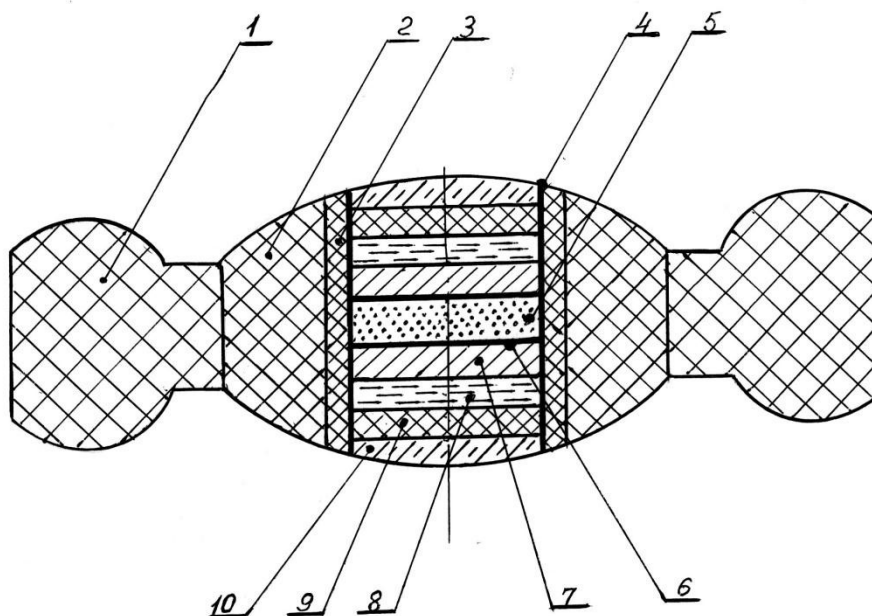


Рис. 1 Схема снаряжение ячейки высокого давления: 1 – кольцо, 2 – втулка, 3 – трубчатый нагреватель, 4 – экран из танталовой фольги, 5 – нанопорошок YAG, 6 – диск молибденовый, 7 – диск твердосплавный (ВК6) 8 – диск из гексагонального нитрида бора, 9 – диск графитовый, 10 – диск пирофиллитовый

Визуально оценку качества полученных образцов оксидной оптической керамики осуществляли с помощью стереомикроскопа NBHG ZTX-3E с возможностью цифровой

фиксации изображений исследуемых объектов с последующей их обработкой с помощью программно-аппаратного комплекса IMAGE ANALYSE (фирма Glory).

Изображение во вторичных электронах и элементный анализ керамики получены на растровом электронном микроскопе ZEISS EVO 50XVP фирмы «ZEISS», укомплектованного энергодисперсионным анализатором рентгеновских спектров INCA450 с детектором INCAPentaFETx3 с рабочей площадью Si(Li) детектора 30 мм<sup>2</sup> и системой HKL CHANNEL-5 для дифракции отраженных электронов фирмы «OXFORD» [5].

Измерение спектральных характеристик образцов нанокерамики выполнено с использованием комплекса ИК-Фурье спектроскопии Nicolet Instrument Corporation – Nexus (США). В него входит ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700 и сопряженный с ним ИК-микроскоп Nicolet Continuum. Измерение коэффициента отражения выполнялось с помощью ИК-микроскопа в зеркальной геометрии отраженного луча. В качестве калибровочного эталона использовалось алюминиевое зеркало. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) записывались в базовом Фурье спектрометре на приставке, оснащенной алмазным однолучевым НПВО кристаллом.

### Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 показаны электронно-микроскопические изображения используемых в экспериментах нанопорошков оксидов.

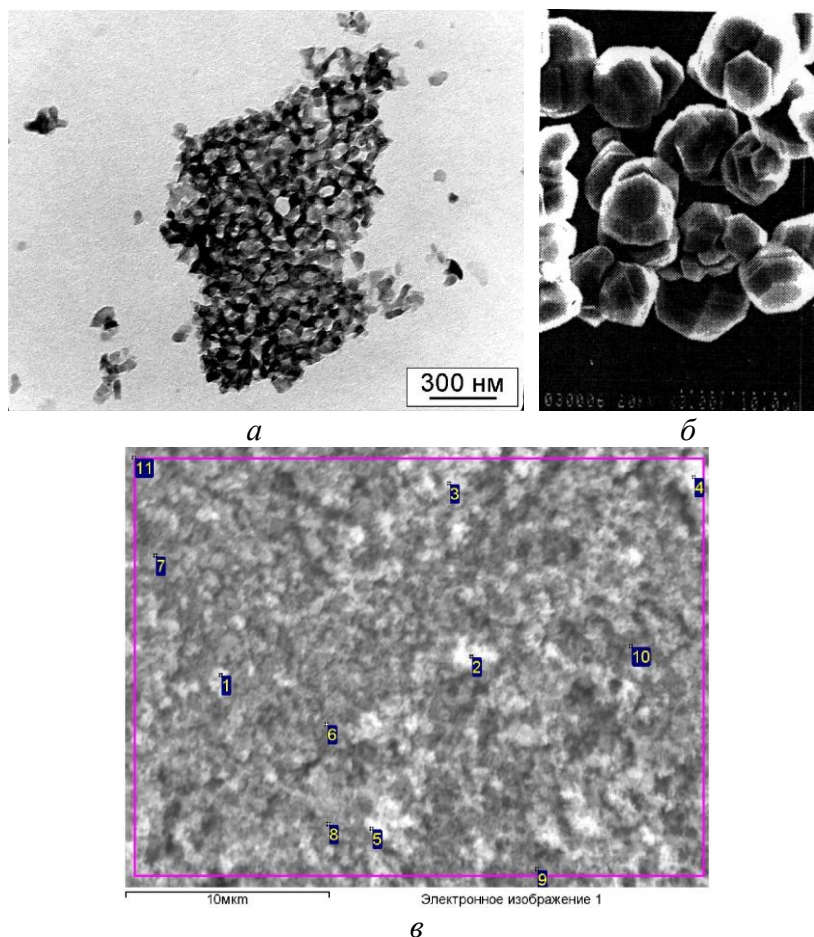


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение нанопорошков оксидов: а – YAG [4]; б –  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6]; в – ZnO с добавкой 3% (по массе) Al

Электронно-микроскопическими исследованиями исходного нанопорошка YAG установлено, что он представляет собой агрегаты размером порядка 1–5 мкм, а также отдельные частицы размером от 30 до 100 нм (рис. 2 а). Агрегаты частиц достаточно жесткие и имеют форму пластин. По-видимому, агрегаты повторяют форму тех первичных частиц, из которых, в результате синтеза были образованы частицы YAG. Отдельные частицы YAG (распавшиеся агрегаты) представляют собой монокристаллы в виде пластин неправильной формы.

Полученный по технологии химического факультета МГУ нанопорошок  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  состоит из нанокристаллов, имеющих характерную огранку (рис. 2 б).



Рис. 3. Керамика из нанопорошка YAG, полученная при 450 °С [4]

Выбор для спекания смеси нанопорошка ZnO с 3% (по массе) Al основывается на литературных данных [7], согласно которым алюминий играет роль активирующей добавки улучшающие эксплуатационные характеристики керамики из оксида цинка.

Как показали результаты исследований по НРНТ спеканию нанопорошка YAG, наилучшие оптические характеристики достигаются при спекании при 450 °С (рис. 3).

Исследования спектров пропускания образцов керамики показали, что наибольшие значения пропускания достигаются в диапазоне 350–700 нм.

Значение полного и спектрального пропускания образцов на соответствующих длинах волн представлены на рис. 4.

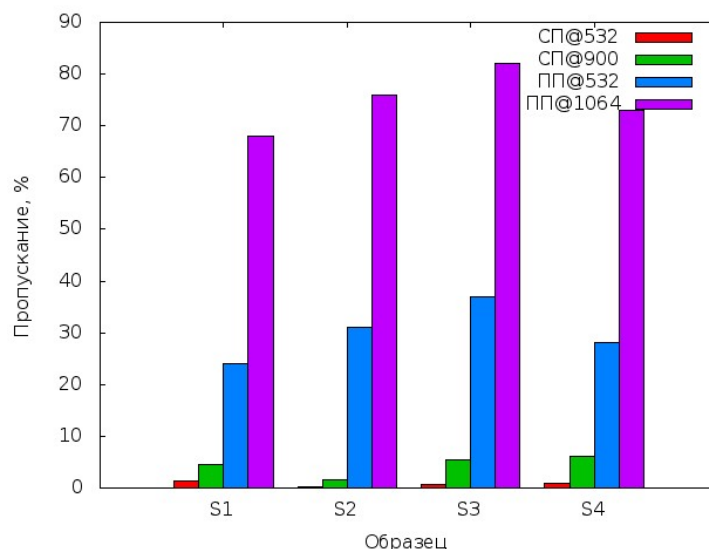


Рис. 4. Сравнение полного и спектрального пропускания образцов YAG на соответствующих длинах волн (ПП – полное пропускание, СП – спектральное пропускание)

Большая разница между полным и спектральным пропусканием образцов объясняется различными способами измерения [8]. В процессе измерения полного пропускания образец устанавливался на диоде для уменьшения потерь на рассеяние. В случае измерения

спектрального пропускания детектор устанавливался по образцу, то есть значительное количество излучение не регистрировалось.

Результаты исследования как линейно-оптических так и нелинейно-оптических свойств полученной керамики [4] позволяют сделать вывод о ее перспективности для применения в нелинейной оптике.

Степень прозрачности некоторых образцов оптической керамики из YAG с активирующими добавками иллюстрируется рис. 5.



Рис. 5. Степень прозрачности образцов оптической керамики из YAG с активирующими добавками: а – 3% (по массе)  $Nd_2O_3$ ; б – 5% (по массе)  $Nd_2O_3$ ; в – 2% (по массе)  $CeO$  (параметры спекания:  $p = 7,5$  ГПа;  $T = 500$  °С;  $\tau = 2,5$  хв.)

Как следует из рис. 5, наиболее прозрачной является керамика с добавкой 5% (по массе)  $Nd_2O_3$ , а керамика с добавкой 2% (по массе)  $CeO$  имеет тёмно-жёлтый цвет и не может быть рекомендована для использования в качестве оптической керамики в видимом диапазоне длин волн [9].

Результаты НРНТ спекания нанопорошка  $\delta-Al_2O_3$  в широком интервале температур показали, что наиболее прозрачными в видимой области являются образцы, полученные при 1000 °С (рис. 6).

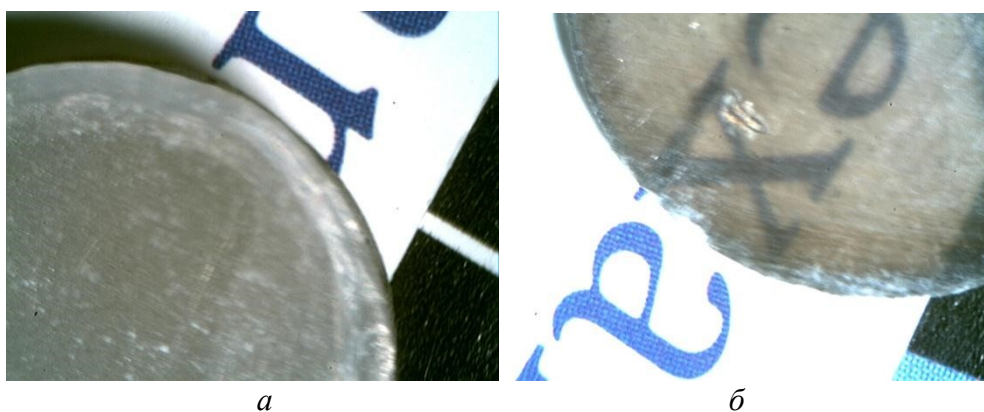


Рис. 6. Оценка степени прозрачности керамики, полученной из нанопорошков  $\delta-Al_2O_3$  при температуре 200 °С (а) и 1000 °С (б) (образцы не подвергались механической обработке) [10]

Рентгенографическими исследованиями было также установлено, что модификационных изменений в нанопорошке оксида алюминия при давлении 7,5 ГПа не происходит до 1000 °С, а выше наблюдается появление других фаз и имеет место кристаллографических преобразования  $\delta-Al_2O_3$  в  $\alpha-Al_2O_3$ .

На рис. 7 приведен спектр оптического поглощения образца нанокерамики из оксида алюминия, полученный при температуре 1000 °С.

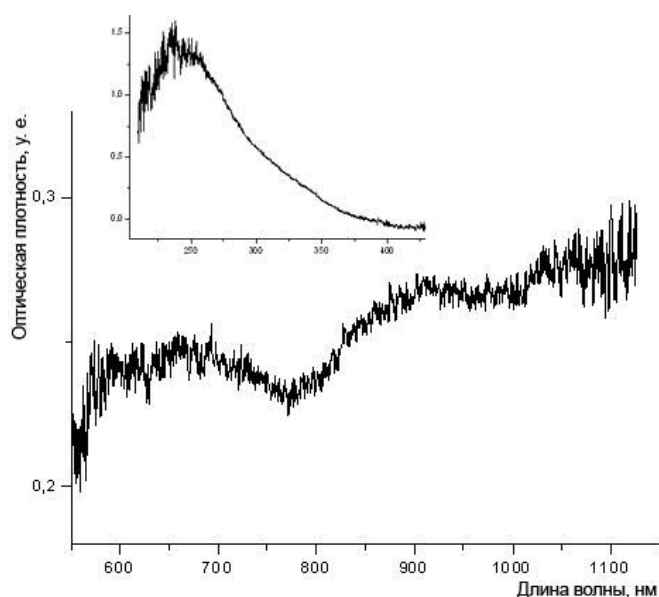


Рис. 7. Спектр оптического поглощения образца нанокерамики из оксида алюминия, полученный при температуре 1000 °С [11]

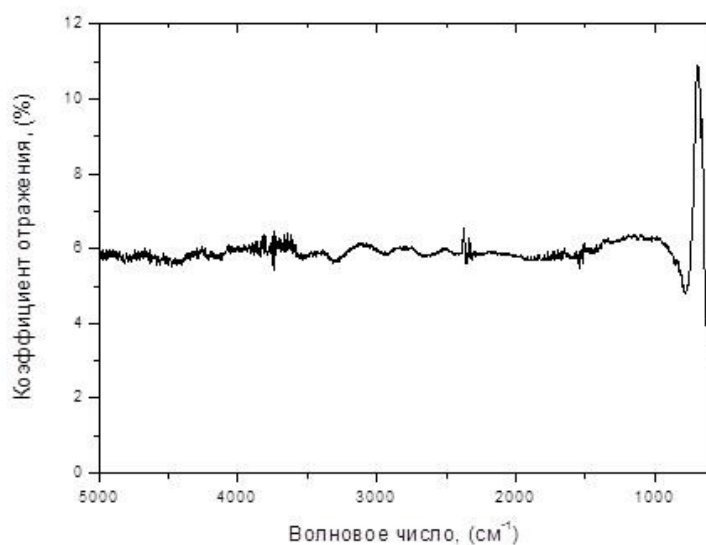


Рис. 8. Коэффициент Френелевского отражения керамики на основе ZnO

расчетным значениям этой величины согласно формул Френеля и значения типичного коэффициент преломления ZnO. Спектральные полосы поглощения в области 600–700 см<sup>-1</sup> по-видимому связаны с колебаниями Zn–O связи или даже возможно Al–O связи.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) исходного нанопорошка ZnO с добавкой 3% (по массе) Al и полученной из него керамики, записанные в диапазоне 5000–500 см<sup>-1</sup> (2,0–20,0 мкм), показаны на рис. 9.

В спектре поглощения образца оксида алюминия отчетливо наблюдается минимум поглощения при 773,5 нм и слабая особенность в области 340 нм.

Анализ спектров комбинационного рассеяния света образцов оксидных нанокерамик показал, что в случае образца Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в спектре КРС зарегистрирована только одна слабая полоса с максимумом ~97 нм.

Таким образом, полученная керамика пропускает свет в видимой области спектра (от 400 до 800 нм). Установлено также, что при измерении спектров поглощения существенным является толщина образца.

Керамика, полученная в результате НРТ спекания нанопорошка ZnO с добавкой 3% (по массе) Al, оказалась непрозрачной.

На рис. 8 показан характерный спектр Френелевского отражения керамики, полученной НРТ спеканием нанопорошка ZnO с добавкой 3% (по массе) Al, записанный в области ближнего и среднего ИК диапазона 5000–600 см<sup>-1</sup> (2,0–16,6 мкм).

Типичное значение для отражения от границы раздела ZnO–воздух около 6,0 % характерно как для кристаллов ZnO так и соизмеримо с

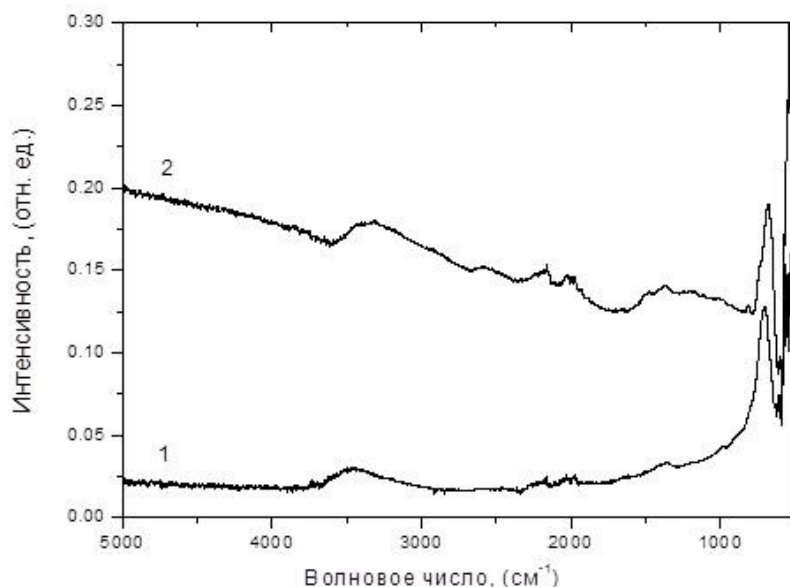


Рис. 9. ИР-спектральные характеристики: 1 – исходный порошок, 2 – керамика

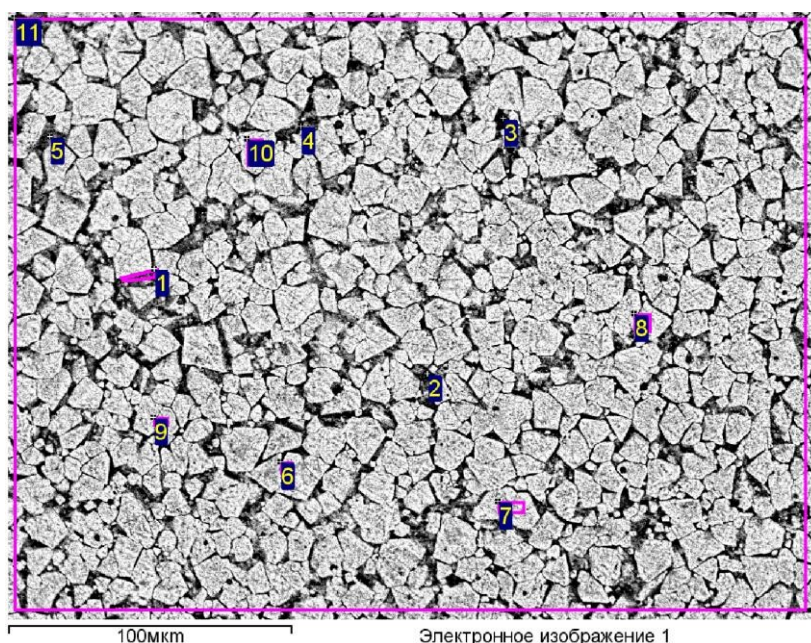


Рис. 10. Изображение во вторичных электронах зеренной структуры керамики, спеченной в НРНТ условиях смеси нанопорошка ZnO и 3% (по массе) Al

Относительная идентичность спектров по характеру полос поглощения указывает на стабильность исходной структуры материала после НРНТ обработки. Увеличение интенсивности ИР-сигнала, по-видимому, связано с увеличением размеров зерен полученного материала, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (рис. 2 в и 10).

Как и в спектрах зеркального отражения полосы в области  $700\text{--}500\text{ см}^{-1}$  также по-видимому связаны с колебаниями Zn–O связи или Al–O связи.

Анализируя ИР-спектры на присутствие воды в различных ее состояниях, можно выделить следующее. Полоса поглощения около  $1400\text{ см}^{-1}$ , соответствует деформационным колебаниям гидроксильных групп OH. Частоты в области  $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям этих OH-групп. Появление таких полос вызвано наличием в образцах адсорбированной и капиллярной воды.

Причиной непрозрачности полученной керамики является присутствие в исходной смеси примеси углерода, равномерно распределенной

по объему шихты, которая в процессе НРНТ спекания сегрегируется по границам зерен (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Элементный анализ исходной смеси нанопорошка ZnO с добавкой 3% (по массе) Al

Спектр	В стат.	C	O	Al	Zn	Итого
1	Да	3.30	23.83	2.65	70.22	100.00
2	Да	3.21	23.55	2.98	70.26	100.00
3	Да	3.41	23.44	2.87	70.28	100.00
4	Да	4.48	24.83	2.82	67.86	100.00
5	Да	2.39	21.07	3.23	73.31	100.00
6	Да		18.31	2.95	78.74	100.00
7	Да	3.28	22.28	3.31	71.12	100.00
8	Да	2.97	20.23	3.18	73.62	100.00
9	Да	3.71	21.38	3.84	71.07	100.00
10	Да	2.39	18.38	2.87	76.35	100.00
11	Да	2.90	21.09	3.23	72.78	100.00

Все результаты в весовых %

Таблица 2. Элементный анализ керамики из нанопорошка ZnO с добавкой 3% (по массе) Al, полученной HPHT методом

Спектр	В стат.	C	O	Al	S	Zn	Mo	Итого
1	Да	7.01	26.32	13.56	0.00	47.13	5.98	100.00
2	Да	3.58	31.30	21.85	0.59	42.68		100.00
3	Да	3.53	31.14	21.23	0.86	43.24		100.00
4	Да	6.64	26.78	17.35	5.98	43.25		100.00
5	Да	5.06	27.57	14.70	4.42	48.25		100.00
6	Да	3.42	21.08	4.65		70.86		100.00
7	Да	3.13	20.56	3.78		72.53		100.00
8	Да	3.17	20.67	3.01		73.15		100.00
9	Да	2.41	20.54	2.18		74.87		100.00
10	Да	3.07	20.30	2.36		74.27		100.00
11	Да	3.63	21.90	6.26	0.67	67.54		100.00

Все результаты в весовых %



Спектры, приведенные в табл. 1 и 2, получены в точках, указанных соответственно на рис. 2 в и 9.

Как видно из табл. 2, содержание углерода в точках 1, 4 и 5, соответствующих границам зерен, существенно выше.

Второй причиной потери прозрачности может быть рекристаллизация зерен в процессе спекания, размер которых в конечном итоге многократно возрастает (рис. 2 в и рис. 9).

Следовательно, предварительная очистка исходной шихты от примеси углерода, а также выбор технологической схемы спекания, препятствующей рекристаллизации зерен, в совокупности могут обеспечить получение керамики, прозрачной в видимой области.

Таким образом, из анализа свойств ряда оптических оксидных нанокерамик, полученных при высоких статических давлениях и температурах, следует, что наиболее прозрачной в видимой области является керамика с добавкой 5% (по массе)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и она может быть рекомендована для использования как оптическая керамика в видимом диапазоне длин волн.

Авторы выражают благодарность сотруднику института физики твердого тела Латвийского университета, профессору Ларисе Григорьевой за предоставленные для исследований порошки оксида цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Украины (проект № 95/14-Н).

*Вивчено властивості оптичних оксидних нанокерамік з нанопорошків ітрій-алюмінієвого граната, оксиду алюмінію, а також оксиду цинку з добавкою 5% (по масі) алюмінію, отриманих при високих статичних тисках і температурах. Показано, що найбільш прозорою у видимій області є керамика з добавкою 5% (по масі)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  і вона може бути рекомендована для використання як оптична керамика у видимому діапазоні довжин хвиль.*

**Ключові слова:** *кераміка, нанопорошок, оксиди, високий тиск, спікання, оптичні властивості*

*Properties optical oxidic nano ceramics from nanopowders yttrium - aluminum pomegranate, aluminum oxide, and also zinc oxide with an additive of 5% (on weight) the aluminum, received are studied with high static pressures and temperatures.. It is shown that the most transparent in the visible region is a ceramic supplemented with 5% (by weight)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , and it can be recommended for use as a ceramics in the visible optical range of wavelengths.*

**Key words:** *ceramic, nanopowder, oxides, high pressure sintering, the optical propertiess*

### Литература

1. Багаев С. Н., Каминский А. А., Копылов Ю. Л., Кравченко В. Б. Оксидная лазерная нанокерамика: технология и перспективы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://85.142.23.144/packages/mifi/82AC9389-D035-43A7-93D3-DC0084004D75/1.0.0.0/1.pdf>.
2. Получение прозрачной наноструктурированной керамики  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  / Е, А, Вовк, Т, Г, Дейнека, А, Г, Дорошенко и др, // Сверхтвердые материалы, – 2009, – № 4, – С, 55–63,
3. Почему диоксидциркониевая керамика может быть прозрачной? / Т, Е, Константинова, А, Д, Шевченко, А, А, Шульженко и др, // Тезисы докладов 10-й Международной конференции «Высокие давления-2008, Фундаментальные и прикладные вопросы» 16–20 сентября 2008 г, Судак, Крым. – Донецк, 2008. – С. 122.

4. Оксидная оптическая нанокерамика, полученная в условиях высокого давления и температуры / А. А. Шульженко, А. С. Попов, В. Я. Гайворонский и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 16. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2013. – С. 357–367.
5. Центр колективного користування науковими приладами (ЦККП) «Скануюча електронна мікроскопія і мікроаналіз (СЕММА)» [Электронный ресурс].– Режим доступа: <http://www.ism.kiev.ua/site/tools/russ/center2.html>.
6. Новая наукоемкая технология мелкокристаллических материалов. Рекламный проспект. – М.: Хим. факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2000. – 8 с.
7. Патент № 232875 Россия МПК G01T1/20, C04B35/453. Способ получения прозрачной керамики и сцинтиллятор на основе этой керамики // П. А. Родный, Е. И. Горохова, В. А. Демиденко и др. – Оpubл. 10.07.08, Бюл. № 19.
8. The effect of sintering temperature on linear and nonlinear optical properties of YAG nanoceramics / V.Ya. Gayvoronsky, A.S. Popov, M.S. Brodyn, A.V. Uklein, V.V. Multian, O.O. Shul'zhenko // Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications, Edition: Springer Proceedings in Physics, Vol. 156, Chapter: 13, Publisher: Springer, Editors: O.Fesenko, L.Yatsenko [Series: Springer Proceedings in Physics, Vol. 156 Fesenko, Olena, Yatsenko, Leonid (Eds.)2014, I, 460 p.].
9. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Соколов А. Н., Александрова Л. И. Оксидная оптическая нанокерамика, полученная в условиях высокого давления и температуры // Материаловедение тугоплавких соединений: IV-я международная Самсоновская конференция, г. Киев, Украина, 21 – 23 мая 2014 г. – К.: ИПМ НАН Украины, 2014. – С. 144.
10. Шульженко А. А., Шевченко А. Д., Уваров В. Н. и др. Оптическая оксидная нанокерамика, полученная в условиях высокого давления и температуры // Современные проблемы математики, механики и информатики. Сборник статей / Под ред. Н. Н. Кизиловой, Г. Н. Жолткевича. – Харьков: Вид-во ФОП Вировець А. П. Видавнича група «Апостроф», 2011. – С. 218–224.
11. Шульженко А. А., Шевченко А. Д., Соколов А. Н. и др. Особенности оптических свойств оксидных нанокерамик  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ , полученных в условиях высокого давления // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 14. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – С. 409–413.

*Поступила 11.06.14*