

МЕХАНОСИНТЕЗ ТА ІСКРОПЛАЗМОВЕ СПІКАННЯ КЕРАМІКИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ ПЕРОВСКІТУ LaLuO_3

Юрченко Ю. В., Корнієнко О. А., Замула М. В., Колесніченко В. Г., Самелюк А. В., Биков О. І., Томіла Т. В., Рагуля А. В.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, yvy4all@gmail.com

Розробка порошкових нанотехнологій створення прозорої функціональної кераміки є одним з перспективних напрямків сучасного матеріалознавства. Матеріали на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскіту LaLuO_3 є перспективними як лазерні, сцинтиляційні середовища, що обумовлено їх високою оптичною прозорістю у широкому діапазоні довжин хвиль, радіаційною стійкістю, високою теплопровідністю, а також значними термомеханічними властивостями, хімічною стійкістю та термічною стабільністю. Кераміка має високу технологічність виготовлення, широкі можливості варіювання хімічного складу і з неї можуть бути отримані функціональні елементи різної конфігурації [1-6].

Спікання в умовах пропускання імпульсного електричного струму здійснювали на установці FAST/SPS (FCT-HP D 25/1, "FCT Systeme GmbH", Німеччина) з максимальним зусиллям пресування 250 кН. У вказаній машині спікання вимірювання температури здійснюється пірометром в аксіальному напрямку через заглиблення у пуансоні. У роботі використано графітові прес-форми (МПП-7, Україна) із внутрішнім діаметром 20 мм, зовнішнім – 40 мм. Після спікання проводили відпал зразків на повітрі при температурах 1100–1450 °С з різним часом витримки.

Спечені зразки піддавали механічній обробці (піщано-струменевому очищенню поверхні). Щільність зразків вимірювали методом Архімеда.

З метою підготовки зразків для вимірювання твердості та прозорості здійснювали їх двостороннє плоско-паралельне полірування на шліфувально-полірувальному станку "Buehler GmbH", Німеччина). Для обробки використовували карбід-кремнієвий шліфувальний папір зернистістю від 320 до 1200, після чого зразки полірували алмазними пастами до 1 мкм.

Визначення фазового складу отриманих зразків проводили методом порошкової рентгенографії (рентгенофазового аналізу) на пристрої ДРОН-3 з випромінюванням мідного аноду (CuK_α).

Для синтезу наноматеріалів обрано методику механосинтезу. Змішування порошків проводили в середовищі етилового спирту протягом 20 годин при швидкості обертання барабану 300 об/хв, після якого проводили термообробку отриманої суміші при 400 °С протягом 100 годин.

Встановлено, що методом іскро-плазмового спікання можна отримувати щільний матеріал (густина >99% від теоретичної) при температурах термообробки 1450–1500 °С та тиску пресування 35–50 МПа. За присутності гідрооксиду лантану у вихідному порошку спочатку відбувається його розклад, про що свідчить погіршення вакууму в робочій камері підчас протікання реакції. Остаточне формування перовскітної фази відбувається в процесі спікання.

Проведена серія відпалів на повітрі спечених зразків продемонструвала їх освітлення за перших 2–4 години витримки. Кращим з точки зору прозорості видається відпал при температурі 1100 °С протягом 14 год. При більш високих температурах відпалу спостерігаємо інтенсивне виділення вторинної фази та зростання пористості.

За допомогою мікроструктурних досліджень та рентгенофазового аналізу встановлено, що у отриманий спіканням керамічний зразок є досить однорідним. Однак після відпалу у матеріалі наявні дві фази: матрицю складає упорядкована анізотропна фаза зі структурою типу перовскіту LaLuO_3 у якій присутні включення ізотропної фази з кубічною структурою С-типу Ln_2O_3 .

Отриманий керамічний зразок характеризується щільністю 99,7%. Незважаючи на високу відносну щільність, досягнуту для експериментальних зразків, вони залишаються напівпрозорими в інфрачервоному діапазоні навіть після відпалу за оптимальної температури. Прозорість складає 30–37% у діапазоні довжин хвиль 5–8,5 мкм, але вона швидко спадає за межами діапазону. Також присутня різко виділена смуга поглинання в інтервалі 6,5–7,5 мкм. Причиною низької прозорості може бути ряд причин: змінне заломлення в анізотропних середовищах, широкий за розміром розподіл зерен в отриманій кераміці та наявність другої фази ($C-Ln_2O_3$) в отриманих зразках. Отже, необхідно продовжити роботу з оптимізації режимів спікання та відпалу з метою формування гомогенної зеренної структури.

Робота виконана за підтримки проекту НАТО “Laser Ceramics for Detector of Harmful Substances” G 5769

1. Ramírez A. C., Charry Pastrana F. E., J. R. Rojas, D. A. Landinez Tellez, F. Fajardo Synthesis, structural and morphological characterization of the perovskite $LaYbO_3$ // Journal of Physics: Conference Series – 2016- Vol. 687- P. 1-4.

2. Siai A., Ajili L., Horchani-Naifer K. Tm^{3+} Modifying Er^{3+} Red Emission and Dielectric Properties of Tm^{3+} - Doped $LaErO_3$ Perovskite // J. Electron. Mater. – 2020 –Vol. 49 – P. 3096–3105.

3. Soares J. C., Kisla P.F., Siqueira, R. L. Dias M. A. Synthesis of $SmLuO_3$ and $EuLuO_3$ interlanthanides from hydrothermally-derived nanostructured precursors // Arabian Journal of Chemistry – 2019 – Vol. 12, Iss. 8,– P. 4035-4043.

4. Navas D.; Fuentes S.; Castro-Alvarez A.; Chavez-Angel E. Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. Gels – 2021 – Vol. 7 – P. 275.

5. Chen Z., Li C., Zhumekenov A. A., Zheng X., Yang, C., Yang H. Solution-Processed Visible-Blind Ultraviolet Photodetectors with Nanosecond Response Time and High Detectivity. // Adv. Opt. Mater.– 2019 – Vol. 7 – P. 1900506.

6. Wang Y., Li X., Song, J., Xiao L., Zeng H., Sun H. All-Inorganic Colloidal Perovskite Quantum Dots: A New Class of Lasing Materials with Favorable Characteristics. // Adv. Mater. – 2015 – Vol. 27 – P. 7101–7108.

7. Liu Y., Li N., Sun R., Zheng W., Liu T., Li H., et al. Stable Metal-Halide Perovskites for Luminescent Solar Concentrators of Real-Device Integration // Nano Energy – 2021 - Vol. 85, P. 105960.

8. Sun L., Li W., Zhu W., Chen Z. Single-crystal Perovskite Detectors: Development and Perspectives // J. Mater. Chem. C. – 2020 – Vol. 8, P. 11664–11674.

9. Wei H., Huang J. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection // Nature Communications – 2019 – Vol. 10. – P. 1-12.

10. Gan R., Nishida Y., Haneda M. Effect of B Site Substitution on the Catalytic Activity of La-Based Perovskite for Oxidative Coupling of Methane // Physical status solidi – 2022