

УДК 546.663:666.3-492.2:54.057:537.621.5

СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ТЕРБИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. Р. Н. Максимов^{1, 2, *}, В. В. Платонов¹,
В. В. Осипов¹, Г. Р. Карагедов³, А. С. Юровских², А. В. Спирина¹, В. А. Шитов¹

¹Институт электрофизики УрО Российской академии наук,
ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

³Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: romanmaksimov@e1.ru

**e-mail: r.n.maksimov@urfu.ru

Поступила в редакцию 08.08.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 15.12.2022 г.

Сообщается о синтезе наноразмерных частиц полупрозрачного оксида тербия (Tb_2O_3) методом лазерной абляции твердой мишени в потоке двухкомпонентной сварочной смеси 95% Ag + 5% H_2 с использованием волоконного иттербиевого лазера со средней мощностью 300 Вт. Исследованы морфологические и структурные особенности полученного нанопорошка, его термическое поведение и магнитные свойства, а также динамика уплотнения в процессе нагрева до 1450°C в вакууме. Синтезированные частицы имели форму, близкую к сферической, средний размер 13 нм и моноклинную кристаллическую структуру, необратимое преобразование которой в кубическую структуру с симметрией $Ia\bar{3}$ достигалось посредством обжига в аргоне или вакууме при температурах около 750 и 1050°C соответственно. С использованием измеренной температурной зависимости удельной намагниченности установлены значения парамагнитной температуры Кюри ($\theta_p = -11.8$ К), постоянной Кюри ($C = 11.74$ К эме/(моль Э)) и эффективного магнитного момента ($\mu_{eff} = 9.69 \mu_B/Tb$), указывающие на преобладание антиферромагнитного обменного взаимодействия между ионами тербия и на предельно низкое содержание ионов Tb^{4+} в нанопорошке. Показана возможность изготовления прозрачной керамики Tb_2O_3 с помощью консолидации предспеченных наночастиц методом горячего изостатического прессования в течение 2 ч при температуре 1450°C и давлении 200 МПа.

Ключевые слова: лазерный синтез, горячее изостатическое прессование, полиморфное превращение, магнитный момент, прозрачная керамика

DOI: 10.31857/S0002337X23020112, **EDN:** YDRFJY

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы материалы на основе полупрозрачного оксида тербия (Tb_2O_3), обладающие высокой постоянной Верде (до 154 рад/(Тл м) на длине волны 1064 нм), привлекли значительный интерес как перспективные магнитоактивные среды для изоляторов Фарадея, используемых в мощных лазерных источниках ближнего ИК-диапазона [1–3]. Интенсивность исследований и разработок в этом направлении резко возросла после того, как в 2015 г. впервые был получен монокристалл кубического Tb_2O_3 объемом несколько mm^3 флюсовым методом в контролируемой атмосфере [4]. Вскоре после этого было показано,

что керамические материалы из полупрозрачного оксида тербия обладают важными преимуществами по сравнению с монокристаллическими аналогами, включая большие размеры и улучшенное оптическое качество [5, 6].

Основная трудность при изготовлении высокопрозрачной Tb_2O_3 -керамики заключается в достижении беспористой микроструктуры спекаемого материала при температурах ниже точки обратимого фазового перехода оксида тербия из кубической в моноклинную структуру (~1550°C) [7–9]. Для стабилизации кубической фазы могут быть использованы изовалентные добавки Y_2O_3 или Lu_2O_3 [5, 6, 10–12], образующие с Tb_2O_3 твер-

дые растворы замещения. В данном случае частичное замещение тербия на иттрий или лютеций с отличающимися ионными радиусами и молярными массами приводит к нежелательному разупорядочению кристаллической решетки и, как следствие, к снижению теплопроводности материала и его постоянной Верде. Также для повышения оптического качества иногда применяются гетеровалентные добавки (например, ZrO_2 [6]), которые тормозят интенсивный рост зерен керамики в определенном интервале температур благодаря формированию твердого раствора в приграничной области, тем самым позволяя предотвратить захват пор кристаллитами. Однако подобные добавки способны образовывать точечные дефекты в решетке оксидов, вызывающие поглощение лазерного излучения в области 1 мкм [13, 14].

По этим причинам передовые разработки методов синтеза высокопрозрачной оксидной керамики для лазерных приложений основываются на отказе от введения каких-либо спекающих добавок в процессе их изготовления [15–17]. Это становится возможным благодаря использованию ультрадисперсных порошков, способных спекаться до практически нулевой пористости при относительно низких температурах. В последние годы были довольно подробно изучены характеристики и особенности получения порошков оксида тербия с помощью методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и термического разложения различных прекурсоров [9, 18–20]. Однако полученные порошки состояли из довольно крупных агрегатов с губкообразной пористой морфологией, что предопределило их невысокую активность к спеканию при отсутствии добавок.

Альтернативным способом получения наночастиц оксидов является лазерный метод, который заключается в испарении твердой мишени излучением мощного лазера с последующей конденсацией паров в потоке несущего газа. Процессы синтеза слабоагломерированных нанопорошков на основе ZrO_2 и Y_2O_3 с размерами частиц 10–20 нм с помощью CO_2 - и волоконного иттербиевого лазеров исследованы в работах [21, 22]. Следует отметить, что свойства получаемых наночастиц во многом зависят от давления и состава буферного газа, что можно использовать для изменения степени окисления ионов металла в процессе синтеза некоторых оксидов. В случае с оксидом тербия это особенно интересно, поскольку присутствие четырехвалентных ионов Тб даже в малой концентрации оказывает негативное влияние на магнитооптические характеристики керамики [6, 23].

Целью данной работы является исследование свойств наноразмерных частиц Tb_2O_3 , синтезированных методом лазерной абляции в восстановительной среде, и оценка возможности их консолидации в прозрачный керамический материал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок Tb_2O_3 синтезировали методом лазерной абляции твердой мишени в потоке двухкомпонентной сварочной смеси 95% Ag + 5% H_2 , выполняющей функцию восстановительной среды, с использованием экспериментальной установки на основе волоконного иттербиевого лазера ЛС-07Н ($\lambda = 1070$ нм, ООО НТО “ИРЭ-Полус”, Россия), подробное описание которой представлено в работе [22]. Основные параметры лазерного излучения в процессе получения наночастиц были следующими: средняя мощность $P_{avg} = 300$ Вт, длительность импульсов $\tau = 120$ мкс, частота следования импульсов $\nu = 4.17$ кГц, диаметр пятна на поверхности мишени $d_s = 430$ мкм, линейная скорость перемещения лазерного пучка $v_l = 67$ см/с, объемный расход сварочной смеси $Q_V = 4–5$ м³/ч. Изготовление мишени осуществлялось посредством одноосного прессования порошка оксида тербия (торговое наименование Tb_4O_7 , ООО “Ланхит”, Россия) под давлением 20 МПа в цилиндрическую заготовку диаметром 65 и толщиной 25 мм с ее последующим обжигом при температуре 1250°C в течение 5 ч.

Морфология синтезированного нанопорошка оксида тербия исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100 (JEOL Ltd., Япония). По полученным фотографиям проводились измерение эквивалентного диаметра не менее 800 частиц и построение их распределения по размерам. Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$ нанопорошка измерялась методом БЭТ с использованием газоадсорбционного анализатора TriStar 3000 (Micromeritics, США). С целью установления процессов, протекающих при термообработке наночастиц в различной среде, проводились термический и высокотемпературный рентгенофазовый анализы с помощью дериватографа Diamond TG-DTA (PerkinElmer, США) и дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS, Германия), оснащенного печью Anton Paar НТК 2000N. Спектр инфракрасного поглощения пробы нанопорошка измерялся в диапазоне волновых чисел 450–4000 см⁻¹ с использованием ИК-Фурье-спектрометра Spectrum One (PerkinElmer, США).

Магнитные характеристики наночастиц исследовались в диапазоне температур 2–300 К при напряженности магнитного поля 500 Э с помощью установки MPMS-XL-7 EC (Quantum Design, США) с первичным преобразователем на основе сверхпроводящего квантового интерферометра. Регистрация кривых усадки нанопорошка, предельно спрессованного под давлением 50 МПа, производилась при нагреве компакта до 1450°C со скоростью 3°C/мин при остаточном давлении 0.4 Па в горизонтальном dilatометре

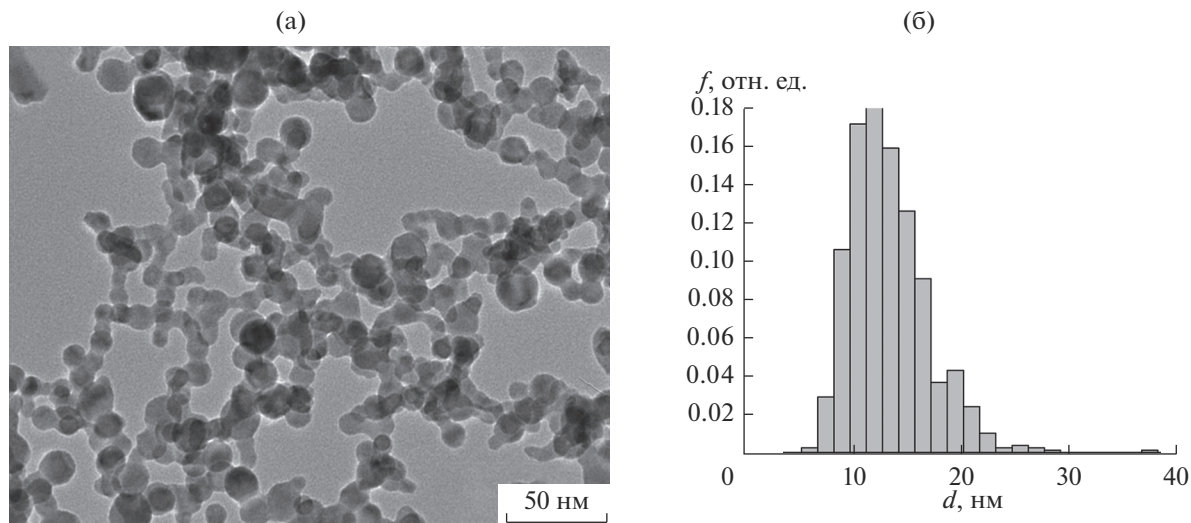


Рис. 1. Микрофотография наночастиц оксида тербия (а), синтезированных методом лазерной абляции в восстановительной среде, и гистограмма их распределения по размерам (б).

DIL 402 C (NETZSCH, Германия) с оснасткой из оксида алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлено характерное ПЭМ-изображение наночастиц оксида тербия, синтезированных методом лазерной абляции в восстановительной среде. Видно, что частицы имеют почти сферическую форму и собраны в слабосвязанные агрегаты. Их распределение по размерам является логнормальным (рис. 1б), а средний арифметический размер равен 12.8 нм. Удельная площадь поверхности нанопорошка составляла 51.2 м²/г, что соответствует среднему диаметру 13.7 нм, рассчитанному по формуле $d_{БЭТ} = 6/(\rho S_{БЭТ})$, где ρ – плотность оксида тербия. Слабая степень агломерации, сферическая форма и малые размеры частиц являются подходящими свойствами для равномерной укладки и уплотнения порошкового компакта до заданной плотности при температурах, не превышающих точку фазового перехода Tb₂O₃.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, исходная мишень содержала две кристаллические фазы оксида тербия:

1) Tb₁₁O₂₀ (TbO_{1.82}) с триклинной решеткой типа $P\bar{1}$ ($a = 6.508 \text{ \AA}$, $b = 9.83 \text{ \AA}$, $c = 6.483 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.019^\circ$, $\beta = 99.966^\circ$, $\gamma = 95.881^\circ$, ICSD PDF № 03-065-4511) в количестве 86 мас. %;

2) TbO_{1.81} с кубической решеткой типа $Fm\bar{3}m$ ($a = 5.297 \text{ \AA}$, ICSD PDF № 01-075-0275) в количестве 14 мас. %.

Поскольку триклинная решетка образуется только у высших оксидов тербия (TbO_{1.72–1.82})

[24], можно заключить, что химический состав исходной мишени был близок к TbO_{1.82}.

На рис. 2 показана эволюция фазового состава наночастиц оксида тербия в процессе их нагрева до 1150°C в вакууме. Дифрактограмма, полученная при комнатной температуре, состоит из линий слабой интенсивности, что обусловлено малым размером областей когерентного рассеяния, и может быть однозначно интерпретирована в рамках известной моноклинной *B*-модификации Tb₂O₃ с пр. гр. $C2/m$ (ICSD PDF № 01-074-2131). С использованием полнопрофильного описания дифрактограммы по методу Ритвельда и ПО Bruker TOPAS v5 были установлены параметры решетки: $a = 14.068 \text{ \AA}$, $b = 3.547 \text{ \AA}$, $c = 8.723 \text{ \AA}$, $\beta = 100.2^\circ$. В области 850°C помимо характерных линий моноклинной фазы начинают отчетливо проявляться дополнительные пики при $2\theta = 28.3^\circ$, 32.8° , 34.9° и 37.1° , соответствующие плоскостям (2 2 2), (0 0 4), (4 1 1) и (4 0 2) кубической *C*-модификации Tb₂O₃ с пр. гр. $Ia\bar{3}$. В диапазоне температур 850–1000°C в образце сосуществуют две фазы, а полное преобразование моноклинной структуры в кубическую реализуется при 1050°C. При дальнейшем охлаждении пробы до комнатной температуры на рентгенограмме наблюдалось только монотонное изменение периода кубической решетки вследствие термического сжатия.

Кристаллизация частиц оксида тербия в моноклинной фазе в процессе газофазного синтеза может объясняться эффектом Гиббса–Томсона [25]. Согласно формуле Лапласа, величина дополнительного давления Δp под искривленной поверхностью сферической капли с радиусом r связана с коэффициентом поверхностного натяжения γ :

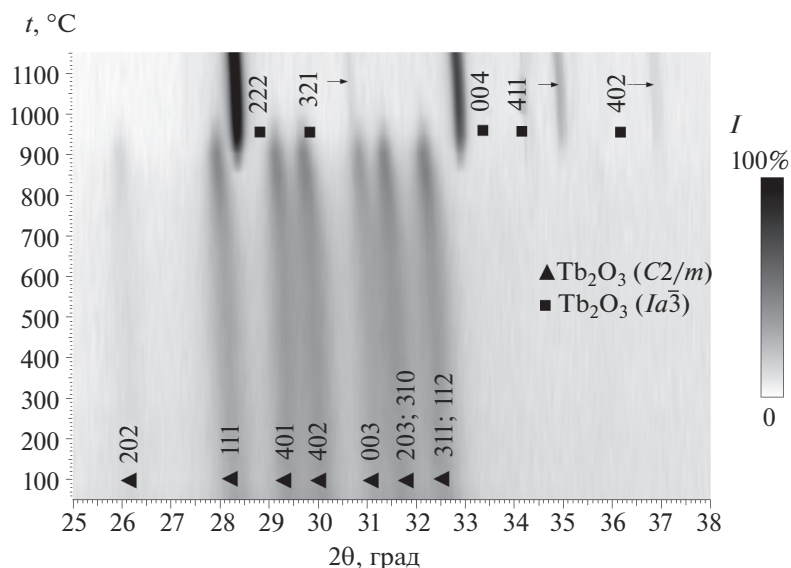


Рис. 2. Терморентгенограмма нанопорошка Tb_2O_3 , иллюстрирующая эволюцию фазового состава в процессе нагрева от 50 до 1150°C в вакууме.

$\Delta p = 2\gamma/r$. Если принять $r = 6.4$ нм и $\gamma = 0.79$ Н/м при 1000°C [26], тогда $\Delta p = 0.25$ ГПа, что совпадает по порядку с экспериментальными данными [27] и является вполне достаточным давлением, чтобы вызвать превращение в моноклинную фазу при получении частиц методом лазерной абляции.

Спектр инфракрасного поглощения нанопорошка Tb_2O_3 (рис. 3) можно разделить на две области, содержащие “примесные” центры поглощения и линии, непосредственно связанные с атомами решетки. Первая область содержит интенсивные полосы при 1630 и 3445 cm^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям группы $\delta(OH)$ и симмет-

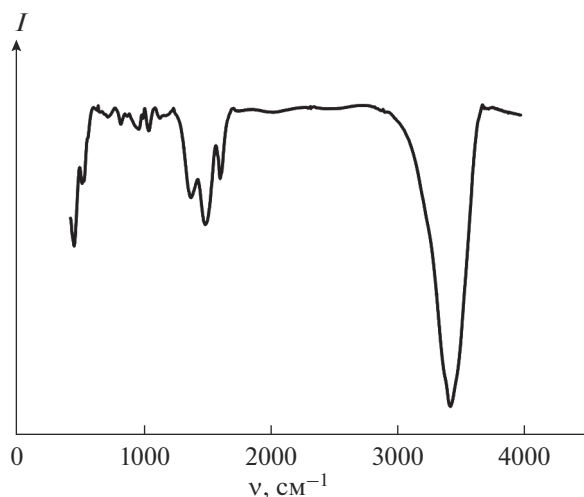


Рис. 3. ИК-спектр поглощения синтезированных наночастиц Tb_2O_3 .

ричным и асимметричным валентным колебаниям $\nu(OH)$ соответственно, которые принадлежат кристаллизационной воде [28]. К этой же области относятся и две линии при 1400 и 1511 cm^{-1} , связанные с валентными колебаниями $\nu(CO)$ [28–30]. Причиной образования гидроксильных и карбонатных групп на поверхности частиц является хемосорбция паров воды и различных газов из воздуха в процессе их сбора и хранения в лабораторных условиях. Остальные же линии, проявляющиеся в интервале 500–1250 cm^{-1} , обусловлены колебаниями решетки, причем линию при 479 cm^{-1} связывают именно с полуторным оксидом тербия [29, 31].

Известно [32], что колебания в оксидных системах включают колебания атомов кислорода относительно стационарной катионной подрешетки и колебания тяжелых катионов относительно друг друга. Колебания катионов Tb–Tb лежат в области меньших волновых чисел, и на рис. 3 они не приводятся. Линии поглощения, лежащие в диапазоне 500–1250 cm^{-1} , наиболее интенсивными из которых являются линии при 743, 847, 988 и 1068 cm^{-1} , соответствуют колебательным модам связей Tb–O за счет смещения атомов кислорода по всем возможным направлениям, находящимся в таких полиэдрах, как, например, TbO_8 или TbO_6 , которые объединяются через общие вершины, ребра или грани в моноклинную структуру.

При нагреве синтезированного нанопорошка в аргоне на кривой ДТА (рис. 4а) в интервале температур 20–350°C проявляются серия эндотермических пиков испарения воды и затяжной экзотермический процесс выгорания органических соединений в окрестности 370°C. Следующий эк-

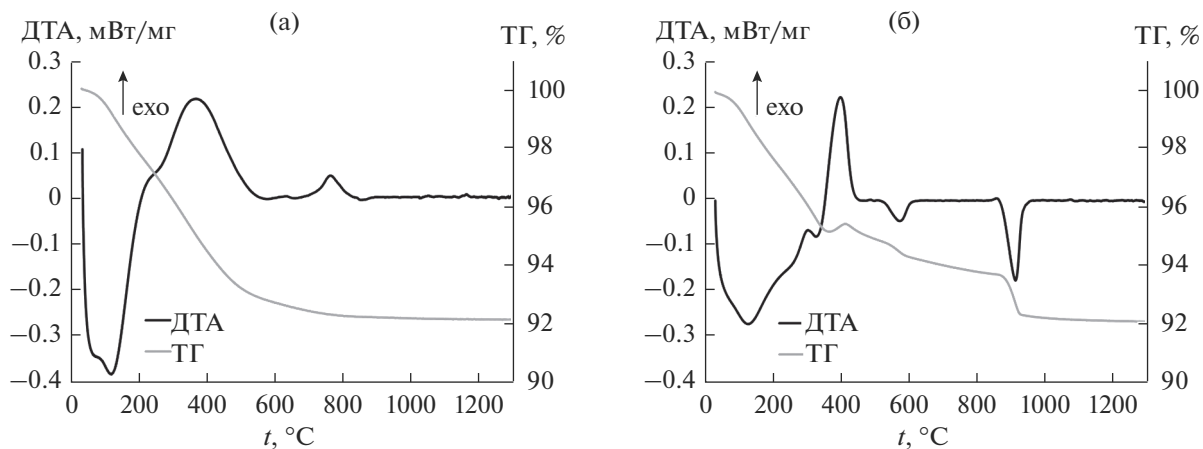


Рис. 4. Результаты термического анализа нанопорошка Tb_2O_3 , нагретого до $1300^\circ C$ в аргоне (а) и на воздухе (б).

зотермический пик с максимумом при $763^\circ C$, по нашему мнению, связан с протеканием фазового превращения Tb_2O_3 из моноклинной в кубическую модификацию, которая полностью сохранилась в пробе после охлаждения до комнатной температуры. В свою очередь, при нагреве полученного нанопорошка на воздухе в интервале температур $20\text{--}350^\circ C$ (рис. 4б) также проявляется ряд накладывающихся друг на друга эндотермических пиков, из которых отчетливо выделяются первый (при $118^\circ C$) и последний (при $339^\circ C$). На этом участке образец теряет 4.7% массы. Далее следует экзотермический процесс, который, в отличие от эксперимента в аргоне, сопровождается увеличением массы пробы на 0.3%, что может быть связано с окислением полторного оксида тербия до $TbO_{1.81}$. Затем, в диапазонах $500\text{--}600$ и $870\text{--}940^\circ C$, наблюдаются два эндотермических пика с максимумами при 575 и $915^\circ C$, свидетельствующие о двухстадийном восстановлении пробы до оксида, близкого к Tb_2O_3 . На кривой ТГ эти процессы проявляются в виде резкого уменьшения массы. Однако, согласно данным РФА, при охлаждении порошок вновь окислялся и после остывания содержал две кристаллические фазы – $Tb_{11}O_{20}$ и $TbO_{1.81}$ в количестве 68 и 32 мас. % соответственно.

Важной характеристикой ультрадисперсных порошков оксида тербия является содержание в них четырехвалентных катионов Tb, которые в отличие от Tb^{3+} не проявляют магнитоактивных свойств. Считается, что косвенным признаком наличия Tb^{4+} является коричневый оттенок порошка, в то время как кубический Tb_2O_3 имеет белый цвет [33]. Согласно результатам работы [33], полторный оксид тербия с моноклинной структурой обладает, как и в нашем случае, серым оттенком. Это может свидетельствовать о близости состава синтезированного нами нанопорошка к $TbO_{1.5}$.

Более подробную информацию о химическом составе удалось получить в процессе исследования магнитных свойств синтезированных наночастиц. Для этого значения намагниченности, измеренные в диапазоне $2\text{--}300$ К, использовались с целью нахождения температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости $\chi_m(T)$ с учетом следующего выражения [34]:

$$\chi_m(T) = \frac{M(T)M_r}{Hmn}, \quad (1)$$

где $M(T)$ – измеренная намагниченность [эме], M_r – молярная масса оксида тербия (365.85 г/моль), H – напряженность магнитного поля (500 Э), m – масса образца [г] с учетом соединений, адсорбированных на поверхности частиц (7.91% по данным ТГ-анализа), n – число магнитных центров в элементарной ячейке (для Tb_2O_3 $n = 2$). Путем экстраполяции прямолинейной части зависимости $1/\chi_m(T)$ (диапазон $100\text{--}300$ К, рис. 5) к оси температур и нахождения котангенса угла ее наклона были установлены значения парамагнитной температуры Кюри $\theta_p = -11.8$ К и постоянной Кюри $C = 11.74$ К эме/(моль Э). Отрицательный знак θ_p указывает на преобладание антиферромагнитного обменного взаимодействия в исследуемой системе, а порядок данной величины совпадает с данными [19, 33, 35, 36]. Кроме того, сопоставимое значение постоянной Кюри может быть достигнуто путем прокалывания оксида тербия в течение 2 ч при температуре $900^\circ C$ в атмосфере водорода [35]. Однако подобная термообработка приводит к сильной агломерации частиц, предопределяющей необходимость обязательного использования спекающих добавок в процессе изготовления прозрачной керамики, что неприемлемо в рамках данной работы.

Оценка эффективного магнитного момента μ_{eff} , приходящегося на один парамагнитный центр, по

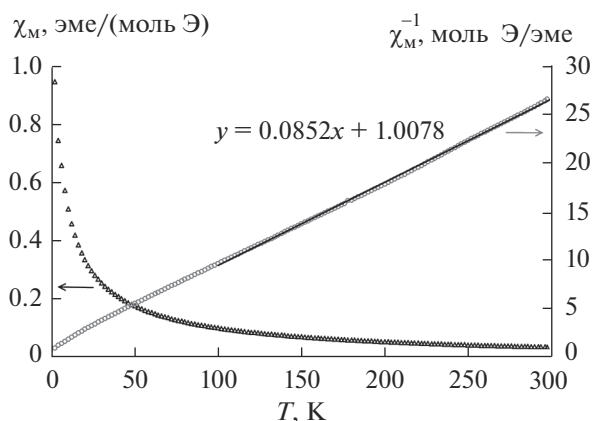


Рис. 5. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости и обратной молярной магнитной восприимчивости синтезированных наночастиц оксида тербия (приведено уравнение линейной функции, описывающей набор значений $1/\chi_M$ в диапазоне 100–300 К).

формуле $\mu_{eff} = 2.828C^{0.5}$ дает значение $9.69 \mu_B/\text{Tb}$, что практически совпадает с расчетным значением $\mu_{cal} = 9.72 \mu_B/\text{Tb}$, предсказанным по правилу Хунда для свободного иона Tb^{3+} : $\mu_{cal} = g_J(J(J+1))^{0.5}$, где $g_J = 3/2$ – множитель Ланде (g -фактор), $J = 6$ – квантовое число, определяющее полный момент количества движения [34]. Этот факт свидетельствует о предельно низком содержании (~2 ат. %) четырехвалентного тербия в полученных наночастицах.

В итоге, стехиометрия наночастиц, синтезированных в восстановительной среде, оказалась близка к $\text{TbO}_{1.5}$, несмотря на более высокое содержание кислорода в лазерной мишени ($\text{TbO}_{1.82}$), что можно объяснить следующим образом. Интенсивное испарение оксида тербия под действием импульсов лазерного излучения длительностью >1 мкс происходит из ванны жидкого расплава с температурой, близкой к температуре кипения, образующейся на поверхности мишени. После окончания воздействия лазерного излучения на конкретный участок мишени расплав остывает очень быстро, и окружающая восстановительная среда предотвращает его окисление. Поэтому химический состав данного участка поверхности при последующем испарении будет отличаться от первоначального. Очевидно, что независимо от соотношения $[\text{O}]/[\text{Tb}]$ в исходной мишени пар будет состоять из TbO , Tb , атомов или молекул кислорода. При конденсации этого пара, наиболее вероятно, сначала будут образовываться наночастицы, близкие по составу к Tb_2O_3 , которые могут в той или иной степени окислиться в зависимости от парциального давления кислорода в лазерном факеле и испарительной камере. По-видимому, использование в эксперименте сварочной смеси

95% $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$ в качестве буферного газа препятствует окислению синтезируемого материала.

С целью получения сведений о динамике уплотнения исследуемого материала и для определения ориентировочной температуры спекания, требуемой для достижения относительной плотности $>95\%$, проводился дилатометрический анализ. На рис. 6 представлены температурные зависимости плотности и скорости усадки порошкового компакта Tb_2O_3 при его нагреве в вакууме со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1450°C . Интересно отметить, что уменьшение линейных размеров образца наблюдается уже в низкотемпературной области (20– 600°C), где усадка составляет $\Delta L/L_0 = -7.4\%$. Это может быть связано с припеканием наночастиц вследствие большого количества энергии, выделившейся в результате затяжного экзотермического процесса (рис. 4а). Затем в диапазоне $600\text{--}950^\circ\text{C}$ плотность компакта растет наиболее стремительно до $5.33 \text{ г}/\text{см}^3$ при максимальной скорости уплотнения, достигающей $d(\Delta L/L_0)/dt = -0.2 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Дальнейший нагрев до 1100°C не вызывает заметного изменения плотности образца из-за развития двух конкурирующих процессов: с одной стороны – температурной усадки, с другой – расширения, вызванного полиморфным превращением оксида тербия. Затем уплотнение материала продолжается вплоть до конечной температуры 1450°C , при которой плотность образца достигает $7.17 \text{ г}/\text{см}^3$, что соответствует 91.2% относительно плотности кубического Tb_2O_3 ($7.86 \text{ г}/\text{см}^3$). Несмотря на почти трехкратное увеличение объема элементарной ячейки вследствие фазового преобразования $B \rightarrow C$, протекающего непосредственно в процессе усадки порошкового компакта, образец после спекания сохранял свою целостность. Следует отметить, что синтезированные наночастицы обладают более высокой активностью к спеканию по сравнению с ультрадисперсным порошком оксида тербия, полученным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [37], который уплотняется лишь до $6.475 \text{ г}/\text{см}^3$ ($\rho_{\text{отн}} = 82\%$) при близких условиях дилатометрического эксперимента.

Для демонстрации возможности изготовления прозрачной керамики из синтезированного нанопорошка приготавливалась цилиндрическая заготовка диаметром 14 и толщиной 2.5 мм методом одноосного статического прессования при давлении 50 МПа. Предварительное спекание компакта осуществлялось в вакуумной печи при температуре 1400°C в течение 1 ч и давления остаточных газов на уровне 10^{-4} Па. Относительная плотность образца на данной стадии составляла 97.7%. Последующее уплотнение керамического материала проводилось методом горячего изостатического прессования (ГИП) в установке AIR6-30H (Амер-

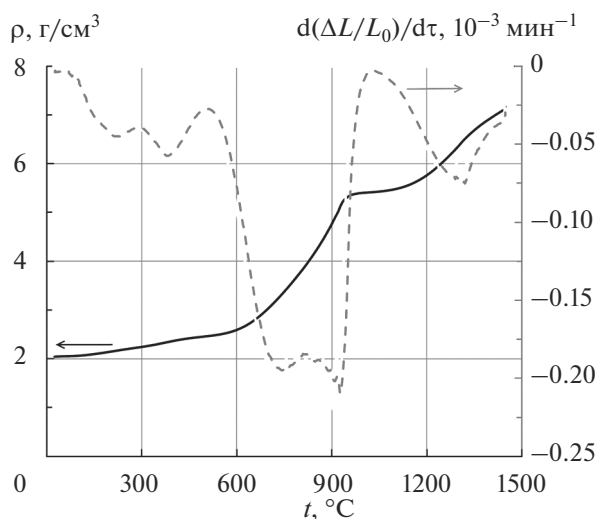


Рис. 6. Зависимости плотности и скорости усадки порошкового компакта Tb_2O_3 от температуры в процессе спекания в dilatометре.

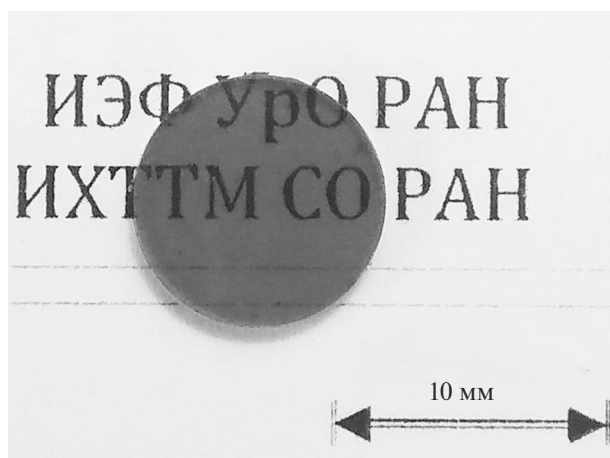


Рис. 7. Фотография полученного образца прозрачной Tb_2O_3 -керамики.

ican Isostatic Presses, США) в течение 2 ч при температуре $1450^\circ C$ и давлении 200 МПа. Данная обработка обеспечила практически полное устранение остаточной пористости, в результате чего керамика стала визуально прозрачной (рис. 7). Темный оттенок образца может свидетельствовать о наличии кислородных вакансий, образованных по причине проведения ГИП в печи с графитовыми нагревателями. Достижение высокого оптического и структурного совершенства получаемых образцов представляется возможным за счет нахождения оптимальных условий предварительного спекания и ГИП, а также финального осветляющего обжига с целью ликвидации центров окраски, что требует проведения дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом лазерной абляции твердой мишени в потоке двухкомпонентной газовой смеси 95% $Ar + 5\% H_2$ синтезированы наночастицы оксида тербия с моноклинной кристаллической структурой (*B*-модификация), средним размером 13 нм и формой, близкой к сферической. С использованием результатов РФА и ТГ/ДТА установлены характерные температуры необратимого фазового преобразования частиц из моноклинной в кубическую *C*-модификацию Tb_2O_3 в вакууме ($1050^\circ C$) и аргоне ($763^\circ C$).

С помощью SQUID-магнитометрии определены магнитные характеристики синтезированного материала, такие как парамагнитная температура Кюри ($\theta_p = -11.8 K$) и постоянная Кюри $C = 11.74 K \text{ эм} / (\text{моль } \text{Э})$, а также эффективный магнитный момент иона тербия в наноразмерном оксиде $\mu_{eff} = 9.69 \mu_B / Tb$, который практически совпадает с расчетным значением $\mu_{cal} = 9.72 \mu_B / Tb$ для свободного иона Tb^{3+} , указывая тем самым на предельно низкое содержание четырехвалентного тербия. Следовательно, применение восстановительной среды в процессе лазерной абляции эффективно препятствует окислению тербия, а сам метод является перспективным для синтеза индивидуальных наночастиц $TbO_{1.5}$, обладающих рекордно высоким значением магнитного момента.

Из наночастиц оксида тербия со сферической морфологией и малым размером, синтезированных в настоящей работе, впервые без использования спекающих и/или модифицирующих добавок изготовлена прозрачная Tb_2O_3 -керамика.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dai J., Li J. Promising Magneto-Optical Ceramics for High Power Faraday Isolators // *Scr. Mater.* 2018. V. 155. P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.06.031>
2. Vojna D., Slezak O., Lucianetti A., Mocek T. Verdet Constant of Magneto-Active Materials Developed for High-Power Faraday Devices // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. № 15. P. 3160. <https://doi.org/10.3390/app9153160>
3. Carothers K.J., Norwood R.A., Pyun J. High Verdet Constant Materials for Magneto-Optical Faraday Rotation: A Review // *Chem. Mater.* 2022. V. 34. № 6. P. 2531–2544. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00158>

4. *Veber P., Velazquez M., Gadret G., Rytz D., Peltz M., Decourta R.* Flux Growth at 1230°C of Cubic Tb₂O₃ Single Crystals and Characterization of Their Optical and Magnetic Properties // *CrystEngComm*. 2015. V. 17. № 3. P. 492–497. <https://doi.org/10.1039/C4CE02006E>
5. *Ikesue A., Aung Y.L., Makikawa S., Yahagi A.* Polycrystalline (Tb_xY_{1-x})₂O₃ Faraday Rotator // *Opt. Lett.* 2017. V. 42. № 21. P. 4399–4401. <https://doi.org/10.1364/OL.42.004399>
6. *Ikesue A., Aung Y.L., Makikawa S., Yahagi A.* Total Performance of Magneto-Optical Ceramics with a Bixbyite Structure // *Materials*. 2019. V. 12. № 3. P. 421. <https://doi.org/10.3390/ma12030421>
7. *Zinkevich M.* Thermodynamics of Rare Earth Sesquioxides // *Prog. Mater. Sci.* 2007. V. 52. № 4. P. 597–647. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>
8. *Zhang J., Chen H., Wang J., Wang D., Han D., Zhang J., Wang S.* Phase Transformation Process of Tb₂O₃ at Elevated Temperatures // *Scr. Mater.* 2019. V. 171. P. 108–111. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3391561>
9. *Balabanov S.S., Permin D.A., Rostokina E. Ye., Egorov S.V., Sorokin A.A., Kuznetsov D.D.* Synthesis and Structural Characterization of Ultrafine Terbium Oxide Powders // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 18. P. 16569–16574. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.044>
10. *Zhang J., Chen H., Wang J., Wang D., Han D., Zhang J., Wang S.* Preparation of (Tb_{1-x}Lu_x)₂O₃ Transparent Ceramics by Solid Solution for Magneto-Optical Application // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 41. № 4. P. 2818–2825. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.034>
11. *Yang M., Zhou D., Xu J., Tian T., Jia R., Wang Z.* Fabrication and Magneto-Optical Property of Yttria Stabilized Tb₂O₃ Transparent Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. № 15. P. 5005–5009. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.010>
12. *Snetkov I.L., Permin D.A., Balabanov S.S., Palashov O.V.* Wavelength Dependence of Verdet Constant of Tb³⁺:Y₂O₃ Ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. № 16. P. 161905(1–3). <https://doi.org/10.1063/1.4947432>
13. *Gaume R., He Y., Markosyan A., Byer R.L.* Effect of Si-Induced Defects on 1µm Absorption Losses in Laser-Grade YAG Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. № 9. 093104. <https://doi.org/10.1063/1.4709756>
14. *Wang J., Yin D., Ma J., Liu P., Wang Y., Dong Z., Kong L.B., Tang D.* Pump Laser Induced Photodarkening in ZrO₂-Doped Yb:Y₂O₃ Laser Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. № 2–3. P. 635–640. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.003>
15. *Ikesue A., Aung Y.L.* Synthesis of Yb:YAG Ceramics without Sintering Additives and Their Performance // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. № 1. P. 26–30. <https://doi.org/10.1111/jace.14588>
16. *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 // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. № 5. P. 2587–2592. <https://doi.org/10.1111/jace.16105>
17. *Li Q., Wang J., Ma J., Ni M., Yang F., Liu P., Lee K.Y., Hsiang H.-I., Shen D., Tang D.* Fabrication of High-Efficiency Yb:Y₂O₃ Laser Ceramics without Photodarkening // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. № 5. P. 3375–3381. <https://doi.org/10.1111/jace.18305>
18. *Abu-Zied B.M., Mohamed A.-R.N., Asiri A.M.* Effect of Thermal Treatment on the Formation, Textural and Electrical Conductivity Properties of Nanocrystalline Tb₄O₇ // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. № 6. P. 4487–4492. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9605>
19. *Fursikov P.V., Abdusalyamova M.N., Makhmudov F.A., Shairmardanov E.N., Kovalev I.D., Kovalev D.Yu., Morgunov R.B., Koplak O.V., Volodin A.A., Khodos I.I., Shulga Y.M.* Structural Features and Magnetic Behavior of Nanocrystalline Powders of Terbium Oxide Prepared by the Thermal Decomposition of Terbium Acetate in Air // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 657. P. 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.274>
20. *Kai F., Bin L., Hongmei C., Shaofan W., Yan W., Yongxing L.* Synthesis of Ultrafine TbO_{1.81} and Tb₂O₃ Powders for Magneto-Optical Application // *J. Synth. Cryst.* 2021. V. 50. № 1. P. 80–87.
21. *Kurland H.-D., Grabow J., Stotzel Chr., Muller F.A.* Preparation of Ceramic Nanoparticles by CO₂ Laser Vaporization // *J. Ceram. Sci. Technol.* 2014. V. 5. № 4. P. 275–280. <https://doi.org/10.4416/JCST2014-00025>
22. *Osipov V.V., Platonov V.V., Lisenkov V.V., Tikhonov E.V., Podkin A.V.* Study of Nanoparticle Production from Yttrium Oxide by Pulse-Periodic Radiation of Ytterbium Fibre Laser // *Appl. Phys. A*. 2018. V. 124. P. 3(1–10). <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1348-9>
23. *Snetkov I., Starobor A., Palashov O., Balabanov S., Permin D., Rostokina E.* Thermally Induced Effects in a Faraday Isolator on Terbium Sesquioxide (Tb₂O₃) Ceramics // *Opt. Mater.* 2021. V. 120. P. 111466(1–4). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111466>
24. *Глушкова В.Б.* Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 132 с.
25. *Porter D.A., Easterling K.E., Sherif M.Y.* Phase Transformation in Metals and Alloys. 3rd edn. Boca Raton: CRC Press, 2009. 521 p.
26. *Ishikawa T., Koyama C., Oda H., Saruwatari H., Paradis P.-F.* Status of the Electrostatic Levitation Furnace in the ISS – Surface Tension and Viscosity Measurements // *Int. J. Microgravity Sci. Appl.* 2022. V. 39. № 1. P. 390101(1–12). <https://doi.org/10.15011/jasma.39.390101>
27. *Hoekstra H.R.* Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides at High Pressure // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 5. P. 754–757. <https://doi.org/10.1021/ic50039a013>
28. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
29. *Unal F.* A Novel Strong Cyan Luminescence Emission of Tb₂O₃ Particles // *Research Square*. 2021. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-319887/v1>
30. *Unal F., Kaya F.* Modelling of Relation between Synthesis Parameters and Average Crystallite Size of Yb₂O₃

- Nanoparticles Using Box-Behnken Design // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 17. P. 26800–26808.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.155>
31. *Cui F., Yu J., Cui T.* Decoration of Silica with Tb_2O_3 Nanoparticles by a Facile Method Free of Additional Catalyst // *Chem. Lett.* 2015. V. 44. № 11. P. 1500–1502.
<https://doi.org/10.1246/cl.150722>
32. *Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю.* Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия кристаллов. М.: Геологический факультет, 2008. 98 с.
33. *MacChesney J.B., Williams H.J., Sherwood R.C., Potter J.F.* Preparation and Low Temperature Magnetic Properties of the Terbium Oxides // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44. P. 596–601.
<https://doi.org/10.1063/1.1726730>
34. *Mugiraneza S., Hallas A.M.* Tutorial: a Beginner's Guide to Interpreting Magnetic Susceptibility Data with the Curie-Weiss Law // *Commun. Phys.* 2022. V. 5. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1038/s42005-022-00853-y>
35. *Vickery R.C., Ruben A.* Magnetic Susceptibilities of Praseodymium and Terbium Oxides // *J. Chem. Soc.* 1959. P. 510–513.
<https://doi.org/10.1039/jr9590000510>
36. *Baran S., Duraj R., Hoser A., Penc B., Szytula A.* Crystal Structure and Magnetic Properties of $Tb_{11}O_{20}$ // *Acta. Phys. Pol.* 2013. V. 123. P. 98–100.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.123.98>
37. *Balabanov S.S., Permin D.A., Rostokina E.Ye., Egorov S.V., Sorokin A.A.* Sinterability of Nanopowders of Terbia Solid Solutions with Scandia, Yttria, and Lutetia // *J. Adv. Ceram.* 2018. V. 7. P. 362–369.
<https://doi.org/10.1007/s40145-018-0286-0>