



# ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫЕ КЕРАМИКИ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ЛАЗЕРНОМ ФАКЕЛЕ.

## ЧАСТЬ I: ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ

В.В.Осипов, д.ф.-м.н., член-корр. РАН, [osipov@iep.uran.ru](mailto:osipov@iep.uran.ru); В.В.Платонов, к.ф.-м.н., [platonov@iep.uran.ru](mailto:platonov@iep.uran.ru); В.А.Шитов, [vlad@iep.uran.ru](mailto:vlad@iep.uran.ru); Р.Н.Максимов, [romanmaksimov@el.ru](mailto:romanmaksimov@el.ru);  
Институт электрофизики Уральского отделения  
РАН (ИЭФ УрО РАН), [www.iep.uran.ru](http://www.iep.uran.ru), Екатеринбург,  
Россия

Рассмотрены основные этапы приготовления керамических активных элементов твердотельных лазеров. Излагаются физические основы лазерного синтеза нанопорошков. Указываются особенности и процессы, имеющие место при их компактировании и спекании компактов.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание уделяется разработкам, направленным на создание твердотельных лазеров с высокой средней и пиковой мощностью. Это, прежде всего, обусловлено широкой областью применения таких лазерных систем: в промышленности для дистанционной резки, сварки, закалки, термообработки и маркировки различных материалов [1-3], а также в фундаментальных научных исследованиях: для иницирования и поддержания термоядерного синтеза (лазерный комплекс National Ignition Facility, NIF, США; европейские проекты European High Power Laser Energy Research facility, HiPER и Laser Megajoule, LMJ, Франция; лазерная установка ИСКРА-6, Россия) [4-7], исследования гравитационных волн (обсерватории LIGO, США и Virgo, Италия; телескоп GEO600, Германия) [8-10].

Одним из ключевых компонентов мощных непрерывных и импульсно-периодических лазеров является активная среда, в которой создается инверсная населенность уровней. При этом

# HIGH-TRANSPARENT CERAMICS PREPARED BASED ON NANOPOWDERS SYNTHESIZED IN A LASER TORCH.

## PART I: PREPARATION FEATURES

V.V.Osipov, Dr.of Sc. (Phys. and Math.),  
Corresponding Member RAS, [osipov@iep.uran.ru](mailto:osipov@iep.uran.ru);  
V.V.Platonov, Cand. of Sc. (Phys. and Math.)  
[platonov@iep.uran.ru](mailto:platonov@iep.uran.ru); V.A.Shitov, [vlad@iep.uran.ru](mailto:vlad@iep.uran.ru);  
R.N.Maksimov, [romanmaksimov@el.ru](mailto:romanmaksimov@el.ru);  
Institute of Electrophysics of the Ural Division of  
the Russian Academy of Sciences (IEP UD RAS),  
[www.iep.uran.ru](http://www.iep.uran.ru), Ekaterinburg, Russia

The main stages of preparation of ceramic active elements of solid-state lasers are considered. The physical principles of laser synthesis of nanopowders are described. The features and processes taking place for compacting and compact sintering are specified.

### INTRODUCTION

In recent years, much attention has been paid to the developments aimed at creating solid-state lasers with a high average and peak power. This is primarily due to the wide range of applications of such laser systems: in the industry for remote cutting, welding, quenching, heat treatment and labeling of various materials [1-3], as well as in basic scientific research: to initiate and maintain thermonuclear fusion (laser complex National Ignition Facility, NIF, USA, European projects of the European High Power Laser Energy Research facility, HiPER and Laser Megajoule, LMJ, France, ISKRA-6, Russia) [4-7], gravity wave studies (LIGO observatory, USA, and Virgo, Italy; GEO600 telescope, Germany) [8-10].

One of the key components of powerful continuous and pulsed-periodic lasers is the active medium, where an inverse population of levels is created. In recent years, increasingly greater attention has been paid to the researches aimed



в последние годы все большее внимание уделяется исследованиям, направленным на разработку технологии получения керамических активных элементов для мощных лазерных систем. Это объясняется рядом преимуществ оптической керамики перед традиционными средами из монокристаллов и стекол: большие размеры, улучшенные термомеханические характеристики, возможность синтеза композитных образцов, быстрота производства, меньшие энергозатраты и цена.

После синтеза лазерной керамики и получения в ней эффективной генерации [11] в этом направлении был выполнен большой объем исследований. Сформулированы требования [12] для достижения в керамиках высокоэффективной лазерной генерации: толщина межкристаллитных границ порядка 1 нм, потери на рассеяние за один проход менее  $0,05\text{--}0,1\% \text{ см}^{-1}$  (остаточная пористость на уровне  $10^{-4}$  об.%), оптическая однородность с искажением волнового фронта  $\lambda/19,5$ . При использовании керамики на основе иттрий-алюминиевого граната ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , YAG) с подобными характеристиками в геометрии тонкого диска (активная среда  $\varnothing 11 \times 0,15$  мм) реализована выходная мощность генерации 1,8 кВт с дифференциальной эффективностью 74,1% [13]. Более того, рекордная выходная мощность 6,5 кВт при дифференциальной эффективности 57% была достигнута в работе [14]. В керамическом диске  $8,5\text{Yb}:\text{LuAG}$  толщиной 0,15 мм продемонстрирована выходная мощность 1,74 кВт с дифференциальной эффективностью 71,2% [15].

Наиболее впечатляющие значения выходной мощности были достигнуты при использовании активных элементов достаточно большого объема. Например, в керамической пластине  $1\% \text{Nd}:\text{YAG}$  размерами  $89 \times 30 \times 3$  мм<sup>3</sup> мощность непрерывной лазерной генерации составила 2,44 кВт [16], а при увеличении размеров до  $120 \times 50 \times 3$  мм<sup>3</sup> – 4,35 кВт [17]. Каскад из нескольких керамических элементов Nd:YAG размерами  $100 \times 100 \times 20$  мм позволил увеличить это значение до 67 кВт [18], а в дальнейшем до 105,5 кВт [19]. С точки зрения энергетических характеристик на сегодняшний день реализованы импульсы с энергией 105 Дж длительностью 10 нс и средней мощностью 1 кВт при частоте следования 10 Гц и криогенном охлаждении элемента из Yb:YAG/Cr:YAG керамики [20].

Следует также отметить успехи в области реализации ультракоротких лазерных импульсов в керамических активных средах. В этом направлении при использовании керамики Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> продемонстрированы лазерные импульсы длительностью 188 фс [21] и 152 фс [22]. Наименьшая длительность

at developing a technology to produce ceramic active elements for high-power laser systems. This is due to many advantages of optical ceramics over traditional media from single crystals and glasses: larger sizes, improved thermomechanical characteristics, the ability to synthesize composite samples, quick production, lower energy costs and price.

After synthesis of the laser ceramics and obtaining effective generation [11], a large amount of research was carried out in this direction. The requirements of [12] are specified to achieve high-efficiency laser generation in ceramics: the thickness of the intercrystalline boundaries is of the order of 1 nm, the scattering loss per pass is less than 0.05–0.1% cm<sup>-1</sup> (residual porosity at the level of 10<sup>-4</sup> vol.%), optical uniformity with distortion of the wave the front  $\lambda/19.5$ . Using yttrium-aluminum garnet-based ceramics ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , YAG) with similar characteristics in the geometry of a thin disk (active medium  $\varnothing 11 \times 0.15$  mm), an output power of 1.8 kW with a differential efficiency of 74.1% was implemented [13]. Moreover, a record output power of 6.5 kW with a differential efficiency of 57% was achieved in [14]. In a ceramic disc 8.5% Yb:LuAG with a thickness of 0.15 mm, an output power of 1.74 kW with a differential efficiency of 71.2% was demonstrated [15].

The most impressive output power values were achieved when using active elements of a sufficiently large volume. For example, in a ceramic plate of 1% Nd:YAG with a size of  $89 \times 30 \times 3$  mm<sup>3</sup>, the power of continuous laser generation was 2.44 kW [16], and with increasing dimensions up to  $120 \times 50 \times 3$  mm<sup>3</sup> – 4.35 kW [17]. The cascade of several Nd:YAG ceramic elements sized  $100 \times 100 \times 20$  mm allowed this value to increase to 67 kW [18], and further to 105.5 kW [19]. From the point of view of energy characteristics, the impulses with an energy of 105 J for a duration of 10 ns and an average power of 1 kW at a repetition rate of 10 Hz and cryogenic cooling of a Yb:YAG/Cr:YAG element of ceramics have been implemented to date [20].

One should also note the progress in the field of implementation of ultrashort laser pulses in ceramic active media. In this direction, laser pulses of 188 fs duration [21] and 152 fs [22] were demonstrated using Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. The shortest duration was achieved using composite ceramic Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Yb:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> media with a total width of the amplification band of 27.3 nm, where a record low pulse width of 53 fs was demonstrated [23].



была достигнута за счет применения композитных керамических  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3/\text{Yb:Sc}_2\text{O}_3$  сред с общей шириной полосы усиления 27,3 нм, где продемонстрирована рекордно малая длительность лазерных импульсов 53 фс [23].

При разработке технологии получения керамических активных элементов основное внимание уделяется формированию беспористой микроstructures материала при сохранении характерного размера зерна в диапазоне от нескольких сотен нанометров до единиц микрометров, что важно для уменьшения локальной деполяризации лазерного излучения [24]. Это достигается за счет использования современных методов консолидации наночастиц, таких как спекание в искровой плазме [25–29] и постобработка горячим изостатическим прессованием [30–34].

Развернутые сообщения о результатах исследований в области создания высокопрозрачных керамик приведены в обзорах [12, 35–39]. В настоящей работе основное внимание уделяется синтезу лазерных керамик с использованием нанопорошков, приготовленных методом лазерного испарения мишеней, с указанием важных особенностей такого подхода, который не нашел должного отражения в литературе. Как показала практика, такой подход заслуживает внимания, особенно для синтеза керамик с разупорядоченной кристаллической структурой.

Последовательность операций приготовления лазерных керамик в различных лабораториях достаточно похожа. Получение нанопорошка → его компактирование → спекание компактов → механическая обработка керамических образцов → контроль их качества. В то же время каждый из этапов может существенно отличаться друг от друга. Технологию синтеза высокопрозрачных керамик можно условно подразделить на три основных этапа: получение нанопорошков, их компактирование и спекание компактов.

### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ

Этот этап является чрезвычайно важным при создании высокопрозрачных керамик. К нанопорошкам предъявляются следующие требования:

- Малые размеры, поскольку при однородной укладке наночастиц в компакты плотностью 0,5 от теоретической на поры действует капиллярное давление  $p=2\sigma/r$ , где  $\sigma$  – поверхностная энергия,  $r$  – радиус наночастицы. При  $\sigma=1$  Дж/м<sup>2</sup> и  $r=10$  нм,  $p=200$  МПа. Это огромное давление стимулирует схлопывание пор.
- Высокая чистота (>99,99%).

When developing the technology to produce ceramic active elements, the main attention is paid to the formation of a nonporous microstructure of the material while maintaining the characteristic grain size in the range from several hundred nanometers to micrometers, which is important for reducing the local depolarization of laser radiation [24]. This is achieved by using modern methods of nanoparticle consolidation, such as sintering in a spark plasma [25–29] and post-processing by hot isostatic pressing [30–34].

The detailed reports on the results of research in the field of the creation of high-transparent ceramics are given in the reviews [12,35–39]. In this paper, the focus is on the synthesis of laser ceramics using nanopowders prepared by laser target evaporation, indicating important features of this approach, and which has not been adequately reflected in the literature. As practice has shown, this approach deserves special attention especially for the synthesis of ceramics with disordered crystalline structure.

The sequence of operations for the preparation of laser ceramics in different laboratories is quite similar. Production of nanopowder → its compaction → sintering of compacts → machining of ceramic samples → quality control. At the same time, each of the stages can differ significantly from each other. The synthesis technology of high-transparency ceramics can be conditionally divided into three main stages: preparing nanopowders, their compacting and sintering of compacts.

### PREPARING NANOPOWDERS

This stage is extremely important in the creation of high-transparency ceramics. The following requirements are imposed on nanopowders:

- Small dimensions, since the homogeneous packing of nanoparticles into compacts with a density of 0.5 from the theoretical one to the pores has a capillary pressure  $p = 2\sigma/r$ , where  $\sigma$  is the surface energy,  $r$  is the radius of the nanoparticle. For  $\sigma = 1$  J/m<sup>2</sup> and  $r = 10$  nm,  $p = 200$  MPa. This huge pressure stimulates the collapse of the pores;
- High purity (> 99.99%);
- Weak agglomeration of nanoparticles, which helps their homogenous packing during compacting;
- Cubic crystal lattice of nanoparticles, which is necessary to eliminate differences in the propagation of radiation in different directions.



- Слабая агломерация наночастиц, что помогает однородной их укладке при компактировании.
- Кубическая кристаллическая решетка наночастиц, что необходимо для устранения различий в распространении излучения по разным направлениям.

Существует немало методов получения нанопорошков: механическое дробление, осаждение из растворов, золь-гель, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, конденсация из паровой фазы. Подробный анализ этих методов выполнен в [35]. Однако наиболее полно вышеперечисленным требованиям отвечают нанопорошки, полученные методом лазерного синтеза. Действительно, радиус таких частиц (5-10 нм), диапазон распределения частиц по размерам достаточно узкий (5-40 нм), их чистота аналогична чистоте исходного материала, они обычно имеют сферическую форму. Агломерация так получаемых нанопорошков обусловлена действием слабых ван-дер-ваальсовых сил, поэтому при компактировании такие агломераты легко разрушаются. Большое капиллярное давление и значительная поверхностная энергия, обусловленная большой поверхностью таких нанопорошков, позволяют при прочих равных условиях либо уменьшить длительность, либо температуру спекания.

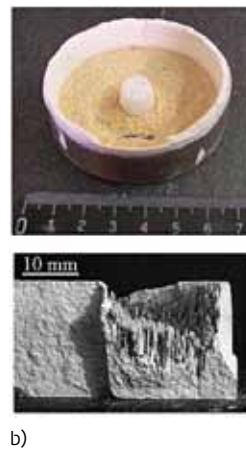
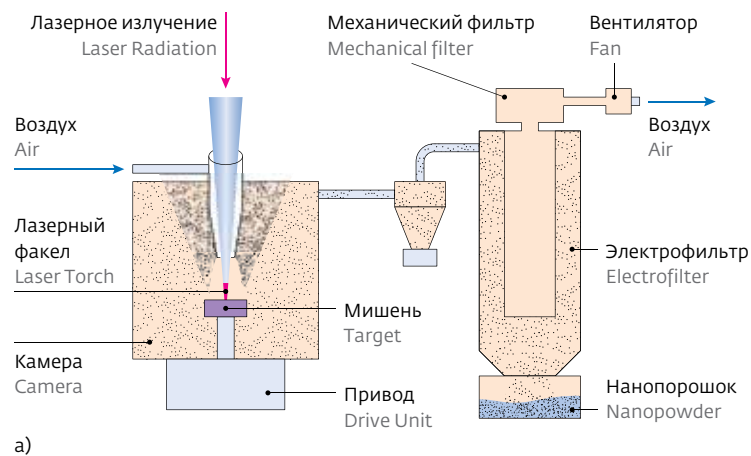
Однако наиболее важное достоинство так приготовленных нанопорошков обусловлено тем, что допирование происходит непосредственно в лазерном факеле при высокой температуре и быстром охлаждении. Это препятствует сегрегации допантов и обеспечивает высокую однородность ингредиентов в наночастице, в компакте и, как будет показано, в образцах синтезированной керамики.

В этой связи рассмотрим процесс лазерного синтеза нанопорошков более подробно. На рис.1а приведена блок-схема лазерного комплекса по получению нанопорошков [40, 41]. Лазерное излучение

There are many methods for preparing nanopowders: mechanical crushing, precipitation from solutions, sol-gel, self-propagating high-temperature synthesis, physical vapor deposition. A detailed analysis of these methods is carried out in [35]. However, nanopowders prepared by the laser synthesis method meet the above requirements to the fullest extent possible. Indeed, the radius of such particles (5-10 nm), the range of particle size distribution is rather narrow (5-40 nm), their purity is similar to the purity of the starting material, they usually have a spherical shape. The agglomeration of the nanopowders thus produced is due to the action of weak van der Waals forces, so when compacted, such agglomerates break easily. The large capillary pressure and the significant surface energy due to the large surface of such nanopowders allow, under otherwise equal conditions, to reduce the duration or the sintering temperature.

However, the most important advantage of the nanopowders thus prepared is that the doping takes place directly in the laser torch at high temperature and rapid cooling. This prevents segregation of the dopants and ensures high homogeneity of the ingredients in the nanoparticle, in the compact and, as will be shown, in samples of synthesized ceramics.

In this connection, let us consider the process of laser nanopowder synthesis in more detail. Fig. 1 shows a block diagram of the laser complex for preparing nanopowders [40, 41]. Laser radiation was focused on the target with a lens, which also served as the entrance window of the evaporation chamber. As a result of the action of laser radiation, a laser torch consisting of target vapors appeared on the target near its surface. Mixing with ambient air or other buffer gas, the steam was cooled. The cooled vapor was



**Рис.1.** Получение нанопорошка: а) блок-схема установки для получения нанопорошка, б) лазерная мишень после воздействия излучения  $\text{CO}_2$  лазера (вверху), иттербиевого волоконного лазера (внизу)

**Fig. 1.** Preparing a nanopowder: а) Block diagram of the apparatus for preparing a nanopowder, б) Image of a laser target after exposure to radiation  $\text{CO}_2$  laser (top), ytterbium fiber laser (below)

фокусировалось на мишень с помощью линзы, которая также служила в качестве входного окна испарительной камеры. В результате воздействия лазерного излучения на мишень около ее поверхности возникал лазерный факел, состоящий из паров мишени. Смешиваясь с окружающим воздухом или другим буферным газом, пар охлаждался. Охлажденный пар конденсировался в виде наночастиц, которые находились в испарительной камере в состоянии взвеси. Специальный привод вращал мишень и перемещал ее линейно в горизонтальной плоскости так, чтобы лазерный пучок сканировал поверхность мишени с постоянной линейной скоростью, этим достигалось однородное испарение материала с поверхности. После испарения поверхности мишень передвигалась в вертикальном направлении. Вентилятор прокачивал воздух через камеру и переносил порошок в циклон и далее в электрический фильтр, где он собирался. Воздух очищался дополнительно в механическом фильтре и возвращался в камеру. Скорость потока газа над поверхностью мишени равнялась 15 м/с.

На рис.1б приведены фотографии лазерной мишени до и после воздействия на них излучения  $\text{CO}_2$ -лазера, для которого материал мишени непрозрачен, и излучения иттербиевого лазера, для которого мишень полупрозрачна.

Видно, что если мишень является полупрозрачной для лазерного излучения, то она испаряется неоднородно. Ее поверхность состоит из множества игольчатых образований высотой 8 мм и толщиной до 1 мм. Для объяснения такого разрушения

condensed in the form of nanoparticles, which were in the evaporating chamber in a suspended state. A special drive rotated the target and moved it linearly in a horizontal plane so that the laser beam scanned the surface of the target at a constant linear velocity, thereby achieving uniform evaporation of the material from the surface. After evaporation of the surface, the target moved in a vertical direction. The fan pumped air through the chamber and transferred the powder to the cyclone and further into the electric filter where it was assembled. The air was cleaned additionally in a mechanical filter and returned to the chamber. The gas flow rate above the target surface was 15 m/s.

Fig. 1b shows photographs of the laser target before and after exposure of the  $\text{CO}_2$  laser radiation for which the target material is opaque and the ytterbium laser radiation for which the target is semitransparent.

It can be seen that if the target is translucent for laser radiation, then it evaporates non-uniformly. Its surface consists of a number of needle formations 8 mm high and up to 1 mm thick. To explain this destruction, a mechanism was proposed [41], according to which radiation is absorbed on target defects. In this case, the front part of the defect heats up more intensely and due to the strong dependence of the absorption coefficient on the temperature, a thermal wave is formed which moves along the beam from the defect to the surface of the target. If the

был предложен механизм [41], согласно которому излучение поглощается на дефектах мишени. При этом передняя часть дефекта нагревается сильнее, и вследствие сильной зависимости коэффициента поглощения от температуры формируется тепловая волна, которая движется по лучу от дефекта к поверхности мишени. Если температура в тепловой волне не достигает температуры плавления, наблюдается кратер обычной формы, а если достигает – наблюдается передний откол поверхности мишени. Это ведет к появлению в порошке обломков мишени неправильной формы.

Появление в нанопорошке микронных сферических частиц обусловлено иными причинами. В наших экспериментах [41] было показано, что капли в факеле при испарении мишени из Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> появляются спустя 200 мкс, а через 500 мкс он преимущественно состоит из капель. Подобная картина наблюдается с использованием мишеней из YSZ и FeMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Показано, что одна из причин появления капель в лазерном факеле связана с наличием расплава в кратере. Такая абляция, по нашему мнению, обусловлена развитием неустойчивости Кельвина-Гельмгольца, формирующейся между жидкой стенкой кратера и потоком истекающего пара.

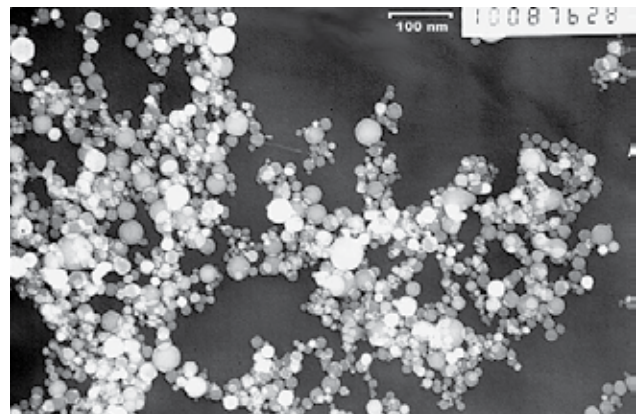
Теоретический анализ [42] позволил установить характерный размер неустойчивости:

$$\lambda_e = \frac{2\pi\sigma}{\rho_2 V^2} = (20 \div 90) \cdot 10^{-6} \text{ м} \quad (1)$$

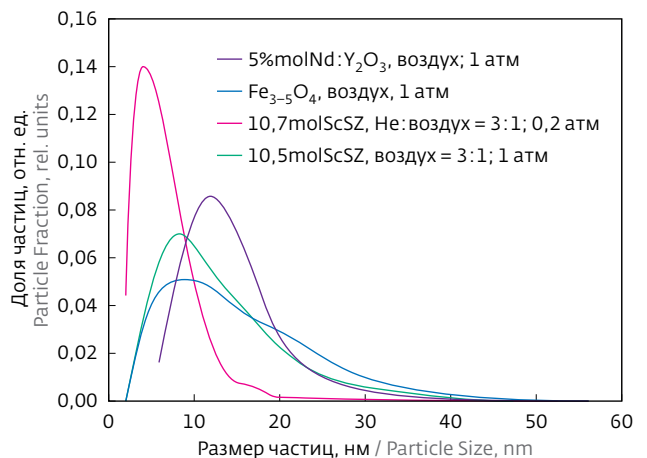
и инкремент ее развития

$$\tau = \frac{3\sqrt{3}\pi\sigma}{\rho_2 V^3} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \approx 100 \text{ мкс} , \quad (2)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности расплава и пара,  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $V$  – скорость истечения пара.



a)



b)

**Рис.2.** Нанопорошки высокого качества: а) фотография частиц нанопорошка YSZ, б) распределение частиц по размерам

**Fig. 2.** High-quality nanopowders: а) Image of the YSZ nanopowder, б) Particle size distribution

temperature in the heat wave does not reach the melting point, a crater of the usual shape is observed, and otherwise – anterior deflection of

Оптимизируя длительность (<200 мкс) и плотность излучения, сепарацию и улавливание, удалось получить нанопорошки высокого качества. На рис.2 в качестве примера приведена фотография нанопорошка YSZ и распределение частиц разного состава по размерам. В зависимости от теплофизических свойств тугоплавких оксидов, давления и скорости несущего газа производительность с использованием лазера мощностью 600 Вт изменяется от 10 до 80 г/час при среднем размере сферических частиц (5–20) нм и диапазоне распределения частиц по размерам (2–40) нм.

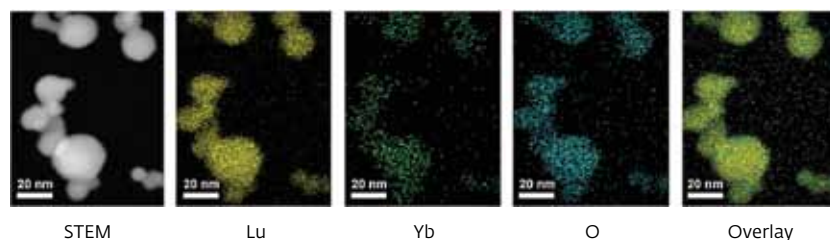
Отличительной особенностью наночастиц, синтезированных в лазерном факеле, т.е. при высокой температуре и быстром охлаждении, является высокая однородность распределения компонент в объеме. Это подтверждается результатами исследования распределения концентрации допанта (Yb) в кристаллической матрице Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проведенное в режиме просвечивающего растрового электронного микроскопа (ПРЭМ) с использованием метода микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Результаты картирования элементного состава индивидуальных наночастиц представлены на рис.3. Из этих изображений следует, что допант распределен по матрице Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равномерно, повышенной концентрации Yb на поверхности частиц не выявлено.

Этот вывод подтверждается результатами рентгенофазового анализа нанопорошков и керамики из Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, допированных HfO<sub>2</sub> (рис.4).

Видно, что зависимости параметров кристаллической решетки от содержания HfO<sub>2</sub> имеют линейный характер. Это косвенно указывает на однородное вхождение Hf в матрицу из Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и отсутствие вторых фаз как в нанопорошке, так и в керамике.

### КОМПАКТИРОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ

Требования, которые предъявляются к методам "холодного" прессования, это, в первую очередь, как можно более высокая плотность компактов и однородность укладки порошков. Для получения высокопрозрачных керамик наиболее часто используют следующие методы компактирования: шликерное литье, шликерное литье под давлением, холодное изостатическое прессование, статическое прессование, статическое прессование с ультразву-



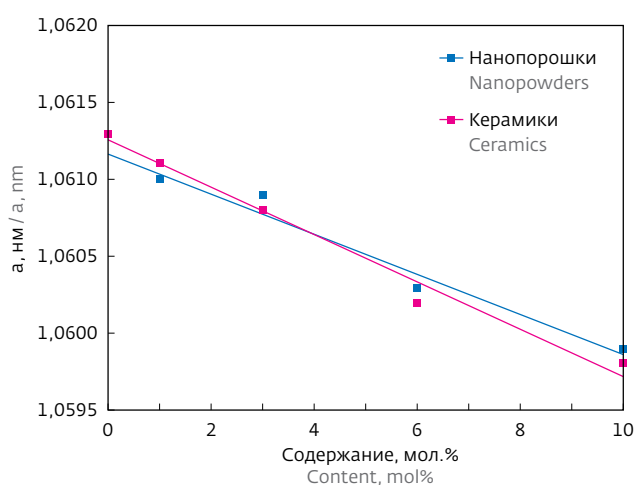
**Рис.3.** Результаты картирования элементного состава наночастиц Yb:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью ПРЭМ и МРСА

**Fig. 3.** Results of mapping the elemental composition of Yb:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with the use of SEM and X-ray SMA

the target surface is observed. This leads to the deformed target in the powder.

The appearance of micron spherical particles in nanopowder is due to other causes. In our experiments [41], it was shown that droplets in the torch during the evaporation of the target from Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> appear after 200 μs, and after 500 μs it mainly consists of droplets. A similar picture is observed with the use of targets from YSZ and FeMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

It is shown that one of the reasons for the appearance of droplets in the laser torch is due to the presence of a melt in the crater. Such ablation, in our opinion, is due to the development of the Kelvin-Helmholtz instability that is formed between the liquid wall of the crater and the flow of expiring vapor.



**Рис.4.** Данные рентгенофазового анализа керамик и нанопорошков с различной концентрацией HfO<sub>2</sub>

**Fig. 4.** Results of X-ray diffraction analysis of ceramics and nanopowders with different concentrations of HfO<sub>2</sub>



ковым воздействием на наночастицы, магнитно-импульсное прессование.

Среди методов литья интересным представляется метод, развитый в работе [43]. Для приготовления водного шликера авторы в качестве дефлокулянта использовали полиакрилат аммония. Это позволило приготовить шликер с концентрацией твердого вещества до 40 об.% при ньютоновском поведении шликера. Для улучшения качества упаковки наночастиц и повышения плотности компакта авторы использовали литье шликера в пористую форму. В качестве пористой среды использовалась пористая пластина толщиной 3-5 мм из порошка  $Al_2O_3$  с относительной плотностью ~40%. При давлении прессования 200 МПа авторы достигли достаточно высокой относительной плотности компакта ~ 60%.

В [44] исследовалась прозрачность лазерной керамики, использовались компакты, приготовленные методом шликерного литья и сухого прессования. Было показано, что образцы керамик, компакты которых готовились холодным изостатическим прессованием, имеют большую прозрачность, чем при использовании шликерного литья. Такое различие связывается с высокой вязкостью шликера, использующего наночастицы, что препятствовало плотной упаковке. В то же время при использовании горячего прессования при 1750 °C и давлении 200 МПа образцы, приготовленные шликерным литьем, имеют лучшие характеристики по сравнению с образцами на основе компактирования сухих порошков.

Однако использование горячего прессования является сложным и дорогим этапом, поэтому велико стремление создания технологической цепи приготовления образцов, обладающих теоретической прозрачностью, без использования горячего прессования.

Учитывая вышесказанное, большинство исследований проводится с использованием сухого холодного прессования нанопорошков. Нами для этих целей апробирован метод статического прессования с воздействием ультразвука на наночастицы и без него, магнитно-импульсное прессование и холодное изостатическое прессование. Все они показывали достаточно близкие относительные плотности при одинаковых давлениях, что подтверждается результатами, представленными в работах [44, 45].

В экспериментах использовались номинально чистые и активированные неодимом нанопорошки оксида иттрия, обозначенные нами как  $Y_2O_3$ , 8NDY, 3NDY, и 1NDY (цифра перед буквенным символом

The theoretical analysis [42] made it possible to establish the characteristic size of the instability:

$$\lambda_e = \frac{2\pi\sigma}{\rho_2 V^2} = (20 \div 90) \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad (1)$$

and its development the increment

$$\tau = \frac{3\sqrt{3}\pi\sigma}{\rho_2 V^3} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \approx 100 \text{ мкс} , \quad (2)$$

where  $\rho_1$  and  $\rho_2$  are the melt and vapor densities,  $\sigma$  is the surface tension coefficient,  $V$  is the vapor flow rate.

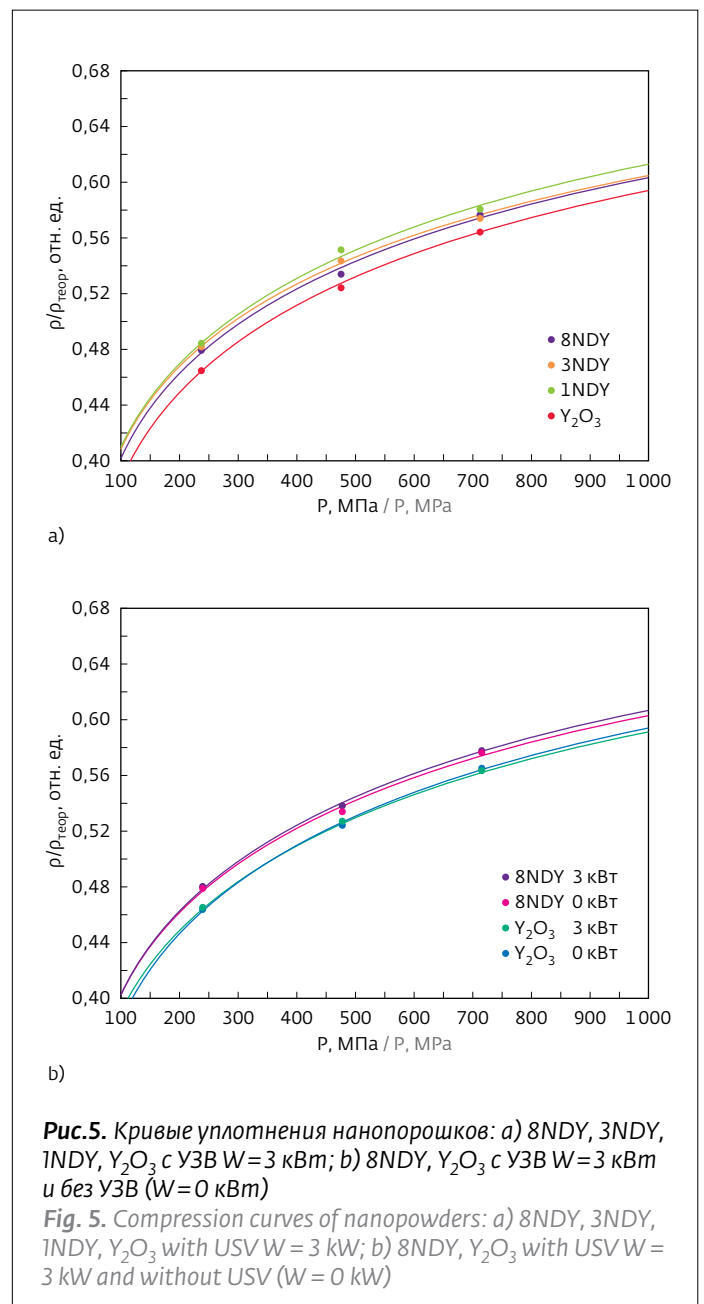


Рис.5. Кривые уплотнения нанопорошков: а) 8NDY, 3NDY, 1NDY,  $Y_2O_3$  с УЗВ  $W=3$  кВт; б) 8NDY,  $Y_2O_3$  с УЗВ  $W=3$  кВт и без УЗВ ( $W=0$  кВт)

Fig. 5. Compression curves of nanopowders: а) 8NDY, 3NDY, 1NDY,  $Y_2O_3$  with USV  $W=3$  kW; б) 8NDY,  $Y_2O_3$  with USV  $W=3$  kW and without USV ( $W=0$  kW)



NDY означает содержание в нанопорошке оксида неодима в мольных процентах). Для сравнения прессовались компакты сухих нанопорошков (без пластификаторов) всех указанных типов как обычным одноосным статическим прессованием (без УЗВ), так и под воздействием УЗ-колебаний. Значения давления прессования составляли 240, 480, и 720 МПа. Диаметр прессованных образцов составлял 14 мм, высота образцов 2÷4 мм. Экспериментальные результаты в виде зависимости относительной плотности от давления прессования при постоянной мощности УЗВ 3 кВт и 0 кВт (т.е. без УЗВ) приведены на рис.5.

По методике, изложенной в [46], из экспериментальной кривой уплотнения определялись параметры уравнения прессования  $b$  и  $P_{кр}$  для каждого типа нанопорошка. Кривые уплотнения образцов описывались логарифмическим уравнением прессования в безразмерной форме [47]:

$$\rho/\rho_{теор}(P)=b\ln(P/P_{кр})+1, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность прессовки,  $\rho_{теор}$  – теоретическая плотность,  $b$  – интенсивность уплотнения,  $P_{кр}$  – расчетное давление, при котором достигается теоретическая плотность.

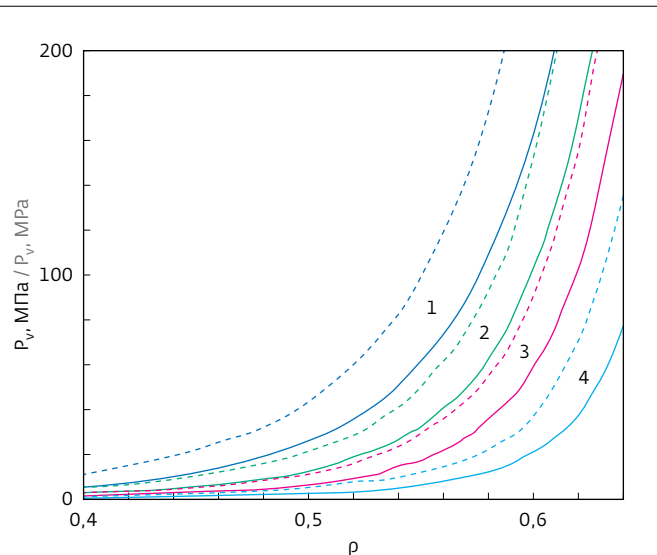
Полученные результаты показывают, что относительная плотность компактов исследуемых нанопорошков слабо зависит от УЗВ и определяется, в основном, давлением прессования, подтверждая тем самым выводы, полученные с использованием других методов.

Влияние размеров наночастиц на плотность компактов рассматривалось в [47] с использованием метода гранулярной динамики. Расчеты проводились для нанопорошков с размерами частиц от 10 до 100 нм. Обычно ухудшение прессуемости с уменьшением размеров частиц связывают с адгезионным сцеплением отдельных частиц, что приводит к образованию прочных агрегатов. В качестве возможных причин размерного эффекта называют ван-дер-ваальсовы силы притяжения, отсутствие пластичной деформации наночастиц, образование химических связей, электростатическое взаимодействие и прочее. Авторы [47] стремились учесть наиболее важные из этих причин. Их расчеты зависимости осевого давления от плотности компактов приведены на рис.6.

Под анизотропной начальной конфигурацией принималось распределение частиц с наличием вертикальных цепей и координационным числом в точности равным двум. Видно, что по мере

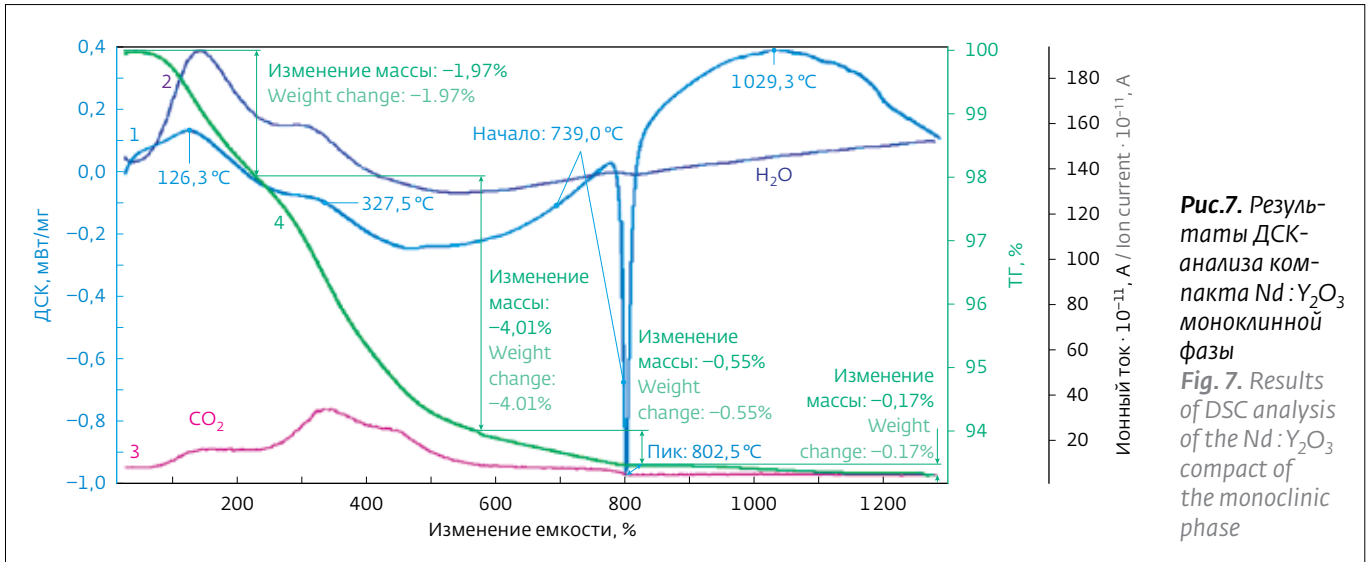
Optimizing the duration ( $<200 \mu s$ ) and radiation density, separation and trapping, it was possible to prepare high-quality nanopowders. Fig. 2 shows an example of a photo of a YSZ nanopowder, and the distribution of particles of different composition in size is given as an example. Depending on the thermophysical properties of the refractory oxides, the pressure and the speed of the carrier gas, the productivity using a 600 W laser is from 10 to 80 g/h with an average spherical particle size (5-20) nm and a particle size distribution range (2-40)

The distinguishing feature of nanoparticles synthesized in a laser torch, i.e. at a high temperature and rapid cooling, is a high homogeneity of the distribution of components in the volume. This is confirmed by the results of a study of the distribution of the concentration of dopant (Yb) in the  $Lu_2O_3$  matrix, carried out in the scanning electron microscope (SEM) mode using the X-ray spectral microanalysis (X-ray SMA) method. The results of mapping the elemental composition of individual nanoparticles are shown in Fig. 3. It follows from these images that the dopant is distributed uniformly over the  $Lu_2O_3$



**Рис.6.** Зависимость осевого давления от плотности компакта для систем с размером частиц  $d = 10$  нм (1), 30 (2), 100 нм и систем без учета ван-дер-ваальсовых сил (сплошные линии – изотропные начальные конфигурации; штриховые – анизотропные начальные конфигурации)

**Fig. 6.** Axial pressure as a function of the compact density for systems with a particle size  $d = 10$  nm (1), 30 (2), 100 nm and a system without van der waals forces (Solid lines are isotropic initial configurations; dashed lines are anisotropic initial configurations)



**Рис.7.** Результаты ДСК-анализа компакта Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> моноклинной фазы  
**Fig. 7.** Results of DSC analysis of the Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compact of the monoclinic phase

увеличения размера частиц при одинаковых давлениях прессования плотность прессовок достаточно существенно растет. Также следует обратить внимание на важную роль, которую создают вандер-ваальсовы силы (кривая 4). Конечно, точное совпадение с экспериментальными данными отсутствует, однако тенденция прослеживается однозначно.

matrix, and there is no increased Yb concentration on the particle surface.

This finding is supported by the results of X-ray diffraction analysis of Nd: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders and ceramics doped with HfO<sub>2</sub> (Fig. 4).

It can be seen that the dependence of the parameters of the crystal lattice on the HfO<sub>2</sub> content is linear. This indirectly indicates a homogeneous

Этот факт ставит вопрос, какие нанопорошки наиболее предпочтительны для синтеза лазерных керамик. С одной стороны, частицы малого размера из-за высокой поверхностной энергии обеспечивают высокую спекаемость, а в случае лазерных нанопорошков большую растворимость ингредиентов друг в друге и однородность частицы, а с другой стороны – более плохую прессуемость. Пока этот вопрос применительно к синтезу лазерных керамик остается открытым.

В дальнейшем будут излагаться результаты, полученные с использованием нанопорошка со средним размером частиц 10–20 нм и одноосного статического прессования для приготовления компактов с размерами менее 30 мм. Для компактов большего диаметра применялось холодное изостатическое прессование.

### ОТЖИГ КОМПАКТОВ

Приготовленные компакты с относительной плотностью 0,46–0,58 обычно прокаливаются для удаления органики, доокисления, а иногда и для обеспечения фазовых превращений. Последний случай наиболее сложный и интересный. Рассмотрим процессы, происходящие при прокаливании в компактах из  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  моноклинной фазы [48]. Результаты анализа методом дифференциальной сканирующей калориметрии такого компакта приведены на рис.7.

Начальный эндотермический пик теплового потока хорошо известен, он характеризует удаление механически связанной воды и углекислого газа. Следующий эндотермический пик, согласно литературным данным, по-видимому, связан с разложением гидроксида иттрия и гидрокарбоната иттрия, которые образуются на поверхности наночастиц при взаимодействии с влагой воздуха. Их разложение в окрестности 327 °С сопровождается выделением воды и  $\text{CO}_2$ .

Слабый экзотермический пик в окрестности 465 °С также известен и связан с выгоранием органики, неизбежно попадающей в нанопорошки в обычных лабораторных условиях.

На эти процессы при температуре выше 200 °С накладывается затяжная экзотермиче-

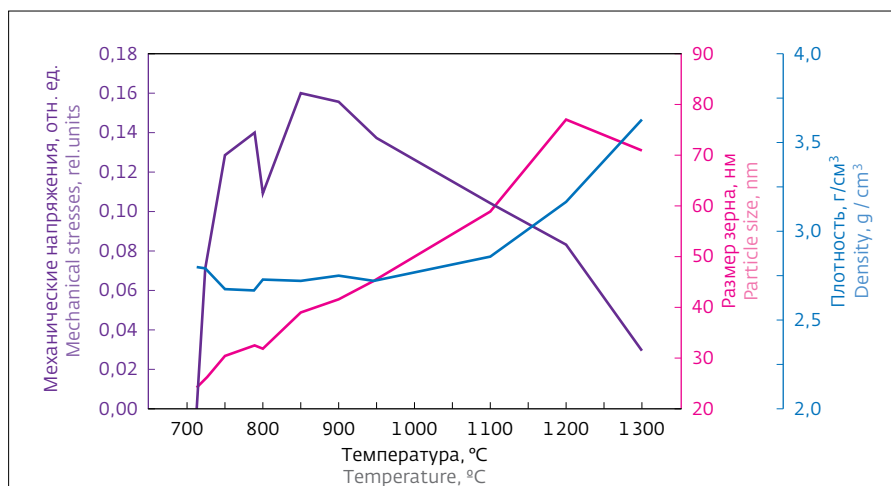
occurrence of Hf in a  $\text{Y}_2\text{O}_3$  matrix and the absence of second phases, both in a nanopowder and in ceramics.

### COMPACTING OF NANOPOWDERS

The requirements that are imposed on the methods of "cold" pressing are, first of all, maximally possible compact density and uniformity of stacking of powders. To produce highly transparent ceramics, the following compacting methods are most often used: slip casting, slip casting under pressure, cold isostatic pressing, static pressing, static pressing with ultrasonic action on nanoparticles, magnetic pulse compacting.

Among the casting methods, the method developed in [43] is of particular interest. For the preparation of aqueous slip, the authors used ammonium polyacrylate as deflocculant. This allowed them to prepare a slip with a solid concentration of up to 40% by volume with the Newtonian nature of the slip. To improve the quality of the packing of nanoparticles and increase the compact density, the authors used casting of the slip into a porous mold. As a porous medium, a porous plate was used with a thickness of 3–5 mm made of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder with a relative density of ~40%. At a pressing pressure of 200 MPa, the authors achieved a relatively high relative density of the compactum ~ 60%.

In [44], the transparency of laser ceramics was investigated using compacts prepared by



**Рис.8.** Зависимость размеров зерна, механических напряжений и плотностей компактов от температуры прокаливания компактов из нанопорошка моноклинной фазы.

**Fig. 8.** Dependence of the grain size, mechanical stresses and densities of compacts on the calcination temperature of compacts from the nanopowder of the monoclinic phase

ский процесс. Мы связываем его с доокислением оксида иттрия. На это указывает следующее. Если разделить выделенную энергию в этом процессе  $\sim 350$  Дж/г на энтальпию образования оксида иттрия ( $-8432$  Дж/г), то найдем коэффициент нестехиометрии по кислороду  $\delta_o = 4,1 \cdot 10^{-2}$ , что неплохо согласуется с известными данными измерений нестехиометрии моноклинного оксида иттрия. После доокисления оксида иттрия следует лавинообразный экзотермический переход из моноклинной фазы в кубическую.

Далее следует затяжной эндотермический процесс, который, по нашему мнению, обусловлен реакцией переокисления, когда избыточные молекулярные ионы кислорода встраиваются в анионные узлы кристаллической решетки. На это указывает появление в спектре люминесценции компактов, прокаленных при температуре выше  $950$  °C, полосы молекулярного иона кислорода. Причем с увеличением температуры интенсивность полос возрастает, что указывает на увеличение концентрации молекулярного иона кислорода в кристаллической структуре  $Y_2O_3$ .

На рис.8 показана зависимость размеров зерен от температуры прокаливания. Каждой точке на графике соответствует свой образец. Видно, что размеры зерен разумно нарастают от  $24$  до  $77$  нм с увеличением температуры от  $715$  °C до  $1300$  °C, а последняя точка, по-видимому, вызвана ошибкой измерений. Там же приведены зависимости механических напряжений и плотности компактов от температуры: после преобразования при  $715$  °C в кубическую фазу, параметры которой больше, чем в моноклинной, механические напряжения с увеличением температуры нарастают, затем следует некоторый спад, сопровождающийся одновременно скачком уплотнения компактов, что мы тоже трактуем как механическое упорядочение зерен. В дальнейшем поведение кривых логично: плотность компактов нарастает, механические напряжения падают.

### СПЕКАНИЕ КОМПАКТОВ

Спекание можно условно подразделить на три стадии. Зависимости, приведенные на рис.8, характеризуют процессы на двух из трех стадий спекания.

На стадии I нет усадки компакта ( $700$ – $1100$  °C), но происходит массоперенос от выпуклых к вогнутым поверхностям посредством приповерхностной диффузии. Это ведет к уменьшению свободной поверхности наночастиц, а значит к их сглаживанию, сфероидизации и увеличению размеров

slip casting and dry pressing. It was shown that ceramics samples, whose compacts were prepared by cold isostatic pressing, have greater transparency than with slip casting. This difference is attributed to the high viscosity of the slip using nanoparticles, which prevented tight packaging. At the same time, when using hot pressing at  $1750$  °C and a pressure of  $200$  MPa, the samples prepared by slip casting have better characteristics than those based on the compacting of dry powders.

However, the use of hot pressing is a complex and expensive step, therefore, there is a strong desire to create a technological chain of preparation of samples with theoretical transparency, without the use of hot pressing.

Given the above, the most studies are conducted using dry cold pressing of nanopowders. For these purposes, we have tested the method of static pressing of nanoparticles with and without ultrasound, magnetic-pulse pressing and cold isostatic pressing. All of them showed rather close relative densities at the same pressures, which is confirmed by the results presented in [44, 45]. Nominally pure and neodymium-activated yttrium oxide nanopowders, designated by us as  $Y_2O_3$ , 8NDY, 3NDY, and 1NDY (the number before the letter symbol NDY denotes the content of neodymium oxide in mole percent in nanopowder) were used in the experiments. For comparison, the compacts

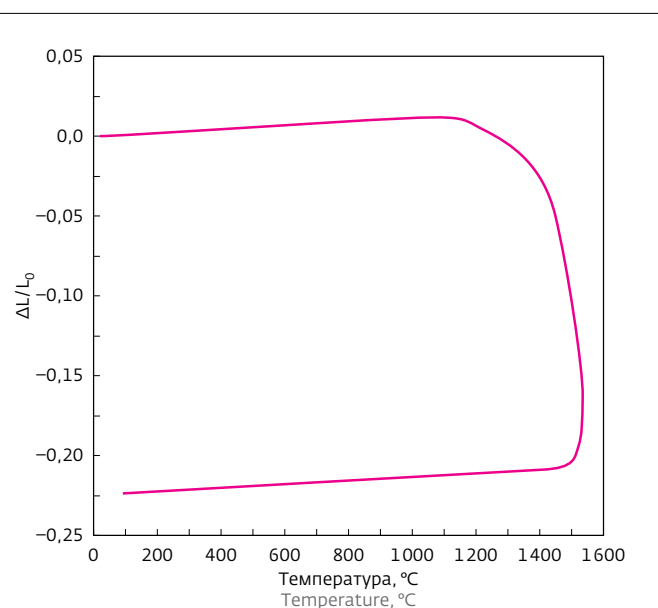


Рис.9. Дилатометрические результаты измерений усадки компактов из  $Nd:Y_2O_3$

Fig. 9. Dilatometric results of measurements of the shrinkage of compacts made of  $Nd:Y_2O_3$



пятен контактов между наночастицами. В случае использования нанопорошков последний процесс ведет к увеличению размеров наночастиц, чего не наблюдается для частиц с размерами ~1 мкм. После 1100 °С наблюдается II стадия, характеризующаяся быстрой усадкой образца. Это связано с диффузионным скольжением зерен и диффузионной подстройкой их формы, а также "испарением" вакансий с поверхности пор в объеме частиц с последующим их выходом на границы кристаллитов и перемещением в приграничном слое. Поскольку размеры частиц в нашем случае малы, межкристаллитных границ много, то процесс усадки происходит достаточно интенсивно.

Это подтверждается данными рис.9, где приведены дилатометрические результаты измерений усадки компакта. Видно, что в диапазоне от 1200 °С до 1540 °С их плотность возрастает от 0,48 до 0,97 от теоретической плотности.

Основной рост кристаллитов происходит на III заключительной стадии спекания после того, как пористость снизилась до 8-10%. Его движущая сила – повышенное энергосодержание и протяженность ("натяжение") границ. Границы движутся к центру своей кривизны. Крупные кристаллиты растут за счет более мелких, атомы которых, пересекая границу, уменьшают свободную поверхностную энергию.

При спекании компактов диффузионные процессы являются определяющими. Поэтому увеличение их скорости путем введения гетеро- и изовалентных добавок, образующих твердые растворы, может существенно ускорить уплотнение. При этом гетеровалентные добавки приводят к образованию вакансий, значительно превышающих их термодинамическое содержание. Введение изовалентных добавок ведет к искажению решетки. Обе эти добавки ведут к ускорению массопереноса, выхода и заполнения пор [49]. При спекании с такими добавками может реализоваться ситуация, когда удаление пор опережает рост кристаллитов. В этом случае эти процессы разделены и кристаллиты растут беспористыми, что способствует синтезу высокопрозрачных керамик. Более того, введение добавок изменяет условия перехода атома через границу, что может существенно сказаться на окончательных размерах кристаллитов.

Нами исследовалось замещение катиона  $Y^{3+}$  в  $Nd^{3+}:Y_2O_3$  ионами  $Lu^{3+}$  или  $Sc^{3+}$  или гетеровалентными ионами  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$ , а также катиона  $Al$  ионом  $Ce^{4+}$  в гранатовых керамиках.

Спекались компакты диаметром 15-32 мм, толщиной 0,5-3,5 мм с относительной плотностью ~0,5.

of dry nanopowders (without plasticizers) of all these types were pressed as uniaxial static pressing (without USV), and under the influence of ultrasonic vibrations. The pressures were 240, 480, and 720 MPa. The diameter of the pressed samples was 14 mm, the height of the samples was 2 ÷ 4 mm. The experimental results in the form of the dependence of the relative density on the pressing pressure at a constant power of USV 3 kW and 0 kW (i.e. without USV) are shown in Fig. 5.

According to the technique described in [46], the parameters of the pressing equation  $b$  and  $P_{cr}$  for each type of nanopowder were determined from the experimental compaction curve. The compression curves of the samples were described by the logarithmic compression equation in dimensionless form [47]:

$$\rho / \rho_{\text{theor}}(P) = b \ln(P / P_{cr}) + 1, \quad (3)$$

where  $\rho$  is the density of the compact,  $\rho_{\text{theor}}$  is the theoretical density,  $b$  is the compaction rate,  $P_{cr}$  is the design pressure at which the theoretical density is reached.

The results obtained show that the relative density of the compacts of the studied nanopowders is slightly dependent on the USV and is determined mainly by the pressing pressure, thereby confirming the findings obtained using other methods.

The effect of nanoparticle size on compacts density is discussed in [47] using the above method, the granular dynamics. The calculations were carried out for nanopowders with particle sizes from 10 to 100 nm. Typically, deterioration of compressibility with decreasing particle sizes is associated with adhesion of the individual particles, which results in the formation of strong aggregates. As possible causes of the size effect are called van der Waals forces of attraction, the absence of plastic deformation of nanoparticles, the formation of chemical bonds, electrostatic interaction, etc.

The authors [47] sought to take into account the most important of these reasons. Their calculations of the dependence of the axial pressure on the density of compacts are shown in Fig. 6.

Under the initial anisotropic configuration, the distribution of particles with the presence of vertical chains and a coordination number exactly equal to two accurately was adopted. It can be seen that as the particle size increases at the same pressing pressures, the density of the compacts increases substantially. We should also pay attention to the important role that the van der Waals forces create



Параметры спекания варьировались в широких пределах: температура спекания  $T=1550-2050$  °C; время спекания  $t_s=1-30$  ч; скорость нарастания температур  $v_T=0,75$  и  $5,0$  К/мин. Влияние этих факторов на характеристики высокопрозрачных керамик будут рассмотрены в следующем разделе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены основные этапы и процессы, имеющие место при приготовлении высокопрозрачных, включая лазерные, керамик. Найдены оптимальные условия (длительность импульса, плотность мощности), при которых производительность получения нанопорошка в зависимости от теплофизических свойств материала изменяется от 10 до 80 г/час. Показано, что получаемые наночастицы слабоагломерированы, имеют сферическую форму и средний размер ~10 нм. Отличительной особенностью таких наночастиц является высокая однородность состава даже при высоком уровне допирования.

Показано, что при прессовании нанопорошков плотность компактов не зависит от метода сухого прессования и определяется давлением, хотя уровень остаточных механических напряжений различается. Прессование производилось при давлениях 250–300 МПа, при которых плотности компактов составили ~50%.

После спекания таких компактов при оптимальных температурах образцы были пригодны для использования в качестве активных элементов твердотельных лазеров.

*Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-003 (2016–2017) и при поддержке РФФИ проекта № 17-08-00064.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Rath W. and Brettschneider C.** Industrial Laser Materials Processing. – Laser Technik Journal, 2014, № 11, p.23–27.
2. **Richardson M.** Laser Materials Processing Technologies and the Future. – Conference on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim, 2015, paper 25D3–1, 24–28 August, Busan, South Korea.
3. **Malinauskas M., Žukauskas A., Hasegawa S., Hayasaki Y., Mizeikis V., Buividas R., Juodkasis S.** Ultrafast laser processing of materials: from science to industry. – Light: Science & Applications, 2016, № 5, p. e16133(1–14).
4. National Ignition Facility & Photon Science. Lawrence Livermore National Laboratory. Web-site: <http://lasers.llnl.gov/>.
5. HiPER. HiPER Project. Web-site: <http://hiper-laser.org/>.
6. Laser Megajoule. The Megajoule Laser facility. Web-site: <http://lmj.ceea.fr/index-en.htm>.
7. **Парафонова В.** Ядерный синтез в лазерной искре. – Наука и жизнь, 2003, № 2, с. 2–9.

(curve 4). Of course, there is no exact agreement with the experimental data, but the trend can be traced unequivocally.

This fact raises the question of which nanopowders are most preferable for the synthesis of laser ceramics. On the one hand, small particles due to high surface energy provide high sinterability, and in the case of laser nanopowders, greater solubility of the ingredients in each other and homogeneity of the particle, and on the other hand, a worse compressibility. This question remains open in relation to the synthesis of laser ceramics up to this point.

Further, the results obtained using a nanopowder with an average particle size of 10–20 nm and uniaxial static pressing will be presented for the preparation of compacts with dimensions less than 30 mm. Cold isostatic pressing was used for compacts of larger diameter.

## ANNEALING OF COMPACTS

The prepared compacts with a relative density of 0.46–0.58 are usually calcined to remove organic matter, dooxidation, and sometimes to provide phase transformations. The latter case is the most complex and interesting. Let us consider the processes occurring upon calcination in compacts of  $Nd^{3+}:Y_2O_3$  monoclinic phase [48]. The results of analysis by the differential scanning calorimetry method of such a compact are shown in Fig. 7.

The initial endothermic peak of the heat flux is well known; it characterizes the removal of mechanically bound water and carbon dioxide. The next endothermic peak, according to the literature, appears to be due to the decomposition of yttrium hydroxide and yttrium hydrogen carbonate, which are formed on the surface of nanoparticles when interacting with air moisture. Their decomposition at about 327 °C is accompanied by the liberation of water and  $CO_2$ .

A weak exothermic peak at about 465 °C is also known and is associated with the burnout of organic matter inevitably falling into nanopowders under ordinary laboratory conditions.

A prolonged exothermic process is superimposed on these processes at a temperature above 200 °C. We associate it with the oxidation of yttrium oxide. This is indicated by the following. If we divide the extracted energy in this process ~350 J/g by the enthalpy of yttrium oxide formation (–8432 J/g), then we find the coefficient of non-stoichiometry in oxygen  $\delta_O = 4.1 \cdot 10^{-2}$ , which agrees well with the known measurements of the nonstoichiometry of



8. Laser interferometer gravitational-wave observatory. Caltech. Web-site: <http://ligo.caltech.edu/>.
9. Virgo. European Gravitational Observatory. Web-site: <http://egogw.it/public/about/whatis.aspx>.
10. The German-British gravitational wave detector. Max Planck Institute. Web-site: <http://www.geo600.org/>.
11. **Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K. and Yoshida K.** Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers. – J. Am. Ceram. Soc., 1995, vol. 78 (4), p.1033–1040.
12. **Ikesue A., Aung Y. L., Lupei V.** Ceramic lasers, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2013.
13. **Ikesue A. and Aung Y. L.** Synthesis of Yb:YAG ceramics without sintering additives and their performance. – J Am Ceram Soc., 2017, vol. 100, p.26–30.
14. **Latham W. P., Lobad A., Newell T. C., Stalna Ker D., Phipps C.** 6.5 kW, Yb:YAG ceramic thin disk laser. – AIP Conf. Proc., 2010, № 1278, p.758–764.
15. **Peng Y. H., Cheng J., Cheah Y. Y. et al.** High brightness continuous wave ceramic Yb:LuAG thin-disk laser. – Opt. Express, 2015, vol. 23, p.19618–19623.
16. **Liu W., Li J., Jiang B., Zhang D., Pan Y.** 2.44 kW laser output of Nd:YAG ceramic slab fabricated by a solid-state reactive sintering. – Journal of Alloys and Compounds, 2012, vol. 538, p.258–261.
17. **Chen J., Li J., Xu J. et. al.** 4350 W quasi-continuous-wave operation of a diode face-pumped ceramic Nd:YAG slab laser. – Optics & Laser Technology, 2014, vol. 63, p.50–53.
18. **Yamamoto R. M., Bhachu B. S., Cutter K. P., Fochs S. N., Letts S. A., Parks C. W., Rotter M. D., Soules T. F.** The use of large transparent ceramics in a high powered, diode pumped solid state laser. – Advanced Solid-State

monoclinic yttrium oxide. The oxidation of yttrium oxide is followed by an avalanche-like exothermic transition from the monoclinic phase to the cubic phase.

Then follows a protracted endothermic process, which in our opinion is due to a reoxidation reaction, when excess molecular oxygen ions are incorporated into the anionic sites of the crystal lattice. This is indicated by the appearance in the luminescence spectrum of compacts, calcined at a temperature above 950 °C, the bands of the molecular oxygen ion. And as the intensity of the bands increases with the temperature raise, indicating an increase in the concentration of the molecular oxygen ion in the crystal structure of  $Y_2O_3$ .

Fig. 8 shows the dependence of the grain size on the calcination temperature. Each point on the graph corresponds to its own pattern. It can be seen that the grain sizes grow reasonably from 24 to 77 nm with an increase in temperature from 715 °C to 1300 °C, and the last point, apparently, is caused by a measurement error. The dependence of the mechanical stresses and density of compacts on temperature is also given there: after transformation at 715 °C into a cubic phase which parameters are greater than in the monoclinic one, mechanical



- Photonics, 2008, paper WC5, 27–30 January, Nara, Japan.
19. Northrop Grumman Scales New Heights in Electric Laser Power, Achieves 100 Kilowatts From a Solid-State Laser. Web-site: <http://news.northropgrumman.com/news/releases/photo-release-northrop-grumman-scales-new-heights-in-electric-laser-power-achieves-100-kilowatts-from-a-solid-state-laser>.
  20. **Mason P., Divoký M., Ertel K., Pilař J., Butcher T., Hanuš M., Banerjee S., Phillips J., Smith J., De Vido M., Lucianetti A., Hernandez-Gomez C., Edwards C., Mocek T., Collier J.** Kilowatt average power 100 J-level diode pumped solid state laser. – *Optica*, 2017, vol. 4 (4), p. 438–439.
  21. **Tokurakawa M., Takaichi K., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.** Diode-pumped 188fs mode-locked Yb<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic laser. – *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 90, p. 071101 (3).
  22. **Endo M., Ito I., Kobayashi Y.** Direct 15-GHz mode-spacing optical frequency comb with a Kerr-lens mode-locked Yb: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic laser. – *Opt. Express* 23 (2), 2015, p.1276–1282.
  23. **Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Noriyuki M., Yanagitani T., Kaminskii A.A.** Diode-pumped ultrashort-pulse generation based on Yb<sup>3+</sup>: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic multi-gain-media oscillator. – *Opt. Express*, 2009, vol. 17 (5), p.3353–3361.
  24. **Kagan M.A., Khazanov E.A.** Compensation for thermally induced birefringence in polycrystalline ceramic active elements. – *Quantum Electron.*, 2003, vol. 33 (10), p.876–882.
  25. **An L., Ito A., Goto T.** Effect of sintering temperature on the transparency and mechanical properties of lutetium aluminum garnet fabricated by spark plasma sintering. – *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, vol. 32 (12), p.3097–3102.
  26. **An L., Ito A., Goto T.** Transparent yttria produced by spark plasma sintering at moderate temperature and pressure profiles. – *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, vol. 32 (5), p.1035–1040.
  27. **An L., Ito A., Zhang J., Tang D., Goto T.** Highly transparent Nd<sup>3+</sup>: Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by spark plasma sintering and its laser oscillation. – *Opt. Mater. Express*, 2014, vol. 4 (7), p. 1420–1426.
  28. **Kijko V.S., Maksimov R. N., Shitov V.A., Demakov S. L., Yurovskikh A. S.** Sintering of transparent Yb-doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics using nanopowder produced by laser ablation method. – *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 643, p. 207–211.
  29. **Sokol M., Kalabukhov S., Kasiyan V., Dariel M. P., Frage, N.** Functional Properties of Nd: YAG Polycrystalline Ceramics Processed by High-Pressure Spark Plasma Sintering (HPSPS). – *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, № 99, p. 802–807.
  30. **Zhang W., Lu T., Ma B., Wei N., Lu Zh, Li F., Guan Y., Chen X., Liu W., Qi L.** Improvement of optical properties of Nd: YAG transparent ceramics by post-annealing and post hot isostatic pressing. – *Optical Materials*, 2013, vol. 35 (12), p. 2405–2410.
  31. **Yang Zhang Y., Cai M., Jiang B., Fan J., Zhou Ch., Mao X., Zhang L.** Microstructure of grain boundary in post-annealed Sinter plus HIPed Nd: Lu3Al5O12 ceramics. – *Opt. Mater. Express*, 2014, № 4, p.2182–2189.
  32. **Chrétien L., Boulesteix R., Maître A., Sallé C., Reignoux Y.** Post-sintering treatment of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd: YAG) transparent ceramics. – *Opt. Mater. Express*, 2014, № 4, p.2166–2173.
  33. **Wang Zh., Zhang L., Hao Yang H., Zhang J., Wang L., Zhang Q.** High optical quality Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics with fine grain size fabricated by low temperature air pre-sintering and post-HIP treatment. – *Ceramics International*, 2016, vol. 42 (3), p. 4238–4245.

stresses increase with the temperature raise, followed by a certain decrease, accompanied simultaneously by a shock of condensation of compacts, that we also interpreted as a mechanical ordering of grains. Further, the behavior of the curves is logical: the density of compacts increases, mechanical stresses decrease.

### SINTERING OF COMPACTS

Sintering can be conditionally divided into three stages. The dependencies shown in Fig. 8, characterize the processes in two of the three stages of sintering.

In stage I, there is no shrinkage of the compact (700–1100 °C), but mass transfer from convex to concave surfaces occurs, mainly by near-surface diffusion. This leads to a decrease in the free surface of nanoparticles, which means that they smooth out, spheroidize and increase the size of contact spots between nanoparticles. In the case of nanopowders, the latter process leads to an increase in the dimensions of the nanoparticles, which is not observed for particles with dimensions of ~ 1 μm. After 1100 °C, a second stage is observed, characterized by rapid shrinkage of the sample. This is due to the diffusion sliding of the grains and the diffusion adjustment of their shape, as well as the "evaporation" of vacancies from the pore surface in the bulk of the particles, with their subsequent exit to the crystallite boundaries and displacement in the boundary layer. Since the particle sizes in our case are small, there are many intercrystalline boundaries, then the shrinkage process occurs quite intensively.

This is confirmed by the data in Fig. 9, which shows the dilatometric results of shrinkage measurements of a compact. It can be seen that in the range from 1200 °C to 1540 °C their density increases from 0.48 to 0.97 of the theoretical density.

The main growth of crystallites occurs at the third final stage of sintering after the porosity has decreased to 8–10%. Its driving force is increased energy content and extent ("tension") of boundaries. The boundaries move to the center of their curvature. Large crystallites grow at the expense of smaller ones, whose atoms, crossing the boundary, reduce the free surface energy.

When the compacts are compacted, the diffusion processes are decisive. Therefore, an increase in their rate by introducing hetero- and isovalent additives that form solid solutions can significantly accelerate the compaction. In this case, heterovalent additives lead to the formation of vacancies that are much higher





34. Li Sh., Peng P., Zhu X., Jiang N., Ivanov M., Li Ch., Xie T., Kou H., Shi Y., Chen H., Pan Y., Hreniak D., Li J. Post-treatment of nanopowders-derived Nd: YAG transparent ceramics by hot isostatic pressing. – *Ceramics International*, 2017, vol. 43 (13), p.10013–10019.
35. Гаранин С. Г., Дмитриук А. В., Жилин А. А., Михайлов М. Д., Рукавишников Н. Н. Лазерная керамика. 1. Методы получения. – *Оптический журнал*, 2010, Т. 77, № 9, с. 52–68.
36. Гаранин С. Г., Дмитриук А. В., Жилин А. А., Михайлов М. Д., Рукавишников Н. Н. Лазерная керамика. 2. Спектральные и генерационные свойства. – *Оптический журнал*, 2011, Т. 78, № 6, с. 60–70.
37. Wang S. F., Zhang J., Luo D. W., Gu F., Tang D. Y., Dong Z. L., Tan G. E. B., Que W. X., Zhang T. S., Li S., Kong L. B. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. – *Progress in Solid State Chemistry*, 2013, 41 (1–2), p.20–54.
38. Dong J., Ueda K., Yagi H., Kaminskii A. A. Concentration-dependent laser performance of Yb: YAG ceramics and passively Q-switched Yb: YAG/Cr, Ca: YAG lasers. – *Advances in Solid State Lasers Development and Applications*, book edited by Mikhail Grishin, ISBN 978–953–7619–80–0, Published: February 1, 2010 under CC BY-NC-SA 3.0 license.
39. Sanghera J., Kim W., Villalobos G., Shaw B., Baker C., Frantz J., Sadowski B., Aggarwal I. *Ceramic Laser Materials*. – *Materials (Basel)*, 2012, № 5(12), p.258–277.
40. Осипов В. В., Котов Ю. А., Иванов М. Г. Применение мощного импульсно-периодического CO<sub>2</sub> лазера с высоким КПД для получения наноразмерных порошков. – *Изв. РАН. Сер. физ.*, 1999, Т. 63, № 10, с. 1968–1971.
41. Osipov V. V., Kotov Yu. A., Ivanov M. G., Samatov O. M., Lisenkov V. V., Platonov V. V., Murzakaev A. M., Medvedev A. I., Azarkevich E. I. Laser synthesis of nanopowders. – *Laser Physics*, 2006, vol. 16, № 1, p.116–120.
42. Осипов В. В., Лисенков В. В., Платонов В. В., Орлов А. Н., Подкин А. В., Саввин И. А. Исследование импульсов волоконного иттербиевого лазера на вещество с неоднородным показателем преломления. Часть I. Особенности воздействия на мишень из оксида иттрия, Часть II. Получение и характеристики нанопорошков. – *ЖТФ*, 2014, вып. 5, с. 97–105.
43. Korylov Yu. L., Kravchenko V. B., Bagaev S. N., Shemet V. V., Komarov A. A., Karban O. V., Kaminskii A. A. Development of Nd<sup>3+</sup>: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> laser ceramics by high-pressure colloidal slip-casting (NPCSC) method. – *Optical Materials*, 2009, vol. 31, № 5, p.707–710.
44. Boltachev G. Sh., Lukyashin K. E., Shitov V. A., Volkov N. B. Three-dimensional simulations of nanopowder compaction processes by granular dynamics method. – *Physical Review E*, 2013, vol. 88, № 1, p. 012209 (1–12).
45. Осипов В. В., Хасанов О. Л., Шитов В. А., Двилис Э. С., Иванов М. Г., Орлов А. Н., Платонов В. В., Вьюхина И. В., Качаев А. А., Соколов В. М. Оптическая Nd<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> керамика из нанопорошков, спрессованных статическим давлением с ультразвуковым воздействием. – *Российские нанотехнологии*, 2008, № 7–8, с. 474–480.
46. Хасанов О. Л., Соколов В. М., Двилис Э. С., Похолков Ю. П. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики. – *Перспективные материалы*, 2002, № 1, с. 76–83.
47. Болтачев Г. Ш., Волков Н. Б. Размерный эффект в процессах компактирования нанопорошков. – *Письма в ЖТФ*, 2010, Т. 36, вып. 17, с. 96–103.
48. Осипов В. В., Соломонов В. И., Шитов В. А., Лисенков В. В., Спирина А. В., Лукьяшин К. Е. Фазовый переход в нанопорошках оксида иттрия. – *Огнеупоры и техническая керамика*, 2010, № 1–2, с. 56–61.

than their thermodynamic content. The introduction of isovalent additives leads to lattice distortion. Both these additives lead to an acceleration of mass transfer, release and filling of pores. When sintering with such additives, a situation may occur where the removal of pores outstrips the growth of crystallites. In this case, these processes are separated, and the crystallites grow non-porous, which facilitates the synthesis of high-transparency ceramics. Moreover, the introduction of additives changes the conditions for the transition of an atom across the boundary, which can significantly affect the final dimensions of the crystallites.

We have investigated the replacement of the Y<sup>3+</sup> cation in Nd<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Lu<sup>3+</sup> or Sc<sup>3+</sup> ions or the Zr<sup>4+</sup> and Hf<sup>4+</sup> heterovalent ions, and also the Al<sup>4+</sup> cation in garnet ceramics.

The compacts with a diameter of 15–32 mm, a thickness of 0.5–3.5 mm with a relative density of ~0.5 were sintered. The parameters of sintering varied over a wide range: the sintering temperature T = 1550–2050 °C; sintering time t<sub>s</sub> = 1–30 h; the rate of temperature rise vT = 0.75 and 5.0 K/min. The influence of these factors on the characteristics of high-transparency ceramics will be discussed in the next section.

## CONCLUSION

The main stages and processes taking place in the preparation of high-transparent ceramics, including laser ones. The optimal conditions (pulse duration, power density) at which the productivity of nanopowder production is realized, depending on the thermophysical properties of the material, were found to be 10–80 g/h. It is shown that the nanoparticles obtained are weakly agglomerated, have a spherical shape and an average size of ~10 nm. A distinctive feature of such nanoparticles is the high homogeneity of the composition even at a high level of doping.

It is shown that when compacting nanopowders the density of compacts does not depend on the method of dry pressing and is determined by pressure, although the level of residual mechanical stresses differs. Pressing was carried out at pressures of 250–300 MPa, at which compact densities were ~50%.

After sintering such compacts at optimum temperatures, the samples were suitable for use as active elements of solid-state lasers.

*The work was carried out within the framework of the theme of state task No. 0389-2014-003 (2016–2017) and with the support of RFBR project No. 17-08-00064.*