



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

## ЧАСТЬ II. ЛАЗЕРНЫЕ КЕРАМИКИ\*

В. В. Осипов, д. ф. - м. н., В. А. Шитов,  
Р. Н. Максимов, В. И. Соломонов, д. ф. - м. н.,  
К. Е. Лукьяшин, А. Н. Орлов, к. ф. - м. н.,  
Институт электрофизики УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия;  
plasma@iep.uran.ru; osipov@iep.uran.ru

Представлен обзор результатов исследований характеристик высокопрозрачных керамик, приготовленных из нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Показано, что такой подход позволяет повысить величину порога образования "апельсиновой корки" в керамиках с сильноразупорядоченной кристаллической структурой. Это открывает дорогу к применению оксидных материалов с такой структурой в качестве лазерных сред с эффективностью генерации более 50%, а также приводит к упрощению технологии синтеза магнитоактивных керамик и изготовлению высокопрозрачных YAG-образцов без использования спекающих гетеровалентных добавок.

### ВВЕДЕНИЕ

Высокопрозрачные керамики находят все более широкое применение в качестве активных элементов твердотельных лазеров различного назначения, оптической брони, сцинтилляционных датчиков, жаро- и механопрочных окон, колб для мощных ламп высокого давления, линз широкоугольных объективов и т.д. При этом

\* Продолжение. Начало см. ФОТОНИКА, 2017, 7 (69), с. 52-70. В. В. Осипов, В. В. Платонов, В. А. Шитов, Р. Н. Максимов. Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Часть I: особенности получения. - DOI: 10.22184/1993-7296.2017.67.7.36.45.

# HIGHLY TRANSPARENT CERAMICS ON THE BASIS OF NANOPOWERS, SYNTHESIZED IN A LASER PLUME.

## PART II. LASER CERAMICS

V. V. Osipov, *Doc. of Sc. (Phys. - Math.)*, V. A. Shitov,  
R. N. Maksimov, V. I. Solomonov, *Doc. of Sc.*  
(*Phys. - Math.*), K. E. Lukyashin, A. N. Orlov,  
*Cand. of Sc. (Phys. - Math.)*, Ekaterinburg, Russia;  
plasma@iep.uran.ru osipov@iep.uran.ru

In this work we report on the investigation of characteristics of highly transparent ceramics on the basis of nanopowders synthesized in laser plume. It is shown that this approach enables to increase the "orange peel" formation threshold in the ceramics with strongly disordered crystalline structure. It opens the road to application of oxide materials with such a structure as the gain media with oscillation efficiency higher than 50% and also leads to simplification of the synthesis technology of magnetoactive ceramics and to production of highly transparent YAG samples without the use of sintering heterovalent additives.

### INTRODUCTION

Highly transparent ceramics are more commonly used as active elements of solid-state lasers intended for various purposes, optical armor, scintillation sensors, heat and mechanically resistant windows, bulbs for high-power high-pressure lamps, wide-angle lenses, etc. In this case, the greatest difficulties occur in the laser ceramics synthesis, which require the achievement of density and transparency, close to the theoretical values. To implement these requirements, synthetic methods based on hot isostatic pressing [1], spark plasma consolidation [2], and vacuum sintering with heterovalent ions doping have been developed [3]. The latter option is more attractive due to less expensive and simple technology. However, this approach, with a significant concentration of additives (>1 mol%), has a significant drawback due to the release of heterovalent ions during sintering into the regions adjacent to the area's intercrystalline boundaries. This causes the appearance of an "orange peel" [4], which reduces the transparency and distorts the radiation wave front upon generation [5]. However, the possibilities



наибольшие трудности имеют место при синтезе лазерных керамик, требующих достижения плотности и прозрачности, близких к теоретическим значениям. Для реализации этих требований разработаны методики синтеза на основе горячего изостатического прессования [1], искровой плазменной консолидации [2] и вакуумного спекания с допированием гетеровалентными ионами [3]. Последний вариант из-за менее дорогой и несложной технологии является более привлекательным. Однако такой подход при значительной концентрации добавок (>1 мол. %) таит в себе существенный недостаток, обусловленный выходом гетеровалентных ионов при спекании в прилегающие к межкристаллитным границам области. Это вызывает появление "апельсиновой корки" [4], снижающей прозрачность и искажающей волновой фронт излучения при генерации [5]. Однако возможности такого подхода при синтезе оксидных керамик можно расширить, используя нанопорошки, получаемые методом лазерной абляции, где синтез наночастиц происходит при высокой температуре и быстром охлаждении. Это обеспечивает высокую однородность наночастиц и керамик на их основе [6].

Рассмотрим характеристики ряда керамик различного назначения, приготовленных с использованием нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Данные о технологии приготовления образцов будут приведены только в случае имеющих отличий от изложенных в работе [6].

### КЕРАМИКИ С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Такие керамики создают, заменяя катионы матрицы примесными катионами. Это ведет к изменению локальных кристаллических полей в позициях ионов-активаторов и, как следствие, к уширению спектральных линий и полосы усиления. Это важно для уменьшения длительности лазерных импульсов в режиме синхронизации мод и увеличения диапазона плавной перестройки частоты излучения лазера.

Целенаправленное уширение полосы лазерного перехода было реализовано в керамическом иттрий-алюминиевом гранате [7] при замещении части ионов алюминия ионами скандия, т.е. ионом одинаковой валентности. В такой керамике, активированной  $\text{Nd}^{3+}$ , на его оптических переходах в области 1 мкм была получена длительность лазерного импульса 10 пс, а при замене неодима на иттербий она была уменьшена до 96 фс [8].

of this approach in the oxide ceramics synthesis can be extended using nanopowders obtained by laser ablation, where the nanoparticles are synthesized at high temperature and rapid cooling. This ensures a high homogeneity of nanoparticles and ceramics based on them [6].

Let's consider the characteristics of a number of ceramics intended for various purposes, produced using nanopowders synthesized in a laser plume. The information about sample preparation technology will be given only if there is a difference from the data described in [6].

### CERAMICS WITH DISORDERED CRYSTALLINE STRUCTURE

Such ceramics are formed by replacing matrix cations with impurity cations. This leads to a change in the local crystalline fields in the positions of the activator ions and, therefore, to broadening of the spectral lines and the gain band. This is important for reducing the duration of laser pulses in the mode-locked mode and for increasing the range of smooth tuning of the laser radiation frequency.

The focused broadening of the laser transition band was implemented in ceramic yttrium-aluminum garnet [7], when a part of aluminum ions was replaced by scandium ions, i. e. ion of the same valence. In this ceramic, activated by  $\text{Nd}^{3+}$ , a laser pulse with a duration of 10 ps was obtained on its optical transitions in the 1  $\mu\text{m}$  region, and when the neodymium was changed to ytterbium, it was reduced to 96 fs [8].

At the same time, it was found [9] that the greatest broadening of the gain band is achieved in the ceramics based on yttrium oxide with the introduction of heterovalent ions. However, in [4,5] the doping with such ions did not allow achieving the transparency necessary for high-performance generation [10]. According to the authors, this was prevented by the formation of an "orange peel" due to the increased concentration of dopants near the intercrystalline boundaries. Since this class ceramic is important for the development of laser technology, we investigated its creation using two approaches.

In the first case, the traditional approach [3] was implemented, i. e. the ceramics were synthesized from nanopowders of simple oxides  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ , mixed in the required ratio. We refer to them as to "mixed" powders. The second approach is original [11] and consists in the fact that the necessary components were mixed in the preparation of a laser target, and the synthesis of nanoparticles occurred in a laser plume, i. e. at high temperature and rapid (<1 ms) cooling. Let's refer to these powders as to "laser" ones.

В то же время было обнаружено [9], что наибольшее уширение полосы усиления достигается в керамиках на основе оксида иттрия при введении гетеровалентных ионов. Однако в [4, 5] допирование такими ионами не позволило достичь прозрачности, необходимой для достижения высокоэффективной генерации [10]. Этому препятствовало, по мнению авторов, образование "апельсиновой корки", обусловленной повышенной концентрацией допантов вблизи межкристаллитных границ. Поскольку керамика такого класса важна для развития лазерной техники, мы использовали в исследованиях два подхода.

В первом случае реализовывался традиционный подход [3]: керамика синтезировалась из нанопорошков простых оксидов  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , смешанных в нужном соотношении. Назовем их "смесевые" порошки. Второй подход является оригинальным [11] и состоит в том, что необходимые компоненты смешивались при приготовлении лазерной мишени, а синтез наночастиц происходил в лазерном факеле, т.е. при высокой температуре и быстром (<1 мс) охлаждении. Назовем данные порошки "лазерными".

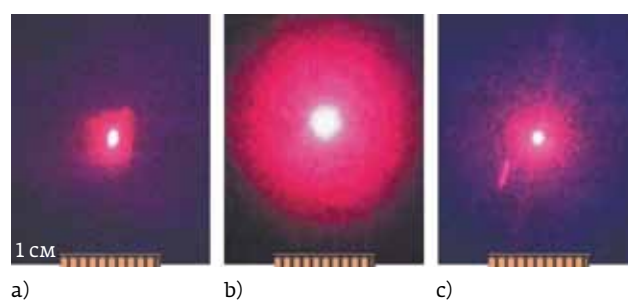
С использованием этих подходов были приготовлены образцы керамики на основе оксида иттрия с добавками  $\text{HfO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$ . Образцы были толщиной 2–3 мм и диаметром 11 мм. Анализ внешнего вида образцов керамики на основе оксида иттрия, полученных различными подходами, показывает, что они различаются незначительно. Различия проявляются при исследовании их светорассеяния. На рис.1 приведены фотографии исходного излучения лазера ( $\lambda=633$  нм), падающего на экран, и излучения, прошедшего через образцы из "смесевых" и "лазерных" порошков, имеющих один и тот же химический состав  $[(\text{Yb}_x\text{Lu}_y\text{Y}_{1-x-y})_2\text{O}_3]_{1-z}(\text{ZrO}_2)_z$ . Видно, что керамика, приготовленная из "смесевых" порошков, обладает большим светорассеянием и прозрачностью на 15–20% ниже, чем керамика, приготовленная из лазерных порошков [11]. Поэтому она пока не пригодна для получения высокоэффективной генерации, и мы исследовали керамики, приготовленные из "лазерных" порошков.

В них разупорядоченность кристаллической структуры проявляется в уширении полос излучения на лазерных переходах между штарковскими уровнями  $^4\text{F}_{3/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  иона неодима и  $^2\text{F}_{5/2} \leftrightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  (рис. 2). Более того, обнаружено, что ввод добавок приводит к полному перекрытию (на уровне менее 0,4 от максимальной интенсивности) контуров двух полос излучения неодима

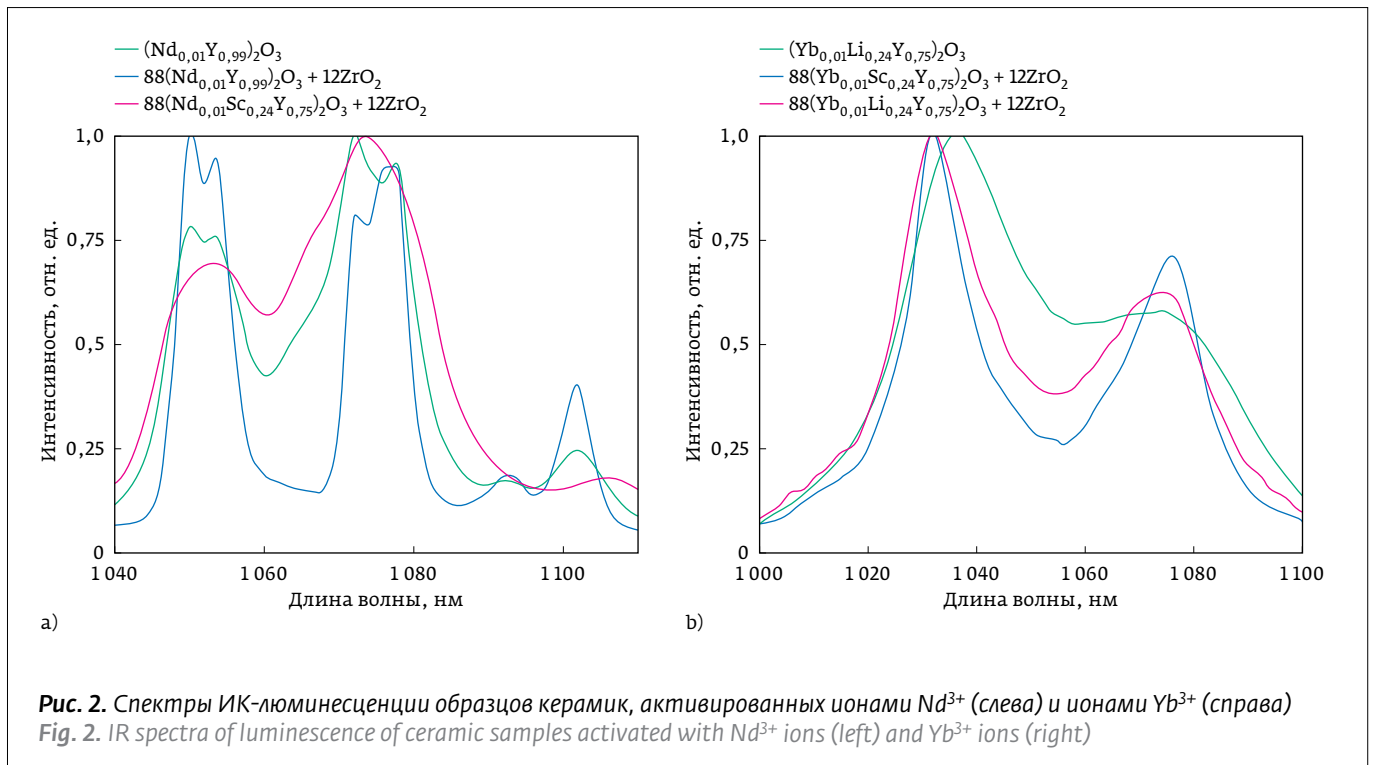
Using these approaches, the samples of ceramics based on yttrium oxide with  $\text{HfO}_2$  or  $\text{ZrO}_2$  additives were prepared. The samples were 2–3 mm thick and 11 mm in diameter. Analysis of the appearance of the ceramics' samples based on yttrium oxide, obtained by different approaches, shows that they differ insignificantly. The differences are manifested in the study of their light scattering. Figure 1 shows photographs of the initial radiation of the laser ( $\lambda=633$  nm) incident on the screen and of the radiation passing through samples of "mixed" and "laser" powders having the same chemical composition  $[(\text{Yb}_x\text{Lu}_y\text{Y}_{1-x-y})_2\text{O}_3]_{1-z}(\text{ZrO}_2)_z$ . It can be seen that the ceramic made of "mixed" powders possesses a large light scattering and transparency by 15–20% lower than that made of laser powders [11], therefore it is not yet suitable for obtaining high-performance generation. In this connection, the ceramics prepared from "laser" powders were investigated further.

Their disordered crystalline structure manifests itself in the broadening of the emission bands at laser transitions between the Stark levels of the neodymium ion  $^4\text{F}_{3/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  and of the  $\text{Yb}^{3+}$  ion  $^2\text{F}_{5/2} \leftrightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  (Fig. 2). Moreover, it was found that the additives lead to a complete overlap (at a level less than 0.4 of the maximum intensity) of the contours of the two neodymium emission bands at  $\lambda = 1060$  nm and 1075 nm (Fig. 2, left). This leads to the formation of a continuous emission band with a width of up to 50 nm (on the base) in the range of 1040–1090 nm. [9–11].

In the optical ceramics activated with ytterbium, the above additives also lead to broadening of the luminescence bands at  $\lambda = 1030$  and 1075 nm on a laser transition between the Stark levels of the  $\text{Yb}^{3+}$



**Рис. 1.** Исходное излучение полупроводникового лазера ( $\lambda=633$  нм), падающее на экран (а), и излучение, прошедшее через керамические образцы  $[(\text{Yb}_x\text{Lu}_y\text{Y}_{1-x-y})_2\text{O}_3]_{1-z}(\text{ZrO}_2)_z$  из "смесевых" (b) и лазерного (c) порошков  
**Fig. 1.** The initial radiation of a semiconductor laser ( $\lambda = 633$  nm) incident on the screen (a) and the radiation transmitted through the ceramic samples  $[(\text{Yb}_x\text{Lu}_y\text{Y}_{1-x-y})_2\text{O}_3]_{1-z}(\text{ZrO}_2)_z$  from the "mixed" (b) and laser (c) powders



при  $\lambda=1060$  нм и  $1075$  нм (рис. 2, слева). Это ведет к образованию сплошной полосы излучения шириной до 50 нм (по основанию) в диапазоне 1040–1090 нм [9–11].

В оптической керамике, активированной иттербием, ввод указанных выше добавок также приводит к уширению полос люминесценции при  $\lambda=1030$  и  $1075$  нм на лазерном переходе между штарковскими уровнями  ${}^2F_{5/2} \leftrightarrow {}^2F_{7/2}$  иона  $Yb^{3+}$  (рис. 2, справа). Полное перекрытие полос наблюдается при уровне 0,25 от максимальной интенсивности. На нем ширина сплошной полосы достигает 100 нм по основанию [11, 12].

В керамиках с добавками циркония и гафния было обнаружено присутствие трехвалентных ионов  $Hf^{3+}$  и  $Zr^{3+}$  [11–14], что подтверждается спектрами электронного парамагнитного резонанса [13,14]. В кристалле ионы  $3d^{10}4d^1Zr^{3+}$  и  $4f^{14}5d^1Zr^{3+}$  образуют по два штарковских уровня: орбитальные дублет (E) и триплет ( $T_2$ ), энергетический зазор между которыми равен силе кристаллического поля в позициях этих ионов. В оксиде иттрия эти ионы замещают ионы иттрия в двух позициях  $C_2$  и  $C_{3i}$ , отличающихся симметрией и силой кристаллического поля. Поэтому в спектрах импульсной катодолуминесценции керамик, содержащих цирконий или гафний, оба иона ( $Hf^{3+}$  и  $Zr^{3+}$ ) излучают по две полосы при  $\lambda=818$  нм и  $900$  нм шириной около 30 нм каж-

ион ${}^2F_{5/2} \leftrightarrow {}^2F_{7/2}$  (Fig.2, right). A complete overlap of the bands is observed at a minimum level of 0.25 of the maximum intensity with the width of the continuous band at this level reaching 100 nm on the base [11,12].

In the ceramics with additions of zirconium and hafnium, the trivalent  $Hf^{3+}$  and  $Zr^{3+}$  ions were found [11–14], which is confirmed by electron paramagnetic resonance spectra [13, 14]. In the crystal,  $3d^{10}4d^1Zr^{3+}$  and  $4f^{14}5d^1Zr^{3+}$  ions form two Stark levels: the orbital doublet (E) and the triplet ( $T_2$ ), with the energy gap equal to the strength of the crystal field in the positions of these ions. In yttrium oxide, these ions replace yttrium ions in two positions  $C_2$  and  $C_{3i}$ , differing in symmetry and the strength of the crystalline field. Therefore, in the pulsed cathodoluminescence spectra of the ceramics containing zirconium or hafnium, both ions ( $Hf^{3+}$  and  $Zr^{3+}$ ) emit two bands each, at  $\lambda = 818$  nm and  $900$  nm about 30 nm wide [11, 12]. Furthermore, the energy of the radiative level of the short-wave band ( $12225$   $cm^{-1}$ ) of the  $Hf^{3+}$  and  $Zr^{3+}$  ions coincides with the energy of the pumping level of  ${}^4F_{5/2}$  ( $12138$ – $12436$   $cm^{-1}$ ) of the neodymium ion, and the energy of the radiative level of the second longer wavelength band ( $11100$   $cm^{-1}$ ) – with that of the upper laser level  ${}^4F_{3/2}$  ( $11208$ – $11404$   $cm^{-1}$ ) of the  $Nd^{3+}$  ion. It is because of the negative influence of the  $Hf^{3+}$  and  $Zr^{3+}$  ions on the inverse population of the laser levels caused by this coincidence, that we have not obtained laser generation on the neodymium ion



дая [11,12]. Причем энергия излучательного уровня коротковолновой полосы ( $12225 \text{ см}^{-1}$ ) ионов  $\text{Hf}^{3+}$  и  $\text{Zr}^{3+}$  совпадает с энергией уровня накачки  ${}^4\text{F}_{5/2}$  ( $12138\text{--}12436 \text{ см}^{-1}$ ) иона неодима, а энергия излучательного уровня второй более длинноволновой полосы ( $11100 \text{ см}^{-1}$ ) – с энергией верхнего лазерного уровня  ${}^4\text{F}_{3/2}$  ( $11208\text{--}11404 \text{ см}^{-1}$ ) иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Именно из-за негативного влияния ионов  $\text{Hf}^{3+}$  и  $\text{Zr}^{3+}$  на инверсную населенность лазерных уровней, обусловленного таким совпадением, нами не была получена лазерная генерация на переходах иона неодима в керамиках с разупорядоченной кристаллической структурой с добавками гафния или циркония.

Иная ситуация имеет место для активаторного иона  $\text{Yb}^{3+}$ . Энергия его верхнего лазерного уровня  ${}^2\text{F}_{5/2}$  ( $10240\text{--}10673 \text{ см}^{-1}$ ) меньше энергии излучательных уровней ионов  $\text{Hf}^{3+}$  и  $\text{Zr}^{3+}$ . Поэтому ионы  $\text{Hf}^{3+}$  и  $\text{Zr}^{3+}$  не оказывают влияния на заселенность уровня  ${}^2\text{F}_{5/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$ . Это позволило в разупорядоченной керамике, созданной из "лазерных" нанопорошков твердого раствора, со сложным составом  $0,88[(\text{Yb}_{0,01}\text{Lu}_{0,24}\text{Y}_{0,75})_2\text{O}_3] + 0,12\text{ZrO}_2$  получить генерацию лазерного излучения [11]. Генерационные свойства исследовались в трехзеркальном V-образном резонаторе, образованном двумя сферическими зеркалами с радиусами кривизны 100 мм и выходным плоским зеркалом с коэффициентом пропускания 1,2%; 2,4% и 5,0%. Активный элемент в виде отполированного керамического диска толщиной 1,27 мм устанавливался в резонаторе между сферическими зеркалами под углом Брюстера. Накачка осуществлялась через дихроичное сферическое зеркало с коэффициентом отражения 99,9% в диапазоне 1020–1100 нм и коэффициентом пропускания 98% в диапазоне 950–980 нм излучением лазерного диода с волоконным выходом мощностью 9 Вт при длине волны 975 нм и ширине полосы 3 нм. С выходным зеркалом с коэффициентом пропускания 1,2%; 2,4% и 5,0% была достигнута дифференциальная эффективность 16,5%; 26,0% и 29,0% при оптической эффективности 6,8%; 7,0% и 9,5%, соответственно.

Относительно невысокие значения полученных параметров лазерной генерации обусловлены образованием "апельсиновой корки" в керамике с большим содержанием (12 мол.%) циркония. В керамике состава  $0,95[(\text{Yb}_{0,05}\text{Lu}_{0,15}\text{Y}_{0,80})_2\text{O}_3] + 0,05\text{ZrO}_2$  с уменьшенным до 5 мол.% с содержанием спекающей добавки  $\text{ZrO}_2$  "апельсиновая корка" явно не проявляет себя. При исследовании генерационных свойств [15] выявлено, что полоса лазерной генерации на этой

transitions in the ceramics with disordered crystalline structure with additions of hafnium or zirconium.

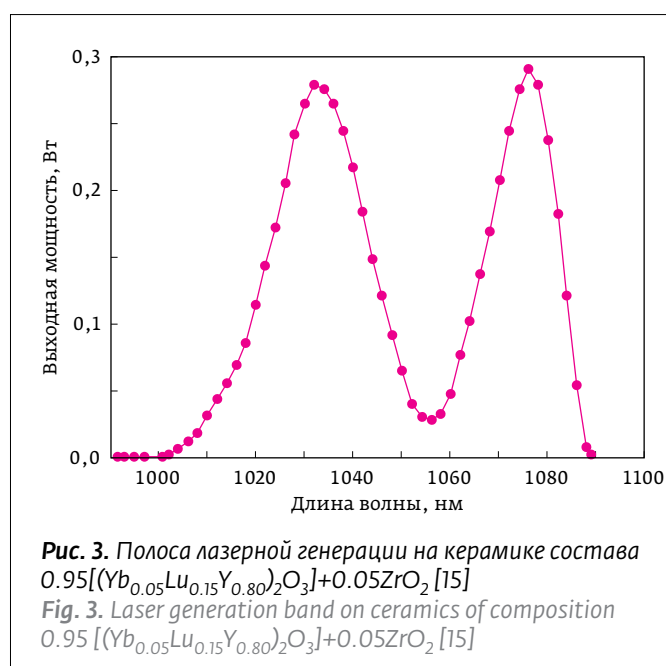
Another situation is observed for the activator  $\text{Yb}^{3+}$  ion. The energy of its upper laser level  ${}^2\text{F}_{5/2}$  ( $10240\text{--}10673 \text{ см}^{-1}$ ) is less than the energy of the radiative levels of  $\text{Hf}^{3+}$  and  $\text{Zr}^{3+}$  ions. Therefore, the  $\text{Hf}^{3+}$  and  $\text{Zr}^{3+}$  ions do not affect the population of the  ${}^2\text{F}_{5/2}$  level of the  $\text{Yb}^{3+}$  ion, which allowed generation of laser radiation in disordered ceramic consisting of  $0,88[(\text{Yb}_{0,01}\text{Lu}_{0,24}\text{Y}_{0,75})_2\text{O}_3] + 0,12\text{ZrO}_2$  [11] obtained from "laser" nanopowders of a solid solution. The generation properties were investigated in a three-mirror V-shaped resonator formed by two spherical mirrors with radii of curvature of 100 mm and an output plane mirror with a transmittance of 1.2, 2.4 and 5.0%. The active element in the form of a polished ceramic disk 1.27 mm thick was installed in the resonator between spherical mirrors at the Brewster angle. Pumping was carried out through a dichroic spherical mirror with a reflection coefficient of 99.9% in the range of 1020–1100 nm and a transmittance factor of 98% in the range of 950–980 nm by a laser diode radiation with a fiber output of 9 W at a wavelength of 975 nm and a bandwidth of 3 nm. With an output mirror with a transmittance factor of 1.2, 2.4 and 5.0%, the differential efficiency was 16.5, 26.0 and 29.0% with an optical efficiency of 6.8, 7.0 and 9.5%, respectively.

Relatively low values of the laser generation parameters obtained are due to the presence of an "orange peel" in the ceramics with a high content (12 mol%) of zirconium. In the ceramic consisting of  $0,95[(\text{Yb}_{0,05}\text{Lu}_{0,15}\text{Y}_{0,80})_2\text{O}_3] + 0,05\text{ZrO}_2$  with a content of the sintering additive  $\text{ZrO}_2$  reduced to 5 mol%, the "orange peel" is not clearly manifested. While investigating the generation properties [15], it was found that the laser generation band on this ceramic (Fig.3) practically coincides with the IR-luminescence band (Fig. 2, right), its width reaches 97 nm at the base, which is currently a record value in the visible and near-IR wavelengths.

On this entire band, quasi-continuous generation with a differential efficiency equal to 49.3% and 51.2% in the band maxima at the wavelengths of 1077 and 1032 nm, respectively, was obtained. These factors provide good prospects for the development of lasers with ultrashort pulses and lasers with a wide range of smooth frequency tuning.

### CERAMICS OF YTTRIUM-ALUMINUM GARNET

Taking into account the importance for the creation of technological lasers and high-scale laser systems, the great attention has been paid to YAG ceramics, doped with Nd or Yb. Extensive studies have been carried out, the results of which have been presented in a number of reviews, for example, [16, 17], and monographs [18],



керамике (рис.3) практически совпадает с полосой ИК-люминесценции (рис.2, справа), ее ширина достигает 97 нм по основанию. На данный момент это является рекордной величиной в видимом и ближнем ИК-диапазоне длин волн.

На всей этой полосе получена квазинепрерывная генерация с дифференциальной эффективностью равной 49,3% и 51,2% в максимумах полосы на длинах волн 1077 и 1032 нм, соответственно. Эти факторы обуславливают хорошие перспективы создания лазеров с ультракороткой длительностью импульсов и лазеров с широким диапазоном плавной перестройки частоты излучения.

### КЕРАМИКА ИЗ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Учитывая важность для создания технологических лазеров и крупномасштабных лазерных систем, YAG-керамикам, допированным Nd или Yb, мы уделяли огромное внимание. Были проведены обширные исследования, результаты которых изложены в ряде обзоров, например [16, 17], и монографии [18], разработаны методы получения нанопорошков, компактирования и спекания, позволяющие синтезировать образцы с прозрачностью, близкой к теоретической [18], и генерировать в них излучение с эффективностью более 74% [18].

Результаты высокого уровня были получены с использованием как горячего изостатического прессования (HIP), так и вакуумного спекания, но при этом обязательным было присутствие

the methods for obtaining nanopowders, compaction and sintering have been developed that make it possible to synthesize samples with a transparency close to the theoretical one [18] and to generate a radiation with an efficiency of more than 74%. [18].

High-level results were obtained using both hot isostatic pressing (HIP) and vacuum sintering, but the presence of sintering additives in a mixture of nanopowders as TEOS [3] and MgO [19] was always mandatory. Using the nanopowders prepared by the laser synthesis method, we have studied the feasibility of synthesizing YAG ceramics without the use of these additives. Various approaches to the preparation of nanopowders were involved.

In the first case, Nd: YAG nanopowders were prepared directly in a laser plume. For this purpose, the laser target was pressed and sintered from  $Nd_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  and  $Al_2O_3$  micropowders in the desired ratio. To implement YAG ceramics, the required ratio was  $Y_2O_3/Al_2O_3=3/5$ . However, all components have different melting points, and hence the evaporation rate. Therefore, the ratio of the components in the target was chosen experimentally. The best results were obtained when the  $Y_2O_3$  content in the target exceeded the value required by stoichiometry by a factor of 1.5. In this case, the density of ceramics without the use of sintering additives was  $\geq 99.8\%$ , and the transparency at a wavelength of 1060 nm reached 77%. Further attempts to improve these results by selecting the target components were unsuccessful, which is apparently related to the stochastic nature of laser nanoparticle synthesis.

The following attempt to produce highly transparent YAG ceramics without the use of sintering additives was associated with the mixing of separately obtained Nd:  $Y_2O_3$  and  $Al_2O_3$  nanopowders in the ratio of 3/5. The specific surface area of the Nd:  $Y_2O_3$  powder was  $50.7 \text{ m}^2/\text{g}$ . It was a solid solution based on monoclinic yttrium oxide with crystalline lattice parameters  $a=13.92 \text{ \AA}$ ,  $b=3.494 \text{ \AA}$ ,  $c=8.611 \text{ \AA}$ ,  $\beta=101.2^\circ$ . After calcination at a temperature of  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  for 30 minutes, the surface area of the powder was  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  for conversion to the cubic phase, i. e. the particle size increased from 12 to 49 nm.  $Al_2O_3$  nanopowder was also obtained by laser evaporation of a target followed by condensation of vapors in the air stream. Its specific surface, measured by the BET method, was  $109.67 \text{ m}^2/\text{g}$ . X-ray fluorescence analysis showed that the powder consists mainly of the  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  phase and the  $\delta$ -phase content was less than 10%.

These powders were mixed in the indicated proportion in a drum mixer with an inclined rotation axis for 24 hours. Further, briquettes with a density of 20% compared to the theoretical were compacted from



в смеси нанопорошков спекающих добавок в виде TEOS [3] и MgO [19]. Используя нанопорошки, приготовленные методом лазерного синтеза, мы исследовали возможности синтеза YAG-керамик без применения этих добавок. При этом привлекались различные подходы приготовления нанопорошков.

В первом случае Nd:YAG-нанопорошки приготавливались непосредственно в лазерном факеле. Для этого лазерная мишень прессовалась и спекалась из микропорошков  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в нужном соотношении. Для реализации YAG-керамик необходимо соотношение  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=3/5$ . Однако все компоненты имеют разную температуру плавления, а значит и скорость испарения. Поэтому соотношение компонент в мишени подбиралось экспериментально. Наилучшие результаты были получены, когда содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в мишени превосходило в 1,5 раза значение, требуемое стехиометрией. В этом случае плотность керамик без использования спекающих добавок составляла  $\geq 99,8\%$ , а прозрачность на длине волны 1060 нм достигала 77%. Дальнейшие попытки улучшить эти результаты подбором компонентов мишени остались безуспешными. По-видимому, это было связано со стохастическим характером лазерного синтеза наночастиц.

Следующая попытка получить высокопрозрачные YAG-керамики без использования спекающих добавок была связана со смешиванием отдельно полученных Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанопорошков в соотношении 3/5. Удельная поверхность Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> порошка составляла 50,7 м<sup>2</sup>/г. Это был твердый раствор на основе моноклинного оксида иттрия с параметрами кристаллической решетки  $a=13,92 \text{ \AA}$ ,  $b=3,494 \text{ \AA}$ ,  $c=8,611 \text{ \AA}$ ,  $\beta=101,2^\circ$ . После прокаливании при температуре 1000 °C в течение 30 мин для перевода в кубическую фазу удельная поверхность порошка составляла 25 м<sup>2</sup>/г и размер частиц увеличивался с 12 до 49 нм. Нанопорошок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получали также методом лазерного испарения мишени с последующей конденсацией паров в потоке воздуха. Его удельная поверхность, измеренная БЭТ-методом, составляла 109,67 м<sup>2</sup>/г. РФА показал, что порошок состоит в основном из фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а содержание  $\delta$ -фазы составило менее 10%.

Эти порошки смешивались в указанной пропорции в барабанном смесителе с наклонной осью вращения в течение 24 часов. Далее из этой смеси компактировались брикеты с плотностью 20% относительно теоретической, которые потом прокаливались при температуре 1200 °C в течение 3 часов. Как показал РФА, содержание YAG-фазы

this mixture, which were then calcined at 1200 °C for 3 hours. As shown by X-ray fluorescence analysis, the YAG phase content in the briquettes was 96–98%. These briquettes were then milled by YSZ balls in a planetary mill for 48 hours.

The analysis of powder images after grinding showed that the agglomerates of the particles formed after calcination had an average size slightly less than 1  $\mu\text{m}$ , but sometimes their size was close to 10  $\mu\text{m}$ . The compacting of nanopowders into disks with a diameter of 15 mm and a thickness of 1.5–4.5 mm was carried out by the method of dry uniaxial static pressing without the use of any additives. The compacting pressure in these experiments was unchanged and was 200 MPa, which made it possible to obtain a density of 61.8%. Sintering was performed at a temperature of 1760 °C for 20 hours. The pore content in the samples was ~60 ppm, and the transparency was 83.28%. For the first time in the Nd:YAG ceramics that did not contain sintering additives, the generation was obtained with an average power of up to 4 W and a differential efficiency of 19% [20].

However, much better results were achieved when 0.5 wt% TEOS sintering additive was added to the nanopowder. In this case, the slightly agglomerated Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles of spherical shape with dimensions of 8–14 nm were calcined at a temperature of 900–1200 °C for transformation from the monoclinic to the cubic phase. These calcined nanopowders were weighed to ensure the Nd<sub>0.03</sub>Y<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> stoichiometry and mixed in a ball mill with an inclined axis of rotation in alcohol with the addition of 0.5 wt% TEOS for 48 hours.

Using the previously described approach, Nd(Yb):YAG ceramic samples were synthesized. Fig. 4 shows a photograph of a Nd:YAG ceramic sample, its transmission spectrum, and also the transmission spectrum of a single-crystal laser of the same composition, which has theoretical transparency. It can be seen that in the wavelength range of more than 450 nm, these spectra practically coincide. Compared with the above results, the optical quality of the resulting ceramic due to the presence of SiO<sub>2</sub> was improved due to a partial reduction in agglomeration of the powder during the calcination step, inhibition of crystallite growth and pore removal due to the formation of the liquid phase, which led to reducing their content to 17 ppm. Similar results were obtained by compacting the calcined Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders into compacts with a relative density of 48% and reactive sintering at 1780 °C for 20 hours.

The comparative studies of our samples and samples by Konoshima Chemical [21] were carried out jointly

в брикете составляло 96–98%. Затем эти брикеты подвергались размолу шарами из YSZ в планетарной мельнице в течение 48 часов.

Анализ фотоизображений порошка после размола показал, что агломераты частиц, образованные после прокаливания, имеют средний размер несколько меньше 1 мкм, но иногда их размер приближается к 10 мкм. Компактирование нанопорошков в диски диаметром 15 мм и толщиной 1,5–4,5 мм проводили методом сухого одноосного статического прессования без использования каких-либо добавок. Давление прессования в этих экспериментах было неизменно и составляло 200 МПа, что позволяло получать плотность 61,8%. Спекание производилось при температуре 1760 °С в течение 20 часов. Содержание пор в образцах составляло ~60 ppm, а прозрачность 83–28%. Впервые в Nd:YAG-керамике, не содержащей спекающих добавок, была получена генерация со средней мощностью до 4 Вт и дифференциальной эффективностью 19% [20].

Однако существенно лучшие результаты были достигнуты все-таки при введении в нанопорошок спекающей добавки в виде TEOS 0,5 вес. %. В этом случае слабоагломерированные наночастицы Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сферической формы с размерами 8–14 нм прокаливались при температуре 900–1200 °С для трансформации из моноклинной в кубическую фазу. Эти прокаленные нанопорошки взвешивались для обеспечения стехиометрии Nd<sub>0,03</sub>Y<sub>2,97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и смешивались в шаровой мельнице с наклонной осью вращения в спирте с добавлением 0,5 вес.% TEOS в течение 48 часов.

При использовании ранее изложенного подхода были синтезированы образцы Nd(Yb):YAG-керамик. На рис.4 приведена фотография образца Nd:YAG-керамики, его спектр пропускания, а также спектр пропускания лазерного монокристалла такого же состава, обладающего теоретической прозрачностью. Видно, что в диапазоне длин волн более 450 нм эти спектры практически совпадают. По сравнению с вышеизложенными результатами оптическое качество полученной керамики из-за присутствия SiO<sub>2</sub> улучшилось благодаря частичному снижению агломерации порошка на стадии прокаливания, торможению роста кристаллитов и удалению пор вследствие образования жидкой фазы, что привело к уменьшению их содержания до 17 ppm. Аналогичные результаты были получены при прессовании прокаленных нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в компакты с относительной плотностью 48% и реактивном спекании при 1780 °С в течение 20 часов.

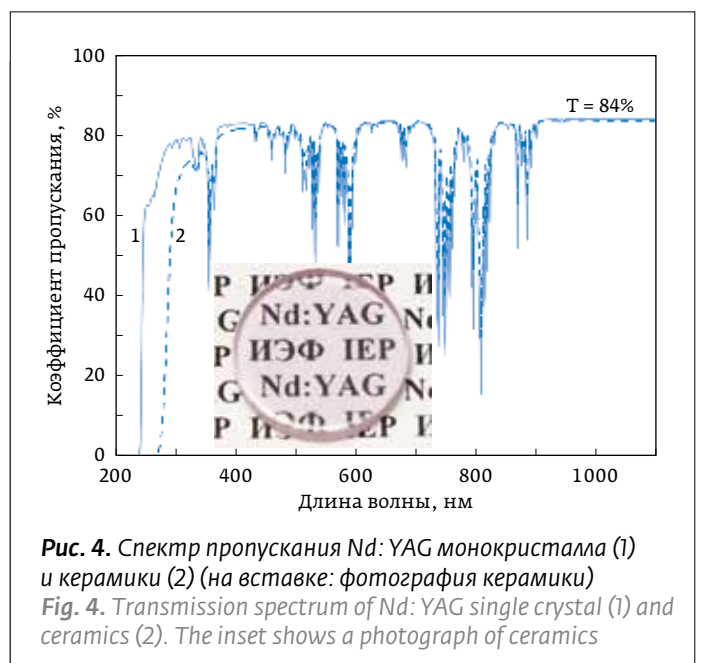
with the National Institute of Optics (Florence, Italy). They had the same composition (1 at.% Nd:YAG) and a thickness of 1.5 mm. To obtain the generation, a V-shaped resonator was used (Fig. 5a). Pumping was carried out through an end dichroic mirror having high transparency for pumping radiation and high reflection for the generated radiation and spaced from the sample by 4 mm. The distance from the end EM and the output mirror OC to the rotary mirror FM was 280 mm. The OC transmission varied between 2–20%. Pumping was carried out by rectangular pulses of a duration of 10 ms and a frequency of 12.5 Hz. Their peak power was 32 W, the radiation focusing spot was 0.8 mm.

The dependence of the output power on the pump power is shown in Fig. 5b. Similar results were obtained for the samples of Konoshima Chemical. Comparative data are given in Table 1. The best results were obtained with a transparency of the output mirror T<sub>oc</sub> = 20%, when the radiation power was P<sub>out</sub> = 4.91 W, and the differential efficiency η<sub>sl</sub> = 52.7%.

Thus, the introduction of a sintering additive in the form of TEOS had a significant effect on improving the characteristics of samples prepared from nanoparticles synthesized in a laser plume.

### COMPOSITE (CLADDING) CERAMICS

They are necessary for creating lasers where the surface dimensions of the active element are much larger than the thickness (thin-film lasers, high-scale laser systems). In this case, the probability of "parasitic" generation along the largest path is great, which can significantly reduce the efficiency



**Рис. 4.** Спектр пропускания Nd:YAG монокристалла (1) и керамики (2) (на вставке: фотография керамики)  
**Fig. 4.** Transmission spectrum of Nd:YAG single crystal (1) and ceramics (2). The inset shows a photograph of ceramics

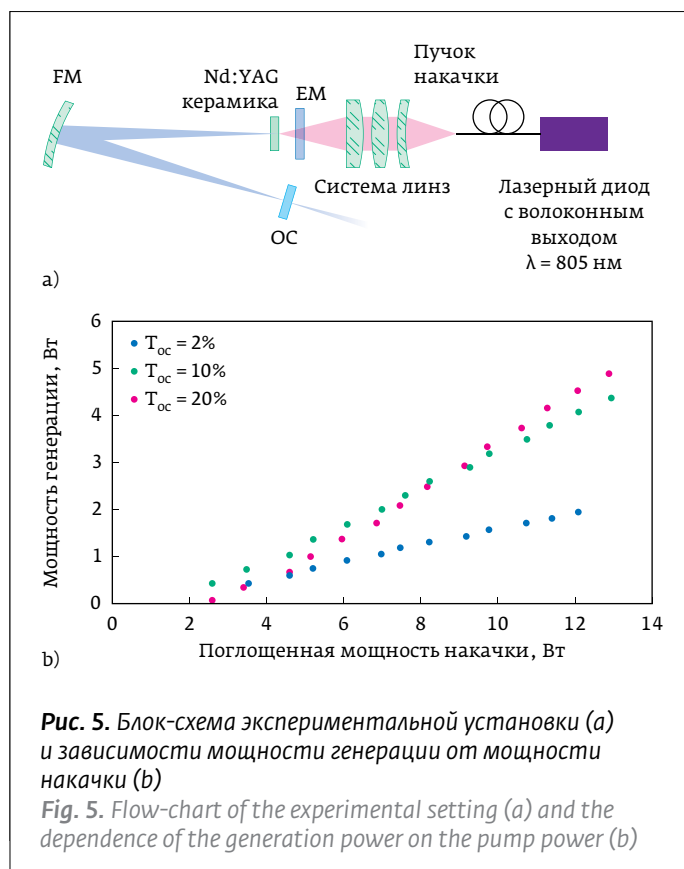
Сравнительные исследования наших образцов и фирмы Konoshima Chemical [21] проводились совместно с Национальным институтом оптики (г. Флоренция, Италия). Они имели одинаковый состав (1 ат. % Nd:YAG) и толщину 1,5 мм. Для получения генерации использовался V-образный резонатор (рис. 5а). Накачка производилась через концевое дихроичное зеркало, имеющее высокую прозрачность для излучения накачки и высокое отражение для генерируемого излучения и отстоящее от образца на 4 мм. Расстояние от концевого ЭМ и выходного зеркала ОС до поворотного зеркала FM составляло 280 мм. Пропускание ОС менялось в интервале 2–20%. Накачка производилась прямоугольными импульсами длительностью 10 мс и частотой 12,5 Гц. Их пиковая мощность составляла 32 Вт, пятно фокусировки излучения 0,8 мм.

Зависимости выходной мощности от мощности накачки приведена на рис. 5б. Близкие результаты получены и на образцах фирмы Konoshima Chemical. Сравнительные данные приведены в табл. 1. Наилучшие результаты получены при прозрачности выходного зеркала  $T_{oc}=20\%$ , при которой мощность излучения составляла  $P_{out}=4,91$  Вт, а дифференциальная эффективность  $\eta_{sl}=52,7\%$ .

Таким образом, введение спекающей добавки в виде TEOS существенным образом сказалось на улучшении характеристик образцов, приготовленных из наночастиц, синтезированных в лазерном факеле.

### КОМПОЗИТНЫЕ (КЛАДДИНГОВЫЕ) КЕРАМИКИ

Композитные (кладдинговые) керамики необходимы для создания лазеров, у которых размеры поверхности активного элемента существенно превышают толщину (лазеры на тонких дисках, крупномасштабные лазерные системы). В этом случае велика вероятность формирования "паразитной" генерации по наибольшему пути. Это может существенно снизить эффективность или даже подавить генерацию. Такого эффекта можно избежать, если соединить активную среду безотражательно с поглощающим материалом. В работе [22] показано, что для активной среды Nd:YAG таким материалом может быть Cr:YAG при



**Рис. 5.** Блок-схема экспериментальной установки (а) и зависимости мощности генерации от мощности накачки (б)

**Fig. 5.** Flow-chart of the experimental setting (a) and the dependence of the generation power on the pump power (b)

or even suppress generation. This can be avoided by connecting the active medium with the absorbing material without reflectance. It was shown in [22] that for a Nd:YAG active medium this material can be Cr:YAG, provided that a significant part of the chromium ions is tetravalent.

The synthesis of ceramics [23] was carried out according to the previously described technology. The difference is that the central part of Nd:YAG was compacted in advance at a pressure of 15–20 MPa in the form of a circle or a square. Then a mixture of (Y+Ca)/(Al+Cr)/3/5 nanopowders was filled along the contour of the previously formed Nd:YAG preform, and then the entire system was compacted with uniaxial static pressure of 200 MPa. The  $Ca^{2+}$  ion was used as the charge compensator.

**Табл. 1.** Лазерные характеристики Nd:YAG керамик

**Table 1.** Laser characteristics of Nd:YAG ceramics

Nd:YAG керамик Nd:YAG ceramics	$T_{oc}=20\%$		$T_{oc}=10\%$		$T_{oc}=2\%$	
	$P_{out}, W$	$\eta_s, \%$	$P_{out}, W$	$\eta_s, \%$	$P_{out}, W$	$\eta_s, \%$
ИЭФ УрО РАН EPI of UB of RAS	4,91	52,7	4,38	35,5	2,07	16,7
Konoshima Chemical	5,29	53	4,69	40,4	2,49	16,6



**Табл. 2.** Характеристики керамик  
**Table 2.** Characteristics of ceramics

№ образца Sample No.	Cr, Ca, мольн.% mol.%	l, мм mm	a <sub>1</sub> , см <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	a <sub>2</sub> , см <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	a <sub>3</sub> , см <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	N <sub>1</sub> ×10 <sup>17</sup> , см <sup>-3</sup> cm <sup>-3</sup>	N <sub>2</sub> ×10 <sup>17</sup> , см <sup>-3</sup> cm <sup>-3</sup>	N <sub>3</sub> ×10 <sup>17</sup> , см <sup>-3</sup> cm <sup>-3</sup>	N <sub>1</sub> /N <sub>Cr</sub> , %
1787	0,25; 0,25	2,0	1,00	0,49	0,40	1,76	2,51	2,58	0,49
1816	1,90; 0,15	2,0	4,75	2,73	2,34	8,34	11,8	12,2	0,30
1824	2,50; 0,25	2,2	5,81	4,12	3,79	10,2	14,5	14,9	0,28

условии, что значительная часть ионов хрома будет четырехвалентной.

Синтез керамик [23] проводился по ранее изложенной технологии. Отличия заключаются в том, что предварительно прессовалась при давлении 15-20 МПа центральная часть Nd:YAG в форме круга или квадрата. Затем смесь нанопорошков (Y+Ca)/(Al+Cr)/3/5 засыпалась по контуру ранее сформированной Nd:YAG заготовки, а затем вся система прессовалась одноосным статическим давлением 200 МПа. Ион Ca<sup>2+</sup> использовался в качестве компенсатора заряда.

Спектр поглощения Cr YAG-керамики с молярным отношением Cr/Ca (табл. 2) после отжига и полировки показан на рис. 6. Сильное поглощение в видимой области обусловлено, в основном, переходами <sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>, <sup>4</sup>T<sub>1</sub>, <sup>2</sup>T<sub>2</sub> трехвалентного Cr. Переход <sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>2</sup>E<sub>2</sub> иона Cr<sup>3+</sup> имеет узкий пик при 684 нм. В области 800 нм имеет место полоса поглощения на переходе <sup>3</sup>B<sub>1</sub>(<sup>3</sup>A<sub>2</sub>)→<sup>3</sup>E(<sup>3</sup>T<sub>2</sub>) иона Cr<sup>4+</sup>. Сечения поглощения для этого оптического перехода, равные при λ=1064 нм σ=5,7·10<sup>-18</sup> см<sup>2</sup> [24], σ=4,0·10<sup>-18</sup> см<sup>2</sup> при λ=946 нм [25] и σ=3,9·10<sup>-18</sup> см<sup>2</sup> при λ=914 нм [26] использовались для оценки концентрации Cr<sup>4+</sup>. Коэффициент поглощения α<sub>i</sub>(λ<sub>i</sub>) для вышеупомянутых длин волн (i=1, 2, 3) определялся с использованием результатов спектральных исследований (см. рис.6) с помощью следующего уравнения:

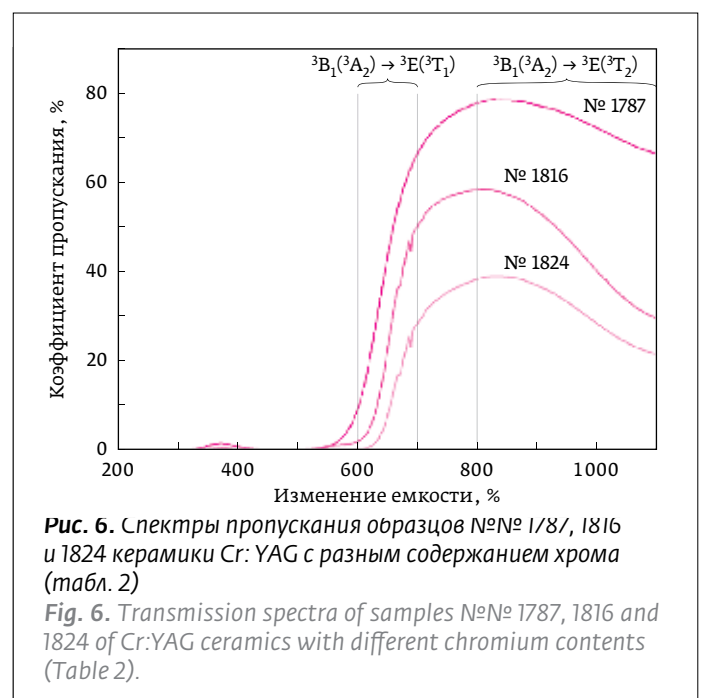
$$\alpha_i(\lambda_i) = -\frac{1}{l} \ln \left( \frac{T(\lambda_i)}{(1-R)^2} \right), \quad (1)$$

где T(λ<sub>i</sub>) – прозрачность на длине волны λ<sub>i</sub>, l – толщина образца, R – коэффициент отражения (R=0,085 для поверхности образца и n=1,82 при λ=1064 нм [24]). Концентрация Cr<sup>4+</sup> определялась как N<sub>i</sub>=α<sub>i</sub>/σ<sub>i</sub>. Табл. 2 показывает вычисленные значения α<sub>i</sub> и N<sub>i</sub> для трех длин волн. Их различия, по-видимому, обусловлены точностью измерения сечений поглощения, поскольку дисперсия коэф-

The absorption spectrum of the Cr: YAG ceramic with the Cr/Ca molar ratio (Table 2) after annealing and polishing is shown in Fig. 6. The strong absorption in the visible region is mainly due to the <sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>, <sup>4</sup>T<sub>1</sub>, <sup>2</sup>T<sub>2</sub> transitions of trivalent Cr. The <sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>2</sup>E<sub>2</sub> transition of the Cr<sup>3+</sup> ion has a narrow peak at 684 nm. At 800 nm, an absorption band takes place at the <sup>3</sup>B<sub>1</sub>(<sup>3</sup>A<sub>2</sub>)→<sup>3</sup>E(<sup>3</sup>T<sub>2</sub>) transition of the Cr<sup>4+</sup> ion. The absorption cross-sections for this optical transition equal to σ=5.7·10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup> [24], σ=4.0·10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup> at λ = 946 nm [25] and σ=3.9·10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup> at λ = 914 nm [26] were used to estimate the concentration of Cr<sup>4+</sup>. Using the data in Fig. 6, the absorption coefficient α<sub>i</sub>(λ<sub>i</sub>) was determined for the above wavelengths (i = 1, 2, 3) by the following equation,

$$\alpha_i(\lambda_i) = -\frac{1}{l} \ln \left( \frac{T(\lambda_i)}{(1-R)^2} \right), \quad (1)$$

where T(λ<sub>i</sub>) is the transparency at wavelength λ<sub>i</sub>, l is the thickness of the sample, R is the coefficient



**Рис. 6.** Спектры пропускания образцов №№ 1787, 1816 и 1824 керамики Cr: YAG с разным содержанием хрома (табл. 2)

**Fig. 6.** Transmission spectra of samples №№ 1787, 1816 and 1824 of Cr:YAG ceramics with different chromium contents (Table 2).

коэффициента преломления в этом диапазоне длин волн менее  $10^{-4}$ . Видно, что с увеличением начальной концентрации хрома  $N_{Cr}$  растет концентрация  $N_{Cr^{4+}}$ , но отношения  $N_{Cr^{4+}} / N_{Cr}$  уменьшается.

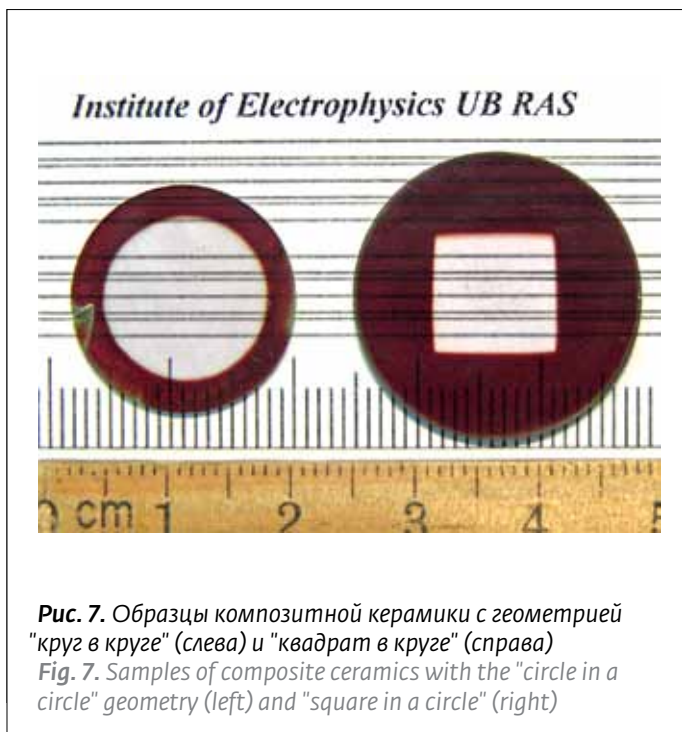
На рис.7 приведена фотография композитных керамик, выполненных с центральной частью в виде круга и квадрата. Состав центральной части – Nd:YAG, а оболочки (клиндинга) – 1,9 ат. % Cr, 0,15 ат. % Ca:YAG. Ширина оболочки  $h$  вычислялась из неравенства, определяющего условия предотвращения развития "паразитной" генерации

$$\alpha_i \cdot h > g \cdot L. \quad (2)$$

Из решения неравенства (2) следует, что для оболочки с наименьшим коэффициентом поглощения  $\alpha$  ширина оболочки  $h$  должна составлять более 2 мм при коэффициенте усиления  $g = 0,45 \text{ см}^{-1}$  и длине  $l = 11 \text{ мм}$ .

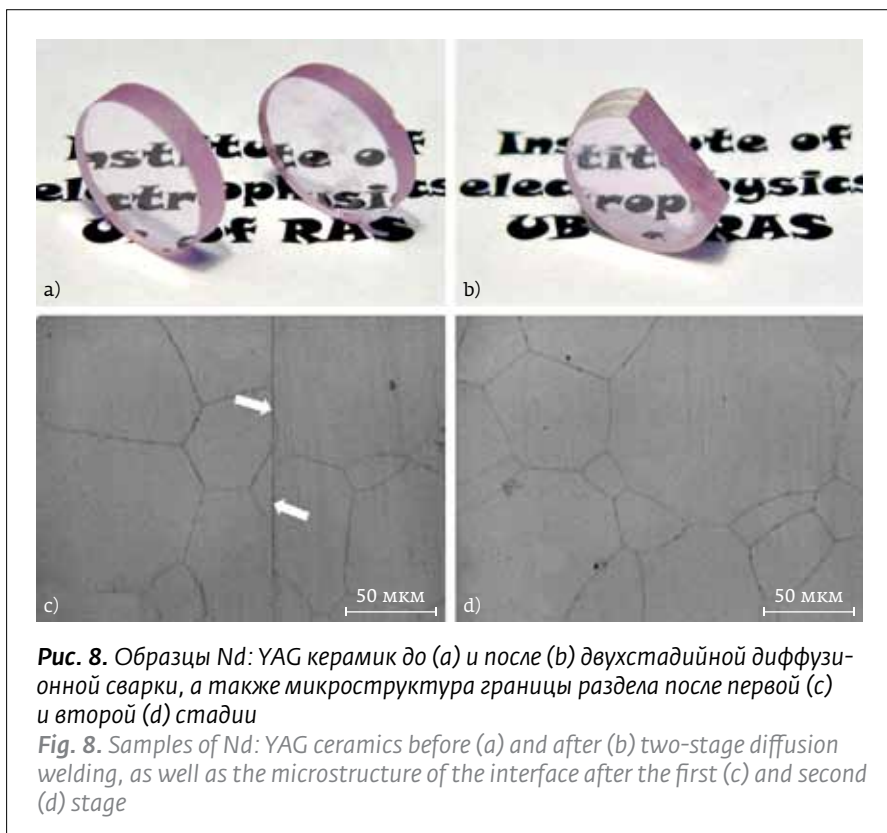
### ДИФфуЗИОННАЯ СВАРКА ЛАЗЕРНЫХ КЕРАМИК

Трудно создать беспористые высокопрозрачные керамики толщиной более 5 мм в разумное время спекания. Поэтому для синтеза более толстых образцов, использующихся в мощных лазерах, были развиты различные методы диффузионной сварки. Экспериментов в этом направлении выполнено сравнительно немного [18]. Суть их сводится к необходимости устранения границ между свариваемыми заготовками в процессе дальнейшего спекания за счет рекристаллизации зерен. Такой подход выгодно отличается от посадки на оптический контакт, когда границы между образцами в виде пор все-таки остаются, сколько бы тщательно не полировали контактируемые образцы [18]. Нами для этих целей развит достаточно простой метод двухстадийной сварки лазерных керамик [26]. На первом этапе два образца (рис.8) с характеристиками поверхности: плоскостность  $\lambda/20$  и шероховатость 50 нм – подвергались горячему прессованию при температуре 1440 °C



**Рис. 7.** Образцы композитной керамики с геометрией "круг в круге" (слева) и "квадрат в круге" (справа)  
**Fig. 7.** Samples of composite ceramics with the "circle in a circle" geometry (left) and "square in a circle" (right)

reflection ( $R = 0.085$  for the sample surface and  $n = 1.82$  for  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  [24]). The concentration of  $Cr^{4+}$  was determined as  $N_i = \alpha_i / \sigma_i$ . Table 2 shows the calculated values of  $\alpha_i$  and  $N_i$  for three wavelengths.



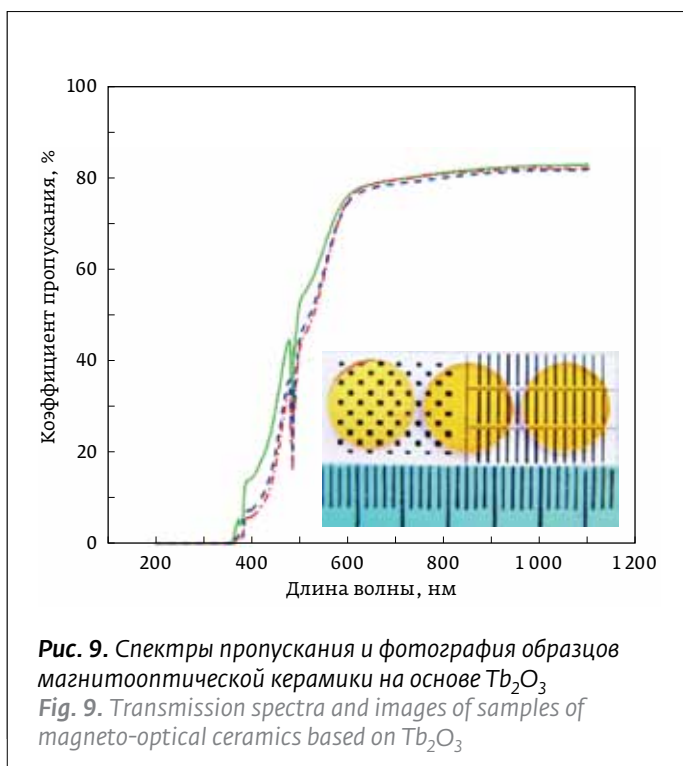
**Рис. 8.** Образцы Nd:YAG керамик до (а) и после (б) двухстадийной диффузионной сварки, а также микроструктура границы раздела после первой (с) и второй (д) стадии  
**Fig. 8.** Samples of Nd:YAG ceramics before (a) and after (b) two-stage diffusion welding, as well as the microstructure of the interface after the first (c) and second (d) stage

в течение 2 часов при давлении 30 МПа. На втором этапе они обжигались при температуре 1780 °С в течение 20 часов. В экспериментах использовались два образца Nd:YAG-керамики диаметром 11 мм, толщиной ~1,8 мм и прозрачностью 82,3% и 82,0%, что соответствовало  $\alpha_1=0,1080 \text{ см}^{-1}$  и  $\alpha_2=0,1296 \text{ см}^{-1}$ .

На рис.8 приведены фотографии Nd:YAG-керамик до и после двухстадийной диффузионной сварки (рис.8а, б) и микроструктура границы раздела после первой и второй стадии (рис.8с, д). Видно, что после сварки границы исчезли. Средние размеры кристаллитов вследствие рекристаллизации увеличились с 48 мкм до 52 мкм. При этом прозрачность уменьшилась до 81,4% из-за увеличения толщины сваренного образца. Кроме того, уменьшалась пористость с 31,5 ррт до 27 ррт и коэффициент поглощения до  $0,0985 \text{ см}^{-1}$  вследствие более длительного времени спекания.

### МАГНИТОАКТИВНЫЕ КЕРАМИКИ

Такие керамики важны для создания приборов на основе эффекта Фарадея: оптических переключателей, зеркал, изоляторов, лазерных гироскопов. Магнитооптические стекла или монокристаллы изготавливаются с использованием оксидов Се, Pr, Dy или Tb, причем оксид тербия является наилучшим из них [27]. В настоящее время наибольшее применение для этих целей имеет тербий-галлиевый гранат с коэффициентом Верде, характеризующим угол поворота плоскости поляризации излучения, до  $40 \text{ рад} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ . Недавно [28] удалось вырастить монокристалл  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  и провести измерения характеристик образца с размерами  $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ . Прозрачность



**Рис. 9.** Спектры пропускания и фотографии образцов магнитооптической керамики на основе  $\text{Tb}_2\text{O}_3$   
**Fig. 9.** Transmission spectra and images of samples of magneto-optical ceramics based on  $\text{Tb}_2\text{O}_3$

Their differences, apparently, are due to the accuracy of measuring the absorption cross sections, since the dispersion of the refractive index in this wavelength range is less than  $10^{-4}$ . It can be seen that with an increase in the initial concentration of chromium  $N_{\text{Cr}}$ , the concentration of  $N_{\text{Cr}^{4+}}$  increases, but the ratio  $N_{\text{Cr}^{4+}} / N_{\text{Cr}}$  decreases.

Fig. 7 shows an image of composite ceramics made with a central part in the form of a circle and a square. The composition of the central part is Nd:YAG, and the cladding is 1.9 at.% Cr, 0.15 at.% Ca: YAG. To prevent

этого монокристалла составляла 77%, а коэффициент Верде –  $134 \text{ рад} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ . В последнем десятилетии активно ведутся работы по созданию магнитооптических керамик. Здесь трудности создания  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  керамик связаны с наличием у этого материала четырех фаз в пределах достигаемых температур, причем каждая фаза может содержать разное количество кислорода. Из 16 модификаций оксида тербия нужно реализовать одну.

Эти трудности были преодолены за счет "навязывания" кубической фазы путем добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и использования горячего прессования [29], а также добавки  $\text{ZrO}_2$  и горячего изостатического прессования [30]. В последнем случае были достигнуты наилучшие результаты, в частности, для  $(\text{Tb}_{0,6}\text{Y}_{0,4})_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  с добавкой  $\text{ZrO}_2$  реализована прозрачность 81,10% и 81,35%, соответственно, причем в последнем случае реализован наибольший на данный момент коэффициент Верде  $154 \text{ рад} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ . Показано, что коэффициент Верде пропорционален содержанию Tb в составе керамики.

Мы исследовали возможности получения высокопрозрачных керамик на основе  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  без использования горячего прессования и горячего изостатического прессования, используя нанопорошки, синтезированные в лазерном факеле, и ранее изложенную технологию получения керамик. На рис.9 приведены спектры пропускания трех образцов керамик на основе  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  с добавками  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , как и в работе [29]. Толщина образцов была 1 мм, а диаметр 11 мм. В них содержание пор составляло 0,12; 0,28 и 0,45 ppm, что обуславливало прозрачность 82,5%; 81,8% и 81,5%, соответственно. Измерения коэффициента Верде показали, что его значение составляло 113,4; 119,8 и  $120,8 \text{ рад} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$  в порядке увеличения прозрачности, что в три раза превосходит этот параметр в изоляторе Фарадея на основе коммерческого тербий-галлиевого граната.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле, для приготовления высокопрозрачных керамик позволяет повысить порог образования "апельсиновой корки". Это открывает дорогу к применению сесквиоксидов с сильно разупорядоченной кристаллической структурой в качестве активных элементов твердотельных лазеров и магнитоактивных элементов. В частности, такой подход позволил получить следующее:

1. В образцах на основе  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , допированных  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , дифференциальная эффектив-

the development of "parasitic" generation, the width of the cladding was determined from the equation

$$\alpha_1 \cdot h > g \cdot L, \quad (2)$$

from where it follows that for a cladding with the smallest  $\alpha$ , the cladding width  $h$  should be greater than 2 mm with gain factor  $g = 0.45 \text{ cm}^{-1}$  and length  $l = 11 \text{ mm}$ .

## DIFFUSION WELDING OF LASER CERAMICS

It is difficult to create nonporous, highly transparent ceramics with a thickness of more than 5 mm at a reasonable sintering time. Therefore, in order to synthesize thicker samples used in high-power lasers, various methods of diffusion welding have been developed. The experiments in this direction are relatively few [18]. The essence of them is reduced to the need to remove the boundaries between the welded blanks in the process of further sintering due to the recrystallization of grains. This approach differs favorably from planting into optical contact, when the boundaries between the samples in the form of pores still remain, no matter how thoroughly the contact samples are polished [18]. For these purposes, we have developed a fairly simple method of two-stage welding of laser ceramics [26]. At the first stage, two samples (Fig. 8) with a flatness of  $\lambda/20$  and a roughness of 50 nm were subjected to hot pressing at a temperature of  $1440 \text{ }^\circ\text{C}$  for 2 hours at a pressure of 30 MPa. In the second stage, they were calcinated at a temperature of  $1780 \text{ }^\circ\text{C}$  for 20 hours. Two samples of Nd: YAG ceramics with a diameter of 11 mm, a thickness of ~1.8 mm and a transparency of 82.3% and 82.0% were used in the experiments, which corresponded to  $\alpha_1 = 0.1080 \text{ cm}^{-1}$  and  $\alpha_2 = 0.1296 \text{ cm}^{-1}$ .

Fig. 8 shows images of Nd: YAG ceramics before and after two-stage diffusion welding (Fig. 8a, b) and the microstructure of the interface after the first and second stages (Fig. 8c, d). It can be seen that after the welding, the borders have disappeared. The average size of the crystallites due to recrystallization increased from  $48 \text{ }\mu\text{m}$  to  $52 \text{ }\mu\text{m}$ . The transparency decreased to 81.4% due to the increase in the thickness of the welded sample. Furthermore, the porosity decreased from 31.5 ppm to 27 ppm and the absorption coefficient to  $0.0985 \text{ cm}^{-1}$  due to the increase in the sintering duration.

## MAGNETOACTIVE CERAMICS

Those ceramics are important for creating devices based on the Faraday effect: optical switches, mirrors, insulators, laser gyroscopes. Magneto-optical glasses or single crystals are manufactured using Ce, Pr, Dy



- ность генерации излучения может превышать 50%, а полоса плавной перестройки частоты излучения может достигать 100 нм.
2. Синтезирована магнитоактивная керамика на основе  $Tb_2O_3$ , допированная  $Y_2O_3$  и  $ZrO_2$ , с содержанием пор  $\sim 0,1$  ppm и наибольшей на данный момент прозрачностью 82,5% и коэффициентом Верде  $120,8 \text{ рад} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ , что более чем в три раза превышает аналогичный параметр коммерческих образцов тербий-галлиевого граната без использования горячего изостатического прессования.
  3. Приготовлены высокопрозрачные YAG образцы без использования спекающих добавок, прозрачность и эффективность генерации в которой однако уступает тем, что реализуются при допировании TEOS.
  4. Разработана методика приготовления композитных (кладдинговых) образцов и диффузионной сварки без потери прозрачности исходных дисков.

*Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389–2016–002 (2018–2020) и при поддержке проекта УрО РАН № 18–10–2–38.*

or Tb oxides, with terbium oxide being the best of them [27]. At present, terbium-gallium garnet with the Verdet coefficient characterizing the angle of rotation of the polarization plane of radiation, up to  $40 \text{ рад} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ , has the greatest application for these purposes. Recently [28], it was possible to grow a  $Tb_2O_3$  single crystal and to measure the characteristics of a sample with dimensions of  $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ . The transparency of this single crystal was 77%, and the Verdet coefficient  $134 \text{ рад} \pm \text{рад} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ . In the last decade, works on the creation of magneto-optical ceramics are being carried out actively. Here, the difficulties of creating  $Tb_2O_3$  ceramics are due to the presence of 4 phases within the reach of temperatures, each phase containing different amounts of oxygen. Thus, there are 16 modifications of terbium oxide, and only one needs to be realized.

These difficulties were overcome by "imposing" the cubic phase by adding  $Y_2O_3$  and using hot pressing [29], as well as adding  $ZrO_2$  and hot isostatic pressing [30]. In the latter case, the best results were achieved, in particular, for  $(Tb_{0,6}Y_{0,4})_2O_3$  and  $Tb_2O_3$  with  $ZrO_2$  additive, the transparency was 81.10% and 81.35%, respectively, and in the latter case the highest Verdet coefficient  $154 \text{ рад} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ . It was shown that the Verdet coefficient is proportional to the content of Tb in the composition of ceramics.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Mizuta H., Oda K., Shibasaki Y., Maeda M., Machida M., Ohshima K. Preparation of High-Strength and Translucent Alumina by Hot Isostatic Pressing. – J. Am. Ceram. Soc., 1992, v. 75 (2), p. 469–473.
2. Chaim R., Shen Z., Nygren M. Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering. – J. Mater. Res., 2004, v. 19 (9), p. 2527–2531.
3. 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, v. 78 (4), p. 1033–1040.
4. Greskovich C. and Chernoch J. P. Polycrystalline ceramic lasers. – J. Appl. Phys., 1973, v. 44 (10), p. 4599–4606.
5. Sharma S., Miller J. K., Shori R. K., Goorsky M. S. 6 Schlieren imaging of bulk scattering in transparent ceramics. – Proc. SPIE 9342, Solid State Lasers XXIV: Technology and Devices, paper 93421, c. 17 April 2015.
6. Осипов В. В., Платонов В. В., Шитов В. А., Максимов Р. Н. Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Часть I. Особенности получения. – Фотоника, 2017, т. 67 (7), с. 52–70. – DOI: 10.22184/1993-7296.2017.67.7.52.70.  
Osipov V. V., Platonov V. V., SHitov V. A., Maksimov R. N. High-Transparent Ceramics Prepared Based on Nanopowders Synthesized in a Laser Torch. Part I: Preparation Features. – Photonics, 2017, т. 67 (7), с. 52–70. – DOI: 10.22184/1993-7296.2017.67.7.52.70.
7. Sato Y., Saikawa J., Taira T., Ikesue A. Characteristics of Nd<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramic laser. – Opt. Mater., 2007, v. 29 (10), p. 1277–1282.
8. Ma J., Wang J., Shen D., Ikesue A. and Tang D. Generation of sub-100-fs pulses from a diode-pumped Yb:Y<sub>3</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramic laser. – Chin. Opt. Lett., 2017, v. 15 (12), p. 121403.
9. Осипов В. В., Хасанов О. Л., Соломонов В. И., Шитов В. А., Орлов А. Н., Платонов В. В., Спирина А. В., Двилис Э. С. Высокопрозрачная керамика с разупорядоченной кристаллической структурой. – Известия высших учебных заведений. Физика, 2010, т. 53 (3), с. 48–53.  
Osipov V. V., Hasanov O. L., Solomonov V. I., SHitov V. A., Orlov A. N., Platonov V. V., Spirina A. V., Dvilis E. S. – Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika, 2010, t. 53 (3), s. 48–53.
10. Осипов В. В., Соломонов В. И., Шитов В. А., Максимов Р. Н., Орлов А. Н., Мурзакаев А. М. Оптические керамики на основе оксида иттрия, допированные четырехвалентными ионами. – Известия высших учебных заведений. Физика, 2015, т. 58 (1), с. 96–104.  
Osipov V. V., Solomonov V. I., SHitov V. A., Maksimov R. N., Orlov A. N., Murzakaev A. M. – Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika, 2015, t. 58 (1), s. 96–104.
11. Багаев С. Н., Осипов В. В., Пестряков Е. В., Соломонов В. И., Шитов В. А., Максимов Р. Н., Орлов А. Н., Петров В. В. Лазерная керамика с разупорядоченной кристаллической структурой. – Прикладная механика и техническая физика, 2015, т. 56 (1), с. 180–189.  
Bagaev S. N., Osipov V. V., Pestryakov E. V., Solomonov V. I., SHitov V. A., Maksimov R. N., Orlov A. N., Petrov V. V. – Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika, 2015, t. 56 (1), s. 180–189.
12. Osipov V. V., Solomonov V. I., Orlov A. N., SHitov V. A., Maksimov R. N., Spirina A. V. Characteristics of yttrium oxide laser ceramics with additives. – Quantum Electron., 2013, v. 43 (3), p. 276–281.
13. Solomonov V. I., Spirina A. V., Konev S. F., Cholach S. O. Trivalent zirconium and hafnium ions in yttrium oxide ceramics. – Opt. Spectrosc., 2014, v. 116 (5), p. 793–797.

We have investigated the possibility of obtaining highly transparent ceramics based on Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> without the use of hot pressing and hot isostatic pressing, using nanopowders synthesized in a laser plume, and the previously described technology for the production of ceramics. Fig. 9 shows the transmission spectra of three samples of ceramics based on Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with additions of ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as in [29]. The thickness of the samples was 1 mm, and the diameter was 11 mm. Their pore content was 0.12, 0.28 and 0.45 ppm, which caused the transparency of 82.5, 81.8 and 81.5%, respectively. Measurements of the Verdet coefficient showed that its value was 113.4, 119.8 and 120.8 rad · m<sup>-1</sup> · T<sup>-1</sup> in the order of increasing transparency, which is three times higher than this parameter in the Faraday isolator based on commercial terbium-gallium garnet.

**CONCLUSION**

Thus, the use of nanopowders synthesized in a laser plume for the preparation of highly transparent ceramics makes it possible to increase the threshold for the formation of an "orange peel". This opens the road to the use of sesquioxides with highly disordered crystalline structure as active elements of solid-state lasers and magnetoactive elements. In particular, this approach allowed to obtain the following:

1. In samples based on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>, the differential efficiency of radiation generation can exceed 50%, and the band for smooth tuning of the radiation frequency can reach 100 nm;
2. Magnetoactive ceramics based on Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> were synthesized, with a pore content of ~0.1 ppm and the greatest transparency at the time of 82.5% and Verdet coefficient of 120.8 rad · m<sup>-1</sup> · T<sup>-1</sup>, which is three times more than the analogous parameter of commercial samples of terbium-gallium garnet without the use of hot isostatic pressing;
3. Highly transparent YAG samples are prepared without the use of sintering additives, where the transparency and generation efficiency, however, is inferior to those realized when doping TEOS;
4. A method for preparation of composite (cladding) samples and diffusion welding without loss of transparency of the original discs has been developed.

*The research was carried out within the framework of the theme of state task No. 0389-2016-002 (2018-2020) and with the support of the project by UB of RAS No. 18-10-2-38.*



**АЛМАЗНЫЙ ЗНАК КАЧЕСТВА**

14. **Осипов В. В., Соломонов В. И., Конев С. Ф., Чолах С. О.** Трехвалентные ионы циркония и гафния в прозрачной керамике на основе оксида иттрия. – Письма в Журнал технической физики, 2013, т. 39 (8), с. 40–46.  
**Osipov V.V., Solomonov V.I., Konev S.F., Cholah S.O.** – Pisma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki, 2013, t. 39 (8), s. 40–46.
15. **Toci G., Pirri A., Patrizi B., Maksimov R. N., Osipov V.V., Shitov V.A. and Vannini M.** High efficiency emission of a laser based on Yb-doped (Lu, Y)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic. – Appl. Phys. Express, 2018, in press.
16. **Гаранин С. Г., Дмитрюк 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.  
**Garanin S. G., Dmitryuk A. V., Zhilin A. A., Mihajlov M. D., Rukavishnikov N. N.** – Opticheskij zhurnal, 2010, t. 77, № 9, s. 52–68.
17. **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. – Prog. Solid State Chem., 2013, 41 (1–2), p. 20–54.
18. **Ikesue A., Aung Y. L., Lupei V.** Ceramic lasers, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2013.
19. **Li. Y., Zhou S., Lin H., Hou X., Li W., Teng H., Jia T.** Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids. – J. Alloys Compd., 2010, v. 502 (1), p. 225–230.
20. **Bagayev S. N., Osipov V.V., Solomonov V.I., Shitov V.A., Maksimov R. N., Lukyashin K. E., Vatnik S. M., Vedin I. A.** Fabrication of Nd<sup>3+</sup>:YAG laser ceramics with various approaches. – Opt. Mater., 2012, v. 34 (8), p. 1482–1487.
21. **Osipov V.V., Maksimov R. N., Shitov V.A., Lukyashin K. E., Toci G., Vannini M., Ciofini M., Lapucci A.** Fabrication, optical properties and laser outputs of Nd:YAG ceramics based on laser ablated and pre-calcined powders. – Opt. Mater., 2017, v. 71, p. 45–49.
22. **Xu X., Zhao Z., Song P., Zhou G., Xu J., Deng P.** Infrared (1.2–1.6 μm) luminescence in Yb, Cr:YAG with 940 nm diode pumping. – Mater. Sci. Eng., B, 2005, v. 117, p. 17–20.
23. **Osipov V.V., Shitov V.A., Solomonov V.I., Lukyashin K. E., Spirina A. V., Maksimov R. N.** Composite Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG transparent ceramics for thin disk lasers. – Ceram. Int., 2015, v. 41 (10), p. 13277–13280.
24. **Eilers H., Hoffman K. R., Dennis M., Jacobsen S. M., Yen W.M.** Saturation of 1.064 μm absorption in Cr, Ca:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystals. – Appl. Phys. Lett., 1992, v. 61 (25), p. 2958–2960.
25. **Zhang X., Breiner A., Wang J., Zhang H.** Absorption cross-sections of Cr<sup>4+</sup>:YAG at 946 and 914 nm. – Opt. Mater., 2004, v. 26 (3), p. 293–296.
26. **Osipov V.V., Lukyashin K. E., Shitov V.A., Maksimov R. N.** Two-step thermal diffusional bonding of transparent Nd:YAG ceramics. – Mater. Lett., 2016, v. 167, p. 81–84.
27. **Хазанов Е. А.** Компенсация термонаведенных поляризационных искажений в вентиллях Фарадея. – Квантовая электроника, 1999, т. 26, № 1, с. 59–64.  
**Hazanov E. A.** – Quantum Electronics, 1999, t. 26, № 1, s. 59–64.
28. **Veber P., Velazquez M., Gadret G., Rytz D., Peltz M., Decourt R.** Flux growth at 1230 °C of cubic Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals and characterization of their optical and magnetic properties. – CrystEngComm, 2014, v. 17 (3), p. 492–497.
29. **Snetkov I. L., Permin D. A., Balabanov S. S. and Palashov O. V.** Wavelength dependence of Verdet constant of Tb<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. – Appl. Phys. Lett., 2016, v. 108, p. 161905.
30. **Ikesue A., Aung Y. L., Makikawa S., Yahagi A.** Polycrystalline (Tb<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Faraday rotator. – Opt. Lett., 2017, v. 42 (21), p. 4399–4401.



Большая доля алмазов (около 80%), добываемых в мире, идет на создание технологических инструментов и другие технические нужды. Только оставшиеся 20% имеют ювелирное качество, и их цена сильно превосходит цену технических алмазов. Цена варьируется в зависимости от веса и качества драгоценного камня. Поэтому разработка неразрушающих и невидимых для невооруженного глаза методов маркировки алмазов очень важна для современной ювелирной индустрии.

В лаборатории газовых лазеров ФИАН разработаны методы прецизионной микромасштабной маркировки искусственных и естественных алмазов с помощью излучения фемтосекундного лазера

Излучение создает локально в кристалле повышенную концентрацию вакансий (в решетке алмаза образуются дефекты в виде отсутствия атомов углерода). Потом эти вакансии могут связываться с примесными атомами азота (обычно азот присутствует в объеме алмаза в значительных концентрациях) и образовывать NV-центры (nitrogen-vacancy center) – дефекты, используемые для маркировки алмаза. При облучении видимым светом NV-центры начинают характерно флуоресцировать, а приложение внешнего СВЧ-поля способно еще и менять интенсивность этой флуоресценции. Работа получила поддержку от компании ООО "Новые энергетические технологии", которая планирует внедрить результаты исследовательского проекта в практику.

Фемтосекундное лазерное излучение можно фокусировать на разных глубинах внутри прозрачных материалов, а потому такая технология позволяет создать уникальную трехмерную маркировку. Монокристаллический алмаз ювелирного качества для исследований предоставила компания "НПО "Кристалл" из Смоленска, которая ведет работы по техническому перевооружению предприятия для выпуска более высокотехнологичной ювелирной продукции.

По материалам заметки М. Петрова, АНИ "ФИАН-информ", [fan-inform.ru](http://fan-inform.ru)