

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.3.026.45 109 + 620.22

ЛАЗЕРНАЯ КЕРАМИКА. 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

© 2010 г. С. Г. Гаранин*, член-корр. РАН; А. В. Дмитриук**, канд. физ.-мат. наук; А. А. Жилин**, канд. хим. наук; М. Д. Михайлов***, доктор хим. наук; Н. Н. Рукавишников*, канд. физ.-мат. наук

* Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики. Институт лазерно-физических исследований, г. Саров

** Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНИЦ “ГОИ им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

*** Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург
E-mail: mikhail@ftim.spbstu.ru

В данном разделе обзора рассматриваются основные особенности методов получения нового лазерного материала – керамики для разработки мощных твердотельных лазеров нового поколения. Лазерная керамика, с совершенной кристаллической структурой и не содержащая примесей, по своим спектральным и лазерным характеристикам практически идентична монокристаллам того же состава. Рассматриваются основные методы синтеза прекурсоров для лазерной керамики и примеры технологической реализации этих методов.

Ключевые слова: лазерная керамика, методы синтеза, спекание, алюмоиттриевый гранат, структура.

Коды OCIS: 140.3580, 160.3380, 140.3390, 140.3615, 140.3530.

Поступила в редакцию 16.04.2010.

Содержание

1. Введение
2. Методы получения лазерной керамики
 - 2.1. Специфика оптической керамики
 - 2.2. Требования к исходным материалам для синтеза лазерной керамики
 - 2.2.1. Размер частиц
 - 2.2.2. Распределение частиц по размерам
 - 2.2.3. Однородность формы
 - 2.2.4. Агломерация частиц
 - 2.2.5. Примеси
 - 2.2.6. Фазовая однородность
 - 2.2.7. Максимальная плотность исходного образца
 - 2.2.8. Минимальная потеря веса в процессе спекания
 - 2.3. Методы синтеза нанопорошков и подготовки шихты для лазерной керамики
 - 2.3.1. Механохимический синтез

- 2.3.2. Химическое осаждение гидроксокарбонатов
- 2.3.3. Метод цитратного геля
- 2.3.4. Получение нанопорошков самораспространяющимся синтезом
- 2.3.5. Лазерное испарение
- 2.3.6. Золь-гель метод
- 2.4. Процесс подготовки и спекания керамики
3. Заключение

Введение

Лазерная керамика – новый материал твердотельной квантовой электроники, получивший практическое применение в середине 90-х годов. Лазерная керамика, как активная среда твердотельных лазеров, обладает комплексом свойств, обеспечивающих ее высокую конкурентоспособность по отношению как к лазер-

ным стеклам, так и к лазерным кристаллам, в первую очередь при решении задач создания высокоапертурных лазерных элементов, работающих в непрерывном режиме или в режиме повторяющихся импульсов.

Настоящая работа открывает цикл статей, посвященных методам получения, свойствам и перспективам применения лазерной керамики. С материаловедческой точки зрения лазерная керамика является разновидностью специальной керамики, оптические свойства которой удовлетворяют требованиям, предъявляемым к лазерным материалам.

Поликристаллическая керамика состоит из мелких случайно ориентированных кристаллов размером от сотен нанометров до нескольких десятков микрометров. Считается, что поликристаллическая прозрачная керамика была получена впервые в начале 60-х годов прошлого века, хотя известно, что еще древний китайский фарфор был достаточно прозрачен в тонких слоях. Первым материалом, имеющим техническое значение, был пропускающий оксид алюминия [1]. С тех пор были получены образцы прозрачной керамики из самых разных материалов – оксидов, фторидов, нитридов. Вместе с опытом получения все более прозрачных и однородных образцов пришло понимание того, что плотный высокочистый поликристалл из изотропного вещества не отличается по своим оптическим свойствам от монокристалла. Центрами рассеяния света в керамике являются границы зерен, остаточные поры внутри зерен и на их границах, примесные фазы, в том числе на границе зерен, двулучепреломляющие структуры и т. п. Ключевым решением, способствовавшим успеху, стало понимание, что для получения прозрачной керамики необходимо уменьшить ее пористость. Наличие пор в керамике приводит к сильному светорассеянию, даже если размер пор мал. Например, для получения прозрачной керамики оксида алюминия концентрация пор с размером менее 100 нм должна быть ниже 0,01 об.% [2]. Для получения керамики лазерного качества общее светорассеяние должно быть сведено к минимуму (менее 1 %/см), так как эффективность усиления сильно падает уже при минимальном значении рассеяния [3].

Вероятно, первый лазерный поликристаллический материал (фторид кальция) был получен в 1966 году методом горячего вакуумного прессования порошка [4]. Пропускание, показатель преломления и оптическая однородность образ-

цов керамики были близки к таковым для монокристалла. Лазерные характеристики этих двух материалов были также сходны.

Затем было сообщено о получении обычным методом синтеза прозрачной керамики, обладающей лазерными свойствами, на основе оксида иттрия, легированного неодимом [5]. В качестве добавок, облегчающих спекание, использовались оксиды циркония, гафния или тория [6]. Порог генерации и наклон эффективности у керамики были примерно такими же, как на коммерческом лазерном стекле того времени [7]. Тем не менее в первых работах не удавалось получать керамику высокого оптического качества, сравнимого с качеством монокристаллов и стекол.

Керамика на основе АИГ с плотностью, практически равной теоретической, была получена в 1984 году [8]. В качестве добавок, улучшающих спекаемость и подавляющих рост зерен, авторы использовали SiO_2 и MgO . Исходные порошки были получены аэрозольным распылением раствора смеси сульфатов металлов с последующим прокаливанием. С тех пор использование SiO_2 в качестве ингибирующей добавки при спекании керамики состава АИГ стало распространенным.

Основным недостатком ранних образцов керамики был высокий уровень неселективного поглощения, составляющий от 0,25 до 3 см^{-1} [9]. По этому параметру керамика более чем на порядок уступала коммерческим монокристаллам и стеклам. Прорыв в области лазерной керамики произошел в 1995 году, когда была продемонстрирована керамика лазерного качества на основе АИГ, легированного 1,1% неодима [10]. Керамика была получена методом твердофазного спекания с размером зерна около 50 мкм и относительной плотностью 99,8%. Выходная мощность около 70 Вт в непрерывном режиме была достигнута при наклоне эффективности 28%.

Позднее для изготовления керамики был применен метод вакуумного спекания нанопорошков и были получены образцы керамики с прозрачностью, эквивалентной прозрачности монокристалла [11].

Целью настоящей части работы является аналитический обзор основных методов синтеза лазерной керамики. Разработка мощных и сверхмощных лазерных систем требует глубокого понимания не только спектроскопических особенностей керамики по сравнению с кристаллами и стеклами, но и материаловедческих аспектов, связанных с синтезом керамики. Качество

оптической керамики в немалой степени зависит от фазового и гранулометрического состава исходных материалов. Поэтому значительное внимание в обзоре уделено методам синтеза прекурсоров и их последующей обработки.

2. Методы получения лазерной керамики

2.1. Специфика оптической керамики

В наиболее общем виде технологический процесс изготовления любого керамического изделия состоит из последовательности стадий, показанных на рис. 1. Первая специфическая особенность лазерной керамики заключается в необходимости получения в конечном итоге беспористого образца с плотностью, равной плотности монокристалла того же состава. Для этого на каждой стадии процесса необходимо обеспечивать как можно более плотную упаковку частиц, высокую диффузионную подвижность атомов в процессе спекания и максимально использовать внутреннее сжимающее давление, являющееся движущей силой удаления пор при спекании керамики. Наиболее распространенным способом уплотнения исходных материалов и спеченной керамики является дополнительное использование внешнего давления – одноосного, изостатического или магнитоимпульсного. Из этих трех методов изостатическое прессование является наиболее сложным и дорого-



Рис. 1. Схема технологического процесса получения специальной керамики.

стоящим, но в то же время наиболее эффективным процессом. Ниже мы приведем примеры того, что при рациональном методе подготовки шихты при синтезе лазерной керамики можно избежать стадии горячего или холодного изостатического прессования.

Вторая специфическая особенность оптической керамики состоит в том, что границы между зернами должны быть оптически совершенны – не содержать посторонних примесей и иметь как можно более узкую область неупорядоченности.

2.2. Требования к исходным материалам для синтеза лазерной керамики

При синтезе прозрачной керамики состав и качество исходных материалов относятся к критическим факторам, определяющим качество получаемого продукта. Ниже мы перечислим основные факторы, влияющие на качество оптической керамики.

2.2.1. Размер частиц. Движущая сила и время спекания для получения образца плотной керамики определяются кривизной поверхности частиц. Согласно правилу Herring’a, если при одинаковых условиях эксперимента спекаются порошки одинаковой формы, но разного размера, то времена, необходимые для получения образцов одинаковой плотности, относятся друг к другу как

$$\frac{t_2}{t_1} = (\lambda)^\alpha, \quad (1)$$

где λ – отношение радиусов частиц, а α – показатель степени, который, например для случая скорости диффузии атомов в решетке, как лимитирующей стадии процесса спекания, равен 3 [12]. Использование нанопорошков, с одной стороны, позволяет улучшить спекаемость керамики, а с другой – создать лучшие условия для схлопывания пор [13].

Частицы очень малого размера (менее 10 нм) неудобны для работы, в частности для прессования, и поэтому предпочтительный размер частиц для изготовления прозрачной керамики лежит в пределах от 10 до 100 нм.

2.2.2. Распределение частиц по размерам. Оно должно быть по возможности узким, для того чтобы не происходило разной усадки вокруг разных частиц при их спекании. С другой стороны, монодисперсные частицы образуют более рыхлую упаковку, чем порошки, приготовленные из частиц разного, но контролируемого

размера, чтобы заполнить промежуточное пространство.

2.2.3. Однородность формы. Она необходима для достижения плотной упаковки. Более плотная упаковка частиц уменьшает расстояние, необходимое для переноса вещества при спекании, и, соответственно, увеличивает скорость уплотнения керамики. Если частицы имеют при этом одинаковую ориентацию кристаллографических осей относительно формы частиц, то усадка таких композиций во время сушки и спекания будет изотропной. Эти представления были применены к описанию процесса спекания кубических нанокристаллов [14]. Авторы исследовали структуру и специфику деформации исходной нанокерамики и пришли к выводу, что углы при вершине, образованной границами трех зерен в керамике, равны примерно 120° . Данная величина угла характерна для контакта двойников в направлении $\{112\}$ на $\{111\}$ грани исходного кубического кристалла. Аналогичные двойники образуются при росте кубических кристаллов. Согласно предлагаемой авторами “двойниковой” модели строения керамики ориентация зерен и уменьшение пор происходят в процессе пластической деформации образца. Этот процесс протекает в основном на стадии холодного прессования заготовки при давлении 100–200 МПа перед последующим вакуумным спеканием. Схема процесса представлена на рис. 2. Эта модель противоречит наиболее широко распространенному мнению, что для получения беспористой керамики следует использовать сферические частицы и стремиться к их плотнейшей упаковке при формовании. Предполагается, что на самом деле сферические частицы образованы кубами, вписанными в сферу. Первоначальная нагрузка при прессовании достаточна для пластической деформации даже таких малопластичных кристаллов, как $Y_3Al_5O_{12}$. Залечивание пор происходит путем переноса вещества, сопровождаемого вращением решетки. Таким образом, ответ-

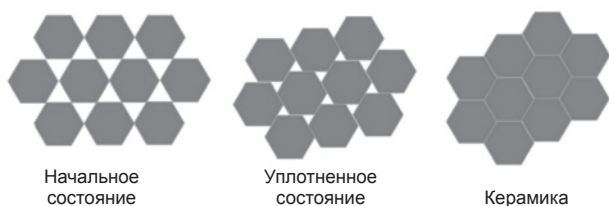


Рис. 2. Модель уплотнения керамики из кристаллов с кубической структурой [14].

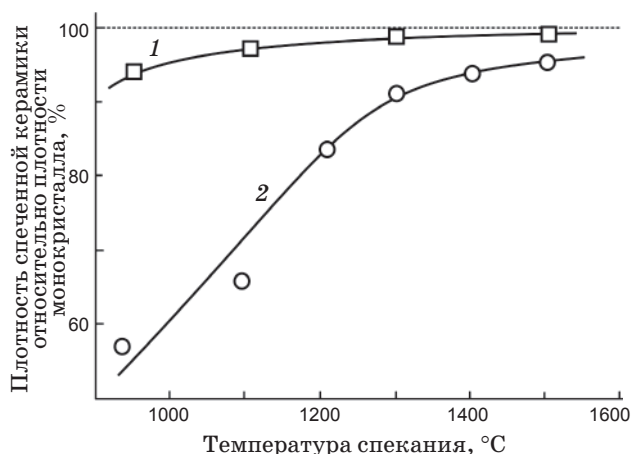


Рис. 3. Плотность спекенной керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, относительно плотности монокристалла в зависимости от температуры спекания в течение 1 ч [16]. 1 – неагломерированный порошок, 2 – агломерированный порошок.

ственным за образования беспористой керамики является процесс, аналогичный “двойникованию” кристаллов.

2.2.4. Агломерация частиц. Агломерация приводит к неоднородной упаковке и последующему неоднородному спеканию. В результате в керамическом образце образуются внутренние поры и трещиноподобные пустоты [15]. Характер агломерации можно разделить на два типа. При мягкой агломерации частицы удерживаются вместе слабыми вандерваальсовыми силами. При сильной агломерации частицы связаны между собой мостиками из сильных химических связей. Порошки для спекания должны обладать минимальной степенью агломерации, по возможности избегая сильной. Для демонстрации влияния агломерации на пористость керамики на рис. 3 приведена зависимость плотности керамики на основе стабилизированного диоксида циркония от температуры спекания [16]. Хотя кинетика спекания зависит от многих факторов, в том числе от размера частиц, плотности их упаковки, давления и состава атмосферы и т. п., тем не менее, приведенный пример показывает, что неагломерированные порошки позволяют достичь более высокой плотности керамики при более низкой температуре.

2.2.5. Примеси. Некоторые примеси часто ответственны за процессы переноса возбуждения и изменение силы поля лигандов вокруг центра люминесценции. Поэтому таких примесей сле-

дует избегать, и это общее правило применимо к любым лазерным материалам. Применительно к керамике влияние примесей этим не ограничивается. Большинство примесей или растворяются в основном веществе, или образуют нерастворимые включения. Растворенные примеси меняют концентрацию собственных дефектов в матрице и, соответственно, изменяют, например, коэффициенты диффузии основных компонентов. Величины последних важны для процесса спекания. Хорошо известным примером является добавление к оксиду алюминия небольших количеств (порядка 100 ppm) MgO или SiO₂, которые способствуют получению прозрачной керамики [17]. Объяснение роли добавок иновалентных оксидов на кинетику спекания сводится или к увеличению коэффициента самодиффузии, при введении примеси, или к уменьшению поверхностной энергии зерен – в присутствии посторонней фазы. Введение добавок в виде примеси замещения приводит также к генерации дефектов. Например, при введении примеси диоксида кремния в подрешетку оксида алюминия происходит реакция, согласно которой на каждые три введенных атома кремния в подрешетке алюминия образуется одна вакансия, т. е.



Примесь SiO₂, вводимая в керамику при спекании, при последующем ее медленном охлаждении может выделяться в виде стекла на границах зерен и играть роль центров рассеяния, ухудшающих прозрачность керамики [18].

Влияние примеси SiO₂ на процесс спекания керамики на основе алюмоиттриевого граната может быть понято при рассмотрении “дорожной карты спекания”, приведенной на рис. 4 [19, 20]. Траектория размер зерна – плотность керамики характеризует отношение скорости уплотнения керамики к скорости роста зерна.

По мнению авторов [19], в зависимости от условий эксперимента и содержания SiO₂ наблюдаются три типа микроструктуры: пористый материал (относительная плотность от 60 до 90%) с субмикронным зерном, керамика с закрытыми порами, плотностью от 90 до 97% с микронными зернами (в среднем порядка 2 мкм) и полностью уплотненная керамика со средним размером зерна более 3 мкм. При 1973 К средний размер зерна в керамике, легированной SiO₂, остается порядка 5 мкм, в то время как в чистой керамике он возрастает до 11 мкм. Это означает, что легирующая добавка SiO₂ повышает ско-

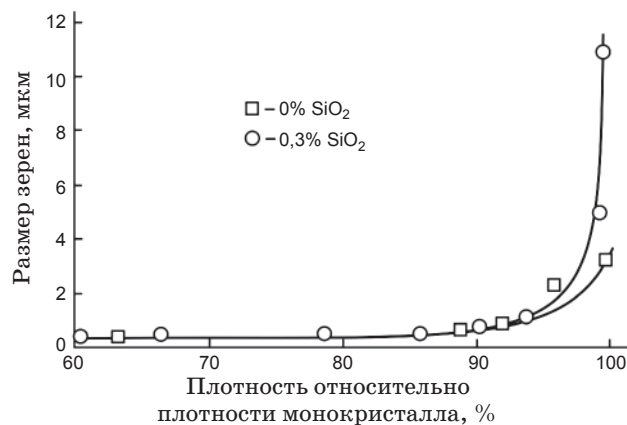


Рис. 4. “Дорожная карта” спекания АИГ-керамики [19].

рость уплотнения керамики относительно скорости роста зерна, являясь ингибитором роста зерна и способствуя получению более однородной микроструктуры, необходимой для получения прозрачной керамики. Скорость уплотнения нелегированной керамики лимитируется процессом диффузии редкоземельных ионов по границам зерен. При добавлении к шихте SiO₂ рост кристаллов и уплотнение керамики, по мнению авторов, происходят по механизму жидкофазного спекания. Скорость спекания увеличивается с ростом концентрации примеси, как результат увеличения скорости переноса вещества через жидкую фазу и уменьшения площади контактов зерен по типу твердое – твердое.

2.2.6. Фазовая однородность. Порошок должен быть однофазным и состоять из той фазы, которая ожидается быть полученной при спекании керамики. В применении к лазерной керамике следует добиваться также равномерного распределения примеси редкоземельных материалов (РЗМ) по исходным наночастицам, с тем чтобы избежать влияния сегрегации ионов РЗМ на лазерные свойства керамики [21].

2.2.7. Максимальная плотность исходного образца. Образец, приготовленный из исходного порошка, должен содержать минимальное число пор. Макро- и мезопоры, если они присутствуют в образце, создадут проблемы при спекании.

2.2.8. Минимальная потеря веса в процессе спекания. В процессе нагревания керамического материала до высокой температуры непрерывная дегазация поверхности порошка происходит до тех пор, пока не произойдет полное закрытие пор. Давление газа, захваченного порами, направлено против сжимающего давления спекания и потому препятствует полному ис-

чезновению пор. Природа и состав захваченных газов зависят от способа получения и термической предыстории порошка. Например, метан, образующийся при использовании в качестве смачивающей среды в шаровой мельнице метанола, присутствует в порошке при его спекании вплоть до температуры 1000 °С [22]. Так как оксиды алюминия, иттрия, неодима и др. склонны к гидратации и карбонизации поверхности, вода и углекислый газ могут быть полностью удалены только при прогреве до 1200 °С. Процессы адсорбции и десорбции существенны для нанопорошков с высокоразвитой поверхностью. Для них важно соблюдение высокой чистоты как реактивов, так и окружающей среды, а также контролируемые условия хранения [23]. Дополнительная стадия отжига для удаления летучих примесей перед проведением завершающей стадии спекания нанопорошков существенно улучшает качество оптической керамики.

2.3. Методы синтеза нанопорошков и подготовки шихты для лазерной керамики

Для изготовления прозрачной керамики применяются два основных подхода к синтезу исходных порошков – прекурсоров:

- “сухой”, или механохимический, метод;
- “мокрый”, или иной химический, метод синтеза исходных материалов.

2.3.1. Механохимический синтез. Суть механохимического синтеза прекурсоров состоит в размоле в шаровой мельнице смеси оксидов. Первоначально считалось, что применение прямого спекания порошков исходных оксидов без промежуточного синтеза граната не дает возможности синтезировать керамические образцы оптического качества. В то же время такой метод синтеза обладает простотой и возможностью его реализации в промышленном производстве. Наиболее впечатляющих результатов добились авторы работы [24]. Разработанная ими схема процесса синтеза керамики приведена на рис. 5. Важной особенностью данного процесса является то, что авторы контролировали размер пор перед спеканием образцов, уменьшая его с помощью изостатического прессования гранул при комнатной температуре. Плотность прессованных образцов составляла 55% от теоретической при среднем размере пор 10 нм.

Процесс размола и получения исходного материала состоит в следующем [2]. В качестве исходных веществ используют высокочистые

оксиды иттрия, алюминия и неодима (99,999–99,9999) с размером частиц от 60 до 400 нм. Порошки смешиваются в стехиометрическом соотношении АИГ и к ним добавляют этиловый спирт и около 0,5 масс.% тетраэтоксисилана. Смесь измельчается в шаровой мельнице с шарами из высокочистого алунда в течение 12 ч, и к ней также добавляют необходимое количество органического связующего. Аналогичный метод был позднее успешно применен для получения высокодопированной (до 4% Nd) керамики [25, 26].

Процесс размола смеси порошков в шаровой мельнице не является простым механическим дроблением компонентов. Схематически процессы, происходящие при размоле, представлены на рис. 6 [27]. Они включают в себя как процессы измельчения каждой из фаз, так и их смешивание и объединение в агломераты.

В течение длительного размола размер обоих реагентов уменьшается во времени приблизительно экспоненциально [28].

Как показано на рис. 6, в результате ударов при столкновении шаров и порошка частицы последних разрушаются и затем снова слипа-

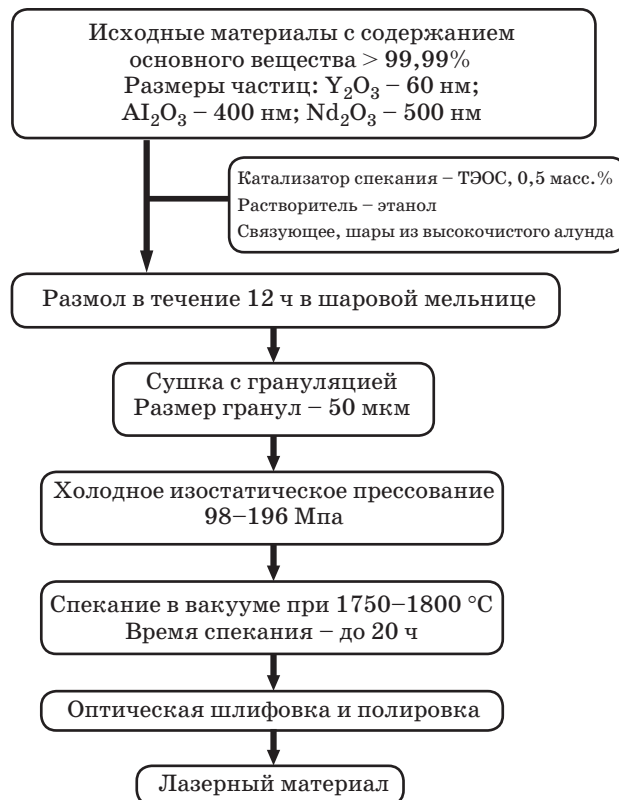


Рис. 5. Схема механохимического способа подготовки шихты и синтеза лазерной керамики [24].

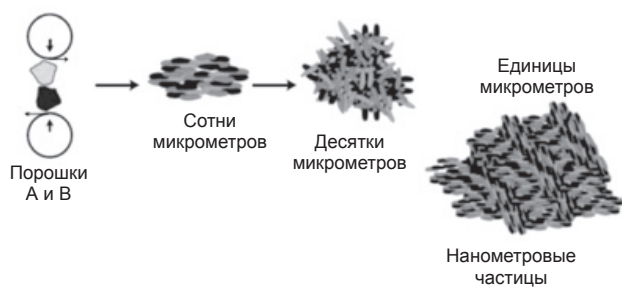


Рис. 6. Последовательность превращений шихты при размоле в шаровой мельнице [27].

ются в различные агломераты. Эта последовательность разрушения и образования фрагментов имеет место во время всего процесса измельчения. Смешиваемые частицы взаимодействуют путем диффузии и теплового воздействия при ударе. Число ударов, которые испытывают частицы обоих компонентов, очень велико и может достигать тысяч в секунду. Повторяющиеся удары будут приводить к образованию складчатых структур, в которых компоненты чередуются. Со временем складчатая структура становится все более и более мелкомасштабной до тех пор, пока не получится структура нанометрового масштаба. В результате длительного размола очень сильно возрастают и реакционная способность, и спекаемость порошков АИГ [29, 30]. После размола в течение 20 ч порошки состоят из индивидуальных оксидов, но их кристаллическая структура очень сильно нарушена. При этом отдельные частицы оксидов сильно спечены друг с другом, образуя агломераты состава, близкого к составу граната. Именно метастабильное состояние частиц индивидуальных оксидов после размола облегчает их химическое взаимодействие при повышении температуры. Образование хорошо сформированной фазы граната начинается при 1000 °С. Быстрый рост зерен граната и получение однофазных порошков наблюдаются при температуре порядка 1300 °С [31]. В то же время при стандартном твердофазном синтезе АИГ из оксидов его образование происходит при температуре 1500–1600 °С.

После помола шликер распыляется и высушивается для получения сферических гранул, имеющих однородный состав. Размер гранул имеет критическое значение для получения в последующем образцов с низкой пористостью [32]. Распределение гранул по размерам контролируется скоростью вращения барабана в устройстве для распылительной сушки. Обычно размер сферических гранул находится в пределах от 50

до 100 мкм при среднем размере индивидуальной поры в них в несколько микрометров.

Гранулированный порошок спрессовывается в пластины, диски или штабики в обычной металлической пресс-форме. Затем заготовки подвергаются холодному изостатическому прессованию при давлении 98–196 МПа. Плотность получаемого образца составляет от 50 до 55% плотности монолитного материала.

После прессования заготовка прогревается для удаления органического связующего. Монолитный прозрачный образец получается после спекания в вакууме (10^{-3} Па) при 1750 °С в течение примерно 20 ч. Керамика не содержит каких-либо оптических неоднородностей, в том числе двулучепреломляющих областей, видимых, например, в монокристаллах АИГ. Неоднородность показателя преломления по образцу составляет порядка 10^{-5} , что свидетельствует о высоком оптическом качестве керамики. Технологический процесс не накладывает каких-либо принципиальных ограничений на размер и форму образца.

Аналогичный метод используют для получения прозрачной АИГ керамики [33–35]. Отличие от механохимического метода, описанного выше, состоит в использовании оксида иттрия, химически осажденного из раствора нитрата иттрия. Для получения нерастворимого осадка (“осадителя”) использовался раствор гидрокарбоната аммония. К раствору нитрата иттрия добавлялся также сульфат аммония, игравший роль дисперсанта. После старения осадка при комнатной температуре в течение 2 дней в условиях непрерывного перемешивания раствора осадок карбоната иттрия отфильтровывался и многократно промывался деионизованной водой. Состаренный осадок карбоната иттрия был кристаллическим, но состоял из плохо сформированных кристаллов. Далее осадок прокаливался при 500–1200 °С в течение 4 ч при скорости нагревания 5 К/мин. Оксид иттрия начинает формироваться при температуре порядка 500 °С. Разложение карбоната иттрия заканчивается при 700 °С, и хорошо сформированные кристаллы кубического оксида иттрия наблюдаются после прокаливания при 1100 °С. Порошки оксида иттрия, полученные в присутствии дисперсанта, являются однородными, с узким распределением частиц по размерам и средним диаметром зерна около 60 нм. Порошки, синтезированные без сульфатной добавки, были сильно агломерированы, что затрудняет их использование для последую-

щего синтеза керамики. Авторы объясняют действие сульфата как дисперсанта следующим образом. Поверхность карбоната иттрия в растворах с высоким рН заряжена положительно. Сульфат-ионы специфически адсорбируются на поверхности карбонатного осадка. Поскольку сульфат иттрия разлагается при гораздо более высокой температуре, чем карбонат, его присутствие на поверхности препятствует спеканию за счет межчастичной диффузии. Полученный таким образом оксид иттрия смешивается с коммерческим оксидом алюминия и размалывается в шаровой мельнице в течение 5 ч в среде этанола. Дальнейший процесс получения керамики не отличается от процессов, применяемых другими авторами.

Механохимический метод синтеза был также успешно использован для синтеза керамики АИГ, солегированной неодимом и хромом [36].

2.3.2. Химическое осаждение гидроксокарбонатов [10,11, 37–39]. Осаждение в виде наночастиц смеси гидроксокарбонатов и последующий синтез нанометровых частиц оказался методом, хорошо применимым для получения не только граната, но и прозрачной керамики на основе других тугоплавких оксидов с кубической решеткой – Y_2O_3 , $YGdO_3$, Sc_2O_3 , Lu_2O_3 [40–42], оксида иттрия, легированного эрбием [41], а также алюмоиттриевого граната, легированного одновременно хромом и кальцием [42].

Схема карбонатного метода получения керамики на основе алюмоиттриевого граната приведена на рис. 7. В качестве исходных растворов используются хлориды или нитраты, растворенные в воде в стехиометрическом соотношении. Этот раствор по каплям добавляется к осадителю – гидрокарбонату аммония. Осадок отфильтровывается, отмывается и высушивается в течение 2 дней при 120 °С. Полученный прекурсор состоит из 10 нм-частиц. Фаза АИГ при гидрокарбонатном методе образуется при низкой температуре отжига осадка, например, по данным [43], при 300 °С. Чистый порошок алюмоиттриевого граната получается прокаливанием прекурсора при 1200 °С.

В качестве осадителя могут использоваться также другие реагенты, например мочевины, растворы которой гидролизуются при повышенной температуре, изменяя реакцию среды с кислотной на щелочную и способствуя осаждению гидроксидов [44]. Вопрос выбора осадителя является принципиальным, поскольку очевидно, что в качестве прекурсоров могут использоваться не только гидроксокарбонаты, но и нанокри-

сталлические осадки гидроксидов, оксалатов и т. п. Авторы [45] сравнили результаты, получаемые при использовании в качестве осадителя гидрокарбоната и гидроксида аммония. При взаимодействии с гидрокарбонатом аммония гидроксид алюминия может осаждаться в виде боэемита $AlO(OH)$ или доусонита $NH_4Al(OH)_2CO_3$. Для того чтобы избежать образования гелеобразного гидроксида, авторы работы [24] применяли концентрированный раствор гидрокарбоната аммония с концентрацией 1,5 моль/л и, для сравнения, раствор гидроксида аммония с той же концентрацией. Возможны два варианта осаждения. Раствор осадителя может добавляться по каплям к раствору соли или наоборот – раствор соли к раствору осадителя. При получении многокомпонентных смесей второй способ более предпочтителен, так как он обеспечивает более равномерное соосаждение. Использование в качестве осадителя аммиачной воды приводит к образованию гелеобразного осадка гидроксида алюминия, который во время сушки претерпевает усадку до 70%. Получаемый прекурсор сильно агломерирован и трудно поддается растиранию пестиком в ступке. Осадок, полученный добавлением к смеси нитратов гидрокарбоната аммония, имеет негидроксидную природу. При сушке его объем уменьшается всего на 10%, и далее он легко измельчается пестиком. Состав осадка является результатом конкуренции между гидроксид- и карбонат-



Рис. 7. Технологический процесс синтеза АИГ-керамики гидрокарбонатным методом [38].

анионами и его состав приблизительно выражается формулой $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$. С другой стороны, иттрий легко образует как средний, так и основной карбонаты.

Независимо от состава осадителя осадки остаются аморфными при их прокаливании примерно до 850 °С. Полное разложение прекурсоров и достижение ими постоянного веса происходят при 900 °С. Далее прекурсоры ведут себя по-разному. При прокаливании гидроксидного осадка при 800–900 °С происходит образование тройных фаз – алюмоиттриевого перовскита и алюмоиттриевого граната [46]. При дальнейшем повышении температуры прокаливания состав кристаллов приближается к составу граната. В то же время прекурсор, полученный карбонатным методом, кристаллизуется при 900 °С в виде чистого граната без образования промежуточных фаз. При дальнейшем увеличении температуры наблюдаются рост и улучшение кристалличности прекурсора. Интенсивный рост кристаллов начинается для всех типов порошков начиная с 1100 °С.

Влияние осадителя рассматривается также в работах [47, 48]. Авторы первой работы исследовали роль осадителя в формировании нанопорошков оксида лютеция, легированного неодимом. Было взято пять составов осадителей: оксалат аммония, гидрокарбонат аммония, смесь гидрокарбоната аммония и гидроксида аммония, гидроксид аммония и мочевины. Все осадители добавлялись в материнский раствор нитратов лютеция и неодима со скоростью 3 мл/мин. После осаждения рН всех растворов поддерживался примерно постоянным на уровне 8–9. По результатам анализа размеров частиц, полученных при прокаливании осадков, авторы также пришли к выводу, что наименее агломерированные порошки получаются при использовании в качестве осадителя гидрокарбоната аммония.

Появление частиц с размерами до 1000 нм обязано сильной агломерации, наиболее характерной для осаждения гидроксидом аммония и мочевиной [47]. Наивысшая дисперсность порошков со средним размером частиц 50 нм была достигнута при осаждении прекурсора с помощью смеси гидроксида и гидрокарбоната аммония. Эти же порошки демонстрируют лучшую, по сравнению с другими, спекаемость – их спекание начинается при более низкой температуре и сопровождается большей усадкой. Между тем добавка сульфат-иона, ингибирующего рост нанокристаллов, способствует полу-

чению слабоагрегированных кристаллов и при использовании мочевины в качестве осадителя [49]. Добавление анионного ПАВ также способствует получению более мелкодисперсных частиц АИГ [50].

При карбонатном методе осаждения в варианте гидротермального синтеза нанопорошки граната могут быть получены уже при 300 °С [51]. Предварительно полученный осадок гидроксокарбонатов далее перекристаллизовывается в водно-спиртовом растворе при давлении в автоклаве до 10 МПа. Добавление этанола способствует образованию фазы АИГ в более мягких условиях, чем в водном растворе. Однофазный продукт, состоящий исключительно из граната, получается при выдерживании смеси при 300 °С в течение 1 ч. Получаемые кристаллы имеют средний размер около 30 нм, характеризуются узким распределением по размерам и достаточно совершенной кристаллической структурой.

Два подхода к синтезу исходных порошков для спекания – механохимический способ, характерный для традиционного синтеза керамики, и использование химически осажденных прекурсоров – сравнивались в одинаковых условиях с точки зрения преимущества какого-либо из них для получения высокопрозрачной керамики [52]. В качестве осадителя из раствора нитратов авторы использовали гидрокарбонат аммония. Спеканием были получены образцы керамики одинакового состава. Основное различие между двумя методами состояло в том, что спекаемость керамики и размер зерна в ней выше для химически осажденного прекурсора. Возможные пути повышения плотности керамики авторы видят

во введении в химически осажденные прекурсоры добавок, облегчающих спекание;

в применении шликерного метода или холодного изостатического прессования для повышения начальной плотности заготовки или горячего изостатического прессования на заключительной стадии спекания

и в оптимизации стадии спекания.

2.3.3. Метод цитратного геля. Считается, что для синтеза прозрачной керамики АИГ необходимо использовать неагломерированный порошок, состоящий только из фазы АИГ и не содержащий примесей других фаз, таких как алюмоиттриевый перовскит YAlO_3 , моноклинная фаза $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ или Al_2O_3 . Метод цитратного геля имеет то преимущество, что фаза граната образуется при сравнительно низкой температуре [53]. Для получения исходного геля смесь

нитратов алюминия и иттрия в соотношении стехиометрии граната растворяется в воде и к раствору добавляется раствор лимонной кислоты с концентрацией последней 2 моль/л при соотношении нитратов к лимонной кислоте 1:3. Раствор упаривается при 80 °С, и полученный гель высушивается при этой температуре в вакууме в течение 24 ч. Порошок для последующего спекания получается термическим разложением геля при 600 °С в течение 6 ч. На этой стадии происходит практически полное разложение геля. В динамическом режиме нагрева полное разложение всех промежуточных фаз, в том числе карбонатных, заканчивается при 815 °С. Начало образования фазы АИГ фиксируется при 800 °С. Она становится единственной при отжиге, начиная с 1000 °С, и высоко совершенной при 1200 °С. При длительном изотермическом отжиге в течение 6 ч фаза граната оказывается единственной и достаточно совершенной уже при температуре 900 °С. В качестве прекурсора для спекания керамики авторы использовали порошок АИГ, полученный прокаливанием при 900 °С. Для этого порошок размалывали в мельнице до размера частиц порядка 0,55 мкм, добавляя к нему 652 ppm диоксида циркония в качестве катализатора уплотнения керамики и 131 ppm диоксида кремния в качестве присадки, улучшающей спекаемость. Спекание порошка на воздухе наблюдалось начиная с 1400 °С, и уже при 1600 °С были получены образцы с относительной плотностью 95,2%.

2.3.4. Получение нанопорошков самораспространяющимся синтезом [54, 55]. Сущность метода состоит в использовании самоподдерживающихся окислительно-восстановительных реакций в качестве источника тепла для локального разогрева требуемой смеси исходных веществ и синтеза конечного продукта, происходящего в реакционной зоне. Преимущества метода заключаются в его простоте, низкой температуре синтеза, гомогенности исходной реакционной смеси. Гомогенность исходной смеси обеспечивается за счет использования в качестве промежуточного продукта геля, в котором и инициируется самоподдерживающаяся реакция. Обычно в качестве окислителей используют нитраты, а в качестве восстановителей – органические лиганды, чаще всего лимонную кислоту. Авторы цитированных работ использовали различные восстановители – лимонную кислоту, ЭДТА, глицин и гликоль, и различные методы сушки геля для получения АИГ, легированного 2 моль.% неодима. При нагревании геля на первой стадии (между 80 и

200 °С) происходит испарение остатков спирта и влаги, содержащихся в геле. Пиролиз органических компонентов и их горение под действием окислителя инициируются при температурах от 200 до 540 °С. В этой области температур происходит наиболее существенная потеря веса (более 50%) и образуется большое количество газов – CO₂, NO₂ и H₂O. Процесс образования граната происходит при температуре от 600 до 1100 °С и сопровождается потерей веса от 5 до 10%. Температура окончания всех химических процессов зависит от природы восстановителя и лежит в пределах от 926 °С для гелей с лимонной кислотой до 962 °С для гелей с глицином. Существенной особенностью метода является получение хорошо сформированной гранатовой фазы при температуре отжига ниже 1000 °С. Получаемые наночастицы представляют собой вытянутые агломераты с размерами от 150 до 500 нм в длину и от 30 до 150 нм в диаметре. Согласно данным рентгеновской дифракции образцы, полученные с использованием лимонной кислоты, состояли исключительно из фазы граната и не содержали никаких других фаз.

Промежуточным между методами самоподдерживающегося синтеза и цитратного является метод Печини [56]. В этом методе за счет реакции этерификации между лимонной кислотой, связанной с ионами металла, и этиленгликолем образуется полимер, в котором атомы алюминия и иттрия распределены максимально однородно. Распределение остается равномерным и после выжигания органических составляющих полимера, благодаря чему достигается уменьшение диффузионной длины при спекании. Преимущество метода состоит также в низкой температуре, при которой образуются нанокристаллы, имеющие достаточно совершенную кристаллическую решетку. Метод Печини был применен авторами работы [57] для синтеза нанопорошков АИГ, легированного неодимом. В качестве исходных солей авторы использовали смесь нитратов алюминия и иттрия, которые растворялись в водном растворе лимонной кислоты и этиленгликоля при молярном соотношении 3:5:10:4 соответственно. Раствор упаривался при 90 °С до его полной полимеризации. При прокаливании геля окончательная потеря воды и разложение нитратов происходят в интервале температур от 100 до 600 °С. Потеря веса геля при нагреве до температуры 600 °С составляет примерно 80%. Формирование кристаллической решетки граната происхо-

дит при температуре ниже 900 °С, а окончательная потеря углерода – при 1000–1100 °С.

Нанопорошки, синтезированные методом Печини, агломерированы. Агломераты, образующиеся при прокаливании геля, характеризуются большим объемом пор, связанных, вероятно, с высоким газовыделением при синтезе [53, 58]. На рис. 8 приведено распределение размеров частиц граната после прокаливании и после последующего размола порошка в шаровой мельнице [53].

Прокаленный порошок хорошо размалывается благодаря тому, что большая объемная доля пор препятствует его сильной агломерации. Размол уже в течение 20 мин уменьшает средний размер частиц от 15 до 1,4 мкм. При измельчении в течение 2 ч средний размер частиц достигает предельно низкого значения 0,55 мкм. При размоле изменяется также характер распределения частиц по размерам: если в исходном порошке оно широкое – от 0,3 до 100 мкм, то после размола распределение ограничено областью от 0,3 до 2 мкм.

После пиролиза при 900 °С в течение 16 ч размер кристаллов АИГ составляет от 30 до 50 нм. Из синтезированных порошков методом прессования при температуре 450 °С и давлении от 2 до 8 ГПа [59] были получены образцы керамики с пропусканием 52% на длине волны 1064 нм, что соответствовало коэффициенту ослабления $13,6 \text{ см}^{-1}$. Изучение микроструктуры

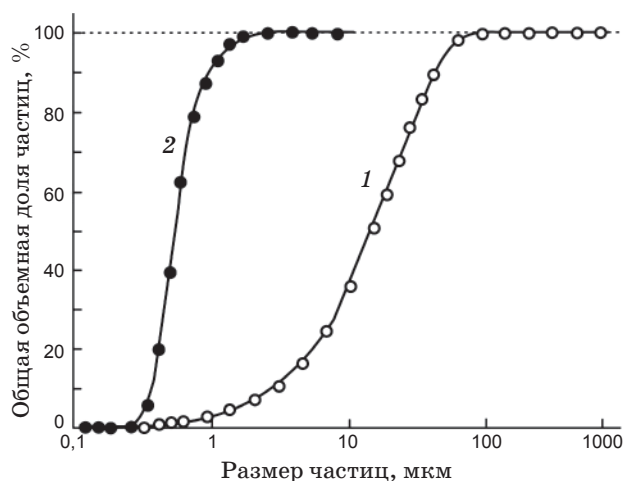


Рис. 8. Распределение частиц граната по размерам после прокаливании и последующего размола в шаровой мельнице в течение 2 часов [53]. 1 – непосредственно после прокаливании, 2 – после размола прокаленных порошков.

показало существование равномерно распределенных мелких пор между отдельными зернами. При изменении давления от 3 до 8 ГПа плотность образцов возрастала от 76 до 98% от теоретической, в то время как для исходных прессованных при низком давлении таблеток плотность составляла 51% от теоретической.

2.3.5. Лазерное испарение [60, 61]. Для получения слабоагломерированных порошков использовался метод лазерного испарения мишени излучением CO_2 -лазера. В качестве материала использовали порошки оксидов иттрия и неодима. Выход порошка составлял в среднем 24 г/ч при затратах световой энергии 90 кДж/г. Порошки включали две фракции: основную, состоящую из сферических частиц со средним диаметром 10 нм, и небольшую долю сферических частиц размером от 0,2 до 2 мкм. Происхождение крупных частиц авторы связывают с выбросами жидкости из лазерного кратера. Седиментацией порошка в изопропиловом спирте крупные частицы легко отделяются от основной фракции.

В результате конденсации получали нанопорошки оксида моноклинной модификации. Образцы керамики, полученные из данных порошков, растрескивались при спекании из-за большого изменения объема при полиморфном превращении моноклинного оксида в кубический. Для спекания керамики без образования трещин нанопорошки, полученные конденсацией, отжигали при 800–850 °С для получения кубической модификации оксида иттрия, легированного неодимом. Отжиг при этих температурах в течение 10 ч приводил к практически полному превращению моноклинного оксида иттрия в кубический. Модифицированные порошки прессовались методом магнитоимпульсного прессования при комнатной температуре с амплитудой давления 0,3 ГПа в трехмиллиметровые диски диаметром от 15 до 32 мм. Относительная плотность таблеток была около 50%. Далее таблетки спекались в вакууме (10^{-5} Торр) при температуре до 1900 °С. Дилатометрическое измерение усадки образца при синтезе показывает, что процесс спекания начинается уже при температурах выше 600 °С, а при отжиге в течение 10 ч при 1450 °С в керамике формируются достаточно совершенные границы зерен. Тем не менее, для полного удаления пор был необходим отжиг в течение 10 ч при 1750–1900 °С. Существенное уменьшение пористости образцов от 1,2 до 0,03% происходит при повышении температуры спекания от 1543 до 1900 °С.

2.3.6. Золь-гель метод. Несомненным достоинством метода является возможность получения кристаллических фаз сложного состава при сравнительно низких температурах, обеспечивающих наноразмеры кристаллов. Например, получив отдельно золи оксидов алюминия, иттрия и иттербия и смешав их, авторы при прокаливании смеси уже при 850 °С получили фазу граната с узким распределением по размерам вокруг среднего значения порядка 100 нм [62]. Основной проблемой золь-гель метода, с точки зрения получения беспористой лазерной керамики, является то, что в результате процесса получают сильно агломерированные порошки [45]. Между тем авторы работы [63] показали, что большое значение при применении золь-гель метода синтеза порошков имеет правильный выбор прекурсоров. Керамика АИГ высокого качества была получена ими при использовании в качестве прекурсоров алкоксидов редких земель. При использовании этого метода фаза АИГ была единственной, начиная с температуры прокаливания 700 °С. Беспористая керамика была получена в течение 1 ч при 1500 °С при спекании предварительно диспергированного ультразвуком порошка.

2.4. Процесс подготовки и спекания керамики

Одним из способов подготовки керамики к спеканию является шликерный метод. В качестве исходных порошков авторы [64] использовали порошки, полученные соосаждением гидроксокарбонатов иттрия, алюминия и неодима из водных растворов нитратов иттрия и неодима и алюмоаммониевых квасцов водным раствором гидрокарбоната аммония. Удельная поверхность порошков уменьшалась с 40 м²/г до 3 м²/г с ростом температуры отжига от 950 до 1300 °С. Для разрушения агломератов авторы использовали агатовую мельницу с агатовыми шарами. Размол производили в присутствии 0,3–0,5% тетраэтоксисилана. Необходимое качество размола подтверждалось высокой устойчивостью шликера – появление осадка в нижней части стеклянного цилиндра со шликером наблюдалось после нескольких часов отстаивания. Это соответствовало получению слабоагломерированных порошков АИГ с размером частиц от 60 до 200 нм. В результате гидролиза тетраэтоксисилана образовывалось некоторое количество диоксида кремния, который в дальнейшем служил катализатором спекания керамики. Для

приготовления шликера в качестве дефлокулянта авторы использовали полиакрилат аммония. Применение дефлокулянта позволяло получать шликер с концентрацией сухого вещества до 40 об.%, и при этом поведение шликера было ньютоновским.

Низкая вязкость шликера и его ньютоновская природа способствовали получению плотнейшей упаковки частиц при отливке образца в пористой пресс-форме. Неньютоновское поведение шликера наблюдается лишь в заключительной стадии процесса в пресс-форме, когда обезвоживание шликера становится заметным.

Из теории спекания (см. например [13]) следует, что при плотнейшей упаковке частиц, когда диэдрические углы пор велики, все поры в структуре неустойчивы относительно их схлопывания при спекании. Любая остаточная пористость керамики, наблюдаемая после спекания, связана с существованием в заготовке дефектов упаковки, в которых форма пор существенно отличается от формы межчастичных пор. Для улучшения упаковки исходных заготовок авторы [64] применили метод отливки заготовок с прессованием в пористой форме. Диаметр формы был 27 мм. В качестве пористой среды использовался оксид алюминия толщиной от 3 до 5 мм. Пористость мембраны была 470 нм, а ее толщина – 100 мкм. В результате прессования были получены образцы толщиной от 1 до 8 мм. Давление прессования составляло 200 МПа. После прессования образцы имели плотность более 60% от плотности монокристалла, что близко к плотности плотнейшей упаковки сферических частиц.

Преформы сначала отжигались на воздухе при температуре 1100 °С в течение 2 ч для полного удаления органических остатков. После этого образцы отжигались в вакууме (10⁻⁵ Торр) при температуре 1700–1800 °С в течение от 3 до 20 часов. Нагрев печи велся со скоростью от 1 до 3 К/мин. Пропускание образцов толщиной 1,5 мм составляло 80% на длине волны 1,06 мкм. На полученных образцах керамики авторы получали среднюю выходную мощность 0,6 Вт на длине волны 1064 нм с частотой повторения импульсов 50 Гц.

Сравнение шликерного метода получения лазерной керамики и метода, использующего горячее изостатическое прессование, проведено авторами работы [65]. Важно, что для всех экспериментов авторы использовали смесь оксидов, полученную практически одним и тем же

способом размол порошков в присутствии 0,3–0,5 масс.% дисперсанта и добавки тетраэтоксисилана. Образцы керамики, которые подвергались холодному изостатическому прессованию, имели более высокую прозрачность, чем образцы, полученные шликерным методом. В случае шликерного метода более длительный размол порошков позволяет получить кристаллы меньшего размера, однако вязкость шликера становится слишком высокой и это препятствует плотной упаковке частиц при фильтровании жидкости. Сравнение эффективности горячего изостатического прессования в течение 2 ч при 1750 °С и давлении 200 МПа для образцов, предварительно изготовленных прессованием сухих порошков, и образцов, приготовленных шликерным литьем, провели авторы работы [66]. Они нашли, что изостатическое прессование наиболее эффективно для образцов, приготовленных шликерным методом. В образцах керамики, использующих данный способ подготовки исходных компонентов, макропоры размером более микрометра отсутствуют, в отличие от образцов, для которых использовалось прессование сухих порошков. Применение горячего изостатического прессования имеет еще один положительный эффект – оно позволяет уменьшить количество SiO₂, добавляемого к порошку для улучшения его спекаемости. Вместе с тем при горячем изостатическом прессовании керамического образца без изолирующей оболочки давящий газ (аргон) растворяется в керамике, чему способствует наличие в ней диоксида кремния. При последующем вакуумном отжиге аргон выделяется в виде пузырьков, окруженных алюмосиликатной составляющей [67]. В результате, во-первых, снижается прозрачность образца, а во-вторых, происходит сегрегация неодима в области вокруг пор.

Важным преимуществом шликерного метода является возможность избежать стадии изостатического не только холодного, но и горячего прессования – одной из наиболее технологически сложных и дорогостоящих стадий. Согласно [68] правильная подготовка шихты позволяет получать образцы керамической шпинели оптического качества при использовании метода одноосного горячего прессования. Используя пресс с усилием 250 тонн, были получены образцы керамики размером 14"×14".

Авторы работы [24] детально исследовали процесс спекания шихты, полученной механохимически, в вакууме в области высоких температур. Они измерили скорость роста зерен

в широком интервале температур – от 1600 до 1850 °С – и нашли, что температурная зависимость скорости роста состоит из двух участков (рис. 9). Начиная с температуры порядка 1700 °С, скорость роста зерен сильно возрастает. Авторы назвали эту область температур областью аномального роста. Скорость аномального роста достигает 1,7 мм/ч при температуре 1840 °С. Если при этих температурах использовать в качестве затравки кусок монокристаллического АИГ, то керамический образец со временем превращается в монокристаллический. Для подавления роста кристаллов при спекании авторы работы [69] использовали двухступенчатое спекание: быстрый нагрев в вакууме до высокой температуры (около 1800 °С) и немедленное охлаждение до более низкой температуры (от 1500 до 1700 °С) с выдержкой при этой температуре в течение 10 ч. В результате были получены более плотные и более прозрачные образцы, чем при одноступенчатом нагреве.

Время спекания в вакууме имеет важное значение для получения образцов высокого оптического качества. На рис. 10 приведена зависимость пропускания образца толщиной 3 мм от времени термообработки при 1750 °С. Пропускание образца достигает теоретического значения 84% после двухчасового спекания. Дальнейшее спекание ведет к уменьшению потерь на рассеяние, и для получения керамики оптического качества необходимо не менее 10 ч. В этом случае коэффициент рассеяния составляет менее

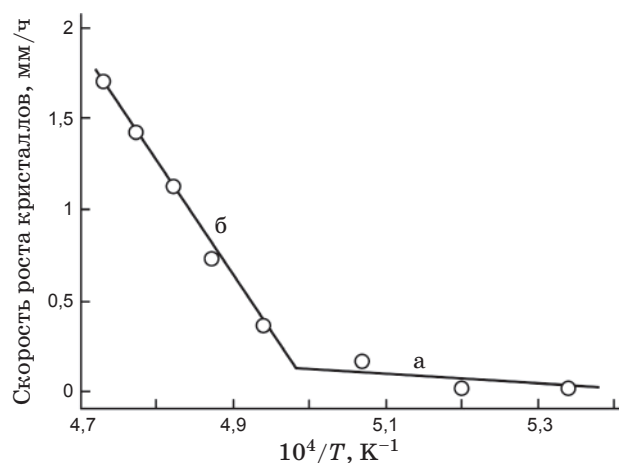


Рис. 9. Зависимость скорости роста зерна в АИГ-керамике от температуры спекания в вакууме [24]. а – область нормального роста, б – область аномального роста.

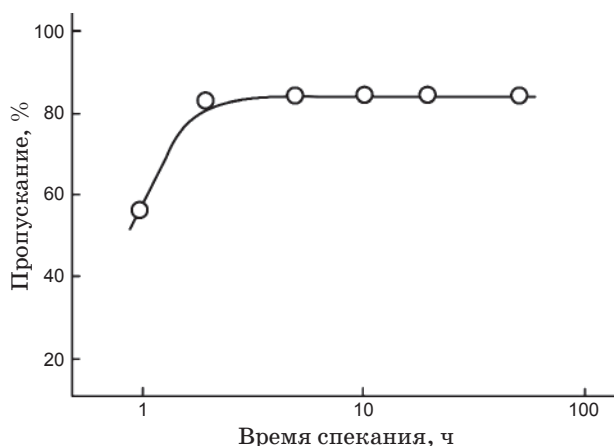


Рис. 10. Зависимость пропускания АИГ-керамики на длине волны 1 мкм от времени спекания в вакууме при 1750 °С [24].

0,9%/см и изображения предметов видны через керамику толщиной несколько сантиметров. Керамика состоит из зерен размером порядка 50 мкм с очень четкими межзеренными границами и пористостью порядка 1 об. ppm. Различия в режимах приготовления керамики оказывает существенное влияние на светорассеяние в ней [18]. Светорассеяние является тем свойством, которое отличает керамику от монокристалла того же состава. Оно является следствием присутствия в керамике пор и границ зерен. Потери на рассеяние в образцах керамики с малой концентрацией пор и низким содержанием оксида кремния почти равны потерям в монокристалле. Это означает, что оптические потери на совершенных границах зерен ничтожны. Примесь SiO_2 , вводимая для подавления роста зерен при спекании, при больших концентрациях концентрируется при охлаждении на границах зерен. Этот эффект заметен при медленном охлаждении керамики после спекания и отсутствует при быстром. Сегрегация примесей на границе зерен делает последние оптически несовершенными и ведет к появлению эффекта светорассеяния на границе зерен.

Оптимальный технологический процесс, который, с одной стороны, обеспечивал бы высокое качество лазерной керамики, а с другой — был бы экономически эффективен, пока не разработан. Основные критические стадии процесса понятны — требования к исходным порошкам по чистоте, по размерам нанокристаллов и степени их агломерации. Стадия спекания образца, предварительно уплотненного тем или иным

способом, в высоком вакууме при температуре порядка 1700–1750 °С предварительно дегазированного образца также является обязательной. Формованный образец перед спеканием должен иметь плотность порядка 55% от теоретической и не содержать пор микрометрового размера. Вопрос обязательности изостатического прессования остается открытым [68], так как возможно, что при дальнейшей оптимизации процессов получения порошков и формования из них заготовок необходимость в изостатическом прессовании, как холодном, так и горячем, может отпасть.

3. Заключение

Лазерная керамика — новый класс активных лазерных сред, промышленно реализованный в последние 10–15 лет, который аккумулирует в одном материале преимущества как лазерных кристаллов, так и лазерных стекол. Технология производства лазерной керамики является результатом внедрения новых методов синтеза прекурсоров и спекания в технологию оптической керамики. Использование нанокристаллических прекурсоров с узким распределением по размерам и высокой фазовой однородностью для получения лазерной керамики является критическим фактором успеха технологии. Для лазерной керамики отсутствуют принципиальные технологические ограничения на получение активных элементов большого размера с составом и концентрацией активаторов, меняющихся по сечению активного элемента. Отсутствуют также принципиальные ограничения получения лазерной керамики на основе высокотемпературных кубических лазерных материалов. Это открывает широкие возможности для синтеза новых лазерных сред с улучшенными генерационными характеристиками. Снижения стоимости производства следует ожидать при разработке методов синтеза, исключая изостатическое прессование прекурсоров, принципиальная возможность которых не вызывает сомнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coble R.L. Transparent alumina and method of preparation // Patent USA. N 3026210. 1962.
2. Apetz R., Van Bruggen, M.P.B. Transparent alumina: a light-scattering model // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. P. 480–486.
3. Ikesue A., Aung Y.L., Taira T., Kamimura T., Yoshida K., Messing G.L. Progress In Ceramic La-

- sers // Annu. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36. P. 397–429.
4. *Carnall E., Hatch S.E., Parsons W.F.* Optical Studies on Hot-Pressed Polycrystalline CaF₂ with Clean Grain Boundaries // Mater. Sci. Res. 1966. V. 3. P. 165–173.
 5. *Andersson R.C.* Transparent yttria-based ceramics and method for producing same // Patent USA. № 3545987. 1970.
 6. *Andersson R.C.* Transparent zirconia-, hafnia-, and thoria-rare earth ceramics // Patent USA. № 3640887. 1972.
 7. *Greskovich C., Chernoch J.P.* Improved polycrystalline ceramic lasers // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 4495–4502.
 8. *With G., Van Dijk H.J.A.* Translucent Y₃Al₅O₁₂ ceramics // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 1669–1674.
 9. *Sekita M., Haneda H., Shirasaki S., Yanagitani T.* Optical spectra of undoped and rare-earth (Pr, Nd, Eu, and Er) doped transparent ceramic Y₃Al₅O₁₂ // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 3709–4718.
 10. *Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K.* Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. P. 1033–1040.
 11. *Yanagitani T., Yagi H., Ichikawa M.* Production of yttrium-aluminium-garnet fine powder // Japanese Patent. № 10-101333. 1998.
 12. *Herring C.* Effect of change of scale on sintering phenomena // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. P. 301–303.
 13. *Kang S.-J. L.* Sintering. Densification, Grain Growth, and Microstructure. Amsterdam: Elsevier, 2005. 265 p.
 14. *Акчурун М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Закалюкин Р.М., Каминский А.А.* Модель залечивания пор при получении оптических керамик // ДАН. 2007. Т. 415. № 3. С. 322–324.
 15. *Lange F.F.* Sinterability of Agglomerated Powders // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. P. 83–89.
 16. *Barsoum M.W.* Fundamentals of Ceramics. Bristol and Philadelphia: IOP Publishing Ltd., 2003. 603 p.
 17. *Peelan J.G.J.* Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Al₂O₃ // Mater. Sci. Res. 1975. V. 10. P. 443–453.
 18. *Ikesue A., Yoshida K., Yamamoto T., Yamaga I.* Optical Scattering Centers in Polycrystalline Nd:YAG Laser // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 1517–1522.
 19. *Maotre A., Salle C., Boulesteix R., Baumard J.-F., Rabinovitch Y.* Effect of Silica on the Reactive Sintering of Polycrystalline Nd:YAG Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 406–413.
 20. *Boulesteix R., Maotre A., Baumard J.-F., Salle C., Rabinovitch Y.* Mechanism of the liquid-phase sintering for Nd:YAG ceramics // Optical Materials. 2009. V. 31. P. 711–715.
 21. *Lupei V., Lupei A., Tiseanu C., Georgescu S., Stoicescu C., Nanau P.* High-resolution optical spectroscopy of Nd:YAG: a test for structural and distribution models // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 8–17.
 22. *Rhodes W.H., Trickett E.Q., Sordelet D.J.* Key powder characteristics in sintered optical ceramics // Ceram. Trans. 1990. V. 12. P. 677–690.
 23. *Mouzon J.* Synthesis of ytterbium-doped yttrium oxide nanoparticles and transparent ceramics. PhD Thesis. Luleå University of Technology. Department of Applied Physics and Mechanical Engineering. Division of Engineering Materials. 2006. 173 p.
 24. *Ikesue A., Aung Y.L., Yoda T., Nakayama S., Kamimura T.* Fabrication and laser performance of polycrystal and single crystal Nd:YAG by advanced ceramic processing // Optical Materials. 2007. V. 29. P. 1289–1294.
 25. *Li J., Wu Y., Pan Y., Liu W., An L., Wang S., Guo J.* Solid-state-reaction fabrication and properties of a high-doping Nd:YAG transparent laser ceramic // Front. Chem. Eng. China. 2008. V. 2. P. 248–252.
 26. *Li J., Wu Y., Pan Y., Liu W., Huang L., Guo J.* Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Nd:YAG laser ceramics // Optical Materials. 2008. V. 31. P. 6–17.
 27. *Gaffet E., Caer G.* Mechanical Processing for Nanomaterials // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. by H.S. Nalwa. Bristol and Philadelphia: American Scientific Publishers. 2004. V. 5. P. 91–129.
 28. *Miani F., Maurigh F., Delogu F.* Nanophase Powders: Mechanochemistry // Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. by C.I. Contescu and K. Putyera. Boca Raton: CRC. 2009. V. 5. P. 2923–2937.
 29. *Kong L.B., Ma J., Huang H.* Low temperature formation of yttrium aluminum garnet from oxides via a high-energy ball milling process // Materials Letters. 2002. V. 56. P. 344–348.
 30. *Huang H., Gong H., Tang D., Tan O.K.* Synthesis and characterization of yttrium aluminum garnet by high-energy ball milling // Optical Materials. 2009. V. 31. P. 716–719.
 31. *Li X., Li J.-G., Xiu Z., Huo D., Sun X.* Transparent Nd:YAG Ceramics Fabricated Using Nanosized c-Alumina and Yttria Powders // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 241–244.
 32. *Ikesue A., Yoshida K.* Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics // Journal of Materials Science. 1999. V. 34. P. 1189–1195.
 33. *Gong H., Tang D., Huang H., Ma J.* Fabrication of yttrium aluminum garnet transparent ceramics from yttria nanopowders synthesized by carbon-

- ate precipitation // *J. Electroceram.* 2009. V. 23. P. 89–93.
34. *Librant Z., Jabczyński J.K., Węglarz H., Wajler A., Tomaszewski H., Lukaszewicz T., Żendzian W., Kwiatkowski J.* Preparation And Characterization of Transparent Nd:YAG Ceramics // *Opto-Electronics Review.* 2009. V. 17. P. 72–77.
 35. *Chang-qing L., Hong-bo Z., Ming-fu Z., Jie-cai H., Song-he M.* Fabrication of transparent YAG ceramics by traditional solid-state-reaction method // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2007. V. 17. P. 148–153.
 36. *Li J., Wu Y., Pan Y., Kou H., Shi Y., Guo J.* Densification and microstructure evolution of Cr⁴⁺, Nd³⁺:YAG transparent ceramics for self-Q-switched laser // *Ceramics International.* 2008. V. 34. P. 1675–1679.
 37. *Takakimi Y., Hideki Y., Hiroo Y.* Production of Fine Powder of Yttrium Aluminum Garnet // *Japanese Patent.* № 10-101411. 1998.
 38. *Lu J., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Akiyama Y., Kaminskii A.A.* Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂) nanocrystalline ceramics – a new generation of solid state laser and optical materials // *J. Alloy. Compd.* 2002. V. 341. P. 220–225.
 39. *Lu J., Yagi H., Takaichi K., Uematsu T., Bison J.-F., Feng Y., Shirakawa A., Ueda K.-I., Yanagitani T., Kaminskii A.A.* 110 w Ceramic Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ Laser // *Appl. Phys. B.* 2004. V. 79. P. 25–28.
 40. *Hu X., Yang Q., Dou C., Xu J., Zhou H.* Fabrication and spectral properties of Nd³⁺-doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramics // *Optical Materials.* 2008. V. 30. P. 1583–1586.
 41. *Serivalsatit K., Yazgan Kokuoz B., Kokuoz B., Ballato J.* Nanograined highly transparent yttria ceramics // *Optics Letters.* 2009. V. 34. P. 1033–1035.
 42. *Yagi H., Takaichi K., Ueda K., Yanagitani T., Kaminskii A.A.* Influence of annealing conditions on the optical properties of chromium-doped ceramic Y₃Al₅O₁₂ // *Optical Materials.* 2006. V. 29. P. 392–396.
 43. *Li X.* Fabrication of Transparent Yttrium Aluminum Garnet Ceramic // *Journal of Physics: Conference Series.* 2009. V. 152. P. 1–6.
 44. *Jieqiang W., Hongyan X., Yong W., Yunlong Y.* Effect of Sulfate Ions on YAG Powders Synthesized by Microwave Homogeneous Precipitation // *Journal of Rare Earths.* 2006. V. 24. P. 284–287.
 45. *Li J., Ikegami T., Lee J., Mori T., Yajima Y.* Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant // *Journal of the European Ceramic Society.* 2000. V. 20. P. 2395–2405.
 46. *Sim S.-M., Keller K.A., Mah T.-I.* Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods // *Journal of Materials Science.* 2000. V. 35. P. 713–717.
 47. *Zhou D., Shi Y., Yun P., Xie J.J.* Influence of precipitants on morphology and sinterability of Nd³⁺:Lu₂O₃ nanopowders by a wet chemical processing // *Journal of Alloys and Compounds.* 2009. V. 479. P. 870–874.
 48. *Kopylov Yu.L., Kravchenko V.B., Komarov A.A., Lebedeva Z.M., Shemet V.V.* Nd:Y₂O₃ nanopowders for laser ceramics // *Optical Materials.* 2007. V. 29. P. 1236–1239.
 49. *Ramanathan S., Roy S.K., Bhat Y.J.* Transparent YAG from powder prepared by homogeneous precipitation reaction Al(NO₃)₃+Y(NO₃)₃+(NH₄)₂SO₄+CO(NH₂)₂ // *Journal of Materials Science Letters.* 2001. V. 20. P. 2119–2121.
 50. *Xu G., Zhang X., He W., Liu H., Li H.* The study of surfactant application on synthesis of YAG nanosized powders // *Powder Technology.* 2006. V. 163. P. 202–205.
 51. *Li X., Li Q., Wang J., Yang S.* Effect of process parameters on the synthesis of YAG nano-crystallites in supercritical solvent // *Journal of Alloys and Compounds.* 2006. V. 421. P. 298–302.
 52. *Bravo A.C., Longuet L., Autissier D., Baumard J.F., Vissie P., Longuet J.L.* Influence of the powder preparation on the sintering of Yb-doped Sc₂O₃ transparent ceramics // *Optical Materials.* 2009. V. 31. P. 734–739.
 53. *Chung B., Park J., Sim S.* Synthesis of yttrium aluminum garnet powder by a citrate gel method // *Journal of Ceramic Processing Research.* 2003. V. 4. P. 145–150.
 54. *Chen D., Jordan E.H., Gell M.* Sol-Gel Combustion Synthesis of Nanocrystalline YAG Powder from Metal-Organic Precursors // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 2759–2762.
 55. *X. Ge, Y. Sun, C. Liu, Wu Qi.* Influence of combustion reagent and microwave drying method on the characteristics of nano-sized Nd³⁺:YAG powders synthesized by the gel combustion method // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2009. V. 52. P. 179–187.
 56. *Pechini M.P.* Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor // *Patent USA* № 3330697. 1963.
 57. *Hreniak D., Fedyk R., Bednarkiewicz A., Stręk W., Łojkowski W.* Luminescence properties of Nd:YAG nanoceramics prepared by low temperature high pressure sintering method // *Optical Materials.* 2007. V. 29. P. 1244–1251.
 58. *Zárate J., López R., Aguilar E.A.* Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet by Modifying the Citrate Precursor Method // *Azo Journal of Materials Online.* 2005. V. 1. P. 1–7.
 59. *Fedyk R., Hreniak D., Łojkowski W., Stręk W., Matysiak H., Grzanka E., Gierlotka S., Mazur P.* Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics // *Optical Materials.* 2007. V. 29. P. 1252–1257.

60. *Ivanov V.V., Kaigorodov A.S., Khrustov V.R., Osipov V.V., Medvedev A.I., Murzakaev A.M., Orlov A.N.* Properties of the Translucent Ceramics Nd:Y₂O₃ Prepared by Pulsed Compaction and Sintering of Weakly Aggregated Nanopowders // *Glass Physics and Chemistry*. 2007. V. 33. № 4. P. 387–393.
61. *Bagayev S.N., Osipov V.V., Ivanov M.G., Solomonov V.I., Platonov V.V., Orlov A.N., Rasuleva A.V., Vatnik S.M.* Fabrication and characteristics of neodymium-activated yttrium oxide optical ceramics // *Optical Materials*. 2009. V. 31. P. 740–743.
62. *Wang H.M., Simmonds M.C., Huang Y.Z., Rodenburg J.M.* Synthesis of Nanosize Powders and Thin Films of Yb-Doped YAG by Sol-Gel Methods // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 3474–3480.
63. *Mathur S., Shen H., Veith M.* Structural and Optical Properties of Highly Nd-Doped Yttrium Aluminum Garnet Ceramics from Alkoxide and Glycolate Precursors // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. P. 2027–2033.
64. *Kopylov Yu.L., Kravchenko V.B., Bagayev S.N., Shemet V.V., Komarov A.A., Karban O.V., Kaminskii A.A.* Development of Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ laser ceramics by high-pressure colloidal slip-casting (HPCSC) method // *Optical Materials*. 2009. V. 31. P. 707–710.
65. *Esposito L., Piancastelli A.* Role of powder properties and shaping techniques on the formation of pore-free YAG materials // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. V. 29. P. 317–322.
66. *Lee S., Kupp E.R., Stevenson A.J., Anderson J.M., Messing G.L., Li X., Dickey E.C.* Hot Isostatic Pressing of Transparent Nd:YAG Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. P. 1456–1463.
67. *Ikesue A., Kamata K.* Microstructure and Optical Properties of Hot Isostatically Pressed Nd:YAG Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. P. 1927–1933.
68. *LaRoche A., Rozenburg K., Voyles J., Fehrenbacher L., Gilde G.* An Economic Comparison of Hot Pressing vs. Pressureless Sintering for Transparent Spinel Armor // *Advances in Ceramic Armor IV. A Collection of Papers Presented at the 32 nd International Conference on Advanced Ceramics and Composites January 27-February 1, 2008. Daytona Beach, Florida.* Editor Lisa Prokurat Franks, Volume Editors Tatsuki Ohji, Andrew Wereszczak. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2009. P. 55–62.
69. *Chen Z., Li J., Xu J., Hu Z.* Fabrication of YAG transparent ceramics by two-step sintering // *Ceramics International* 2008. V. 34. P. 1709–1712.