УДК 621.373.8-03

# СПЕКАНИЕ ЛАЗЕРНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ НАГРЕВЕ МИЛЛИМЕТРОВЫМИ ВОЛНАМИ

С. В. Егоров, Ю. В. Быков, А. Г. Еремеев, А. А. Сорокин

Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород, Россия

Перспективы использования микроволнового излучения для спекания оптически прозрачной керамики обусловлены отсутствием загрязняющих спекаемый материал нагревателей и экранов и инверсным распределением температуры в изделии, способствующем получению керамики с максимальной плотностью. В работе приводятся результаты исследования процесса получения оптически прозрачной керамики составов Yb:YAG и Yb:(LaY)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при спекании образцов в рабочей камере гиротронного комплекса, работающего на частоте 24 ГГц. Образцы различного состава изготавливались компактированием смеси коммерческих порошков (керамика Yb:YAG) и порошков, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (керамика Yb:(LaY)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Температуры спекания варьировались в интервале 1 700 $\div$ 1 900 °C, время спекания от 2 до 20 ч, давление остаточного воздуха в рабочей камере равнялось 10 Па. Лазерная генерация получена на образцах обоих составов.

## ВВЕДЕНИЕ

Отличительные особенности процессов спекания и соединения керамических материалов при использовании для нагрева микроволнового излучения обусловлены объёмным поглощением в них энергии излучения. Быстрый и однородный микроволновый нагрев, не требующий сравнительно медленной передачи тепла в объёме материала, помимо экономии энергии и сокращения времени процессов, позволяет получать керамику с тонкой и однородной микроструктурой и, как следствие, с улучшенными физико-механическими свойствами. Результаты многочисленных экспериментальных исследований свидетельствуют о перспективности использования микроволнового излучения в задачах высокотемпературной обработки материалов. Однако несмотря на наблюдаемые в экспериментах преимущества, определяемые спецификой объёмного нагрева, использование микроволнового излучения в высокотемпературных процессах на сегодняшний день не вышло за пределы лабораторных исследований. Это объясняется совокупностью целого ряда факторов, в первую очередь, технического и экономического характера. Анализ этих факторов показывает, что микроволновый нагрев может оказаться целесообразным в случаях получения новых материалов со свойствами, недостижимыми при использовании традиционных методов нагрева, или получения нового класса уникальных материалов с высокой стоимостью изготовления (добавленной стоимостью) [1]. К числу последних относится создание лазерной керамики.

Нарастающий интерес к лазерным керамическим материалам объясняется как преимуществами их физико-механических свойств по сравнению с соответствующими монокристаллическими аналогами, так и преимуществами технологии их изготовления. Лазерная керамика представляет собой высокоплотную матрицу, образованную кристаллитами соединений с кубической структурой, такими, как с-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или иттрий-алюминиевый гранат (YAG), которые легированы ионами лазерно-активных редкоземельных элементов (Nd, Yb, Er, Tm и др). Беспористая керамика с оптическими свойствами, близкими к свойствам монокристаллов, получается спеканием при температурах  $1750^{\circ} \div 1850 \,^{\circ}$ С в течение 20 ч в высоковакуумных печах резистивного нагрева при давлении  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па. Одним из основных недостатков спекания при резистивном нагреве является загрязнение границ зёрен материалом испаряющихся нагревательных элементов и металлических экранов, что наряду с наличием остаточных пор, вторичных фаз и неоднородностей плотности является причиной возникновения оптических потерь.

С. В. Егоров, Ю. В. Быков, А. Г. Еремеев, А. А. Сорокин

637

Использование микроволнового нагрева для получения лазерной керамики представляется перспективным вследствие следующих факторов:

1) отсутствие нагревательных элементов в рабочих камерах позволяет спекать материалы в чистых вакуумных условиях даже при невысокой степени разрежения в рабочей сверхвысокочастотной камере;

2) объёмное поглощение микроволнового излучения создаёт инверсное по сравнению с традиционным нагревом распределение температуры внутри спекаемого образца. В результате пористость на периферии образца остаётся открытой до более поздней стадии спекания, что способствует выходу пор и достижению более высокой скорости уплотнения.

Первые эксперименты по использованию излучения миллиметрового диапазона для спекания оптической керамики были выполнены в Naval Research Laboratory, США [2, 3]. В работе [3] излучение с частотой 83 ГГц использовалось для спекания керамики Nd:YAG. Спечённые образцы имели плотность, отличающуюся от теоретической не более чем на 1%, но их прозрачность была недостаточна для получения лазерной генерации.

В данной работе приводятся результаты исследования получения керамики составов (Yb:LaY)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Yb:YAG при использовании для нагрева излучения с частотой 24 ГГц. Обсуждаются особенности процесса микроволнового спекания и приводятся результаты экспериментов по получению лазерной генерации.

# 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

В экспериментальных исследованиях использовались образцы двух химических составов, наиболее широко используемых в настоящее время для получения лазерной керамики. Образцы, предназначенные для получения иттрий-алюминиевого граната (YAG), легированного лазерноактивными ионами Yb<sup>3+</sup> (1,0; 5,0 и 9,8 ат. %), изготовлялись в Institute of Science and Technology for Ceramics (ISTEC CNR), Италия, из коммерческих порошков Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В табл. 1 приведены величины удельной поверхности частиц порошков (S), их средние размеры ( $D_{50}$ ) и чистота порошков [4].

	~ ? (	5	<b>TT</b> 04
Порошок	$S,  \mathrm{M}^2/\Gamma$	$D_{50},  \text{MKM}$	Чистота, %
$Y_2O_3$	45,2	$0,\!05$	> 99,99
$Al_2O_3$	17,2	$0,\!02$	> 99,99
$Yb_2O_3$	1,8	> 1,0	99,9

Таблица 1 ле

В [4] подробно описана процедура приготовления образцов, состоящая из размешивания над-

лежащих количеств порошков в этиловом спирте с добавками тетраэтилортосиликата и полиэтиленгликоля в качестве дисперсанта, распылительной сушки, одноосного и затем холодного изостатического прессования и прокаливания для удаления органических примесей. Тетраэти-

лортосиликат (TEOS) в количестве  $0,3\div0,5$  вес. % использовался в качестве добавки, которая способствует спеканию материала, что известно из многочисленных работ по получению YAG-керамики в условиях традиционного нагрева (см. например, [5]).

Вторая партия образцов была изготовлена на основе наноразмерного порошка окиси иттрия, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из ацетатонитратных комплексов металлов в Институте химии высокочистых веществ РАН [6]. Порошок  $Y_2O_3$ был легирован редкоземельными элементами Yb и La. Концентрация лазерно-активных ионов Yb<sup>3+</sup> равнялась 5 ат. %. Оксид лантана использовался в качестве спекающей добавки для понижения температуры спекания и ограничения роста зерна [7], и его количество варьировалось в интервале 0÷17,5 мол. %. Полученный в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошок отжигался на воздухе для окисления органических соединений и сжи-

мался в таблетки одноосным прессованием с использованием стеариновой кислоты 0÷10 вес. % в качестве пластификатора. Вся процедура приготовления образцов для спекания выполнялась в Институте химии высокочистых веществ РАН и подробно описана в [8].

Образцы обоих составов представляли собой диски с диаметром  $12\div18$  мм и толщиной  $1,5\div$  $\div3$  мм. Спекание образцов проводилось на гиротронном комплексе с плавно регулируемой мощностью микроволнового излучения до 6 кВт на частоте 24 ГГц [9]. Образцы помещались в центр изготовленного из плавленого кварца тигля с диаметром и высотой 100 мм и засыпались для теплоизоляции гранулированным порошком окиси иттрия (99,9%). Тигель с образцом располагался в средней части сверхмногомодовой рабочей камеры комплекса (характерный размер камеры  $L \approx$  $\approx 50\lambda$ , где  $\lambda = 1,25$  см — длина волны излучения). Чтобы дополнительно удалить органические примеси, которые могли присутствовать в образцах после предварительного термического отжига, на начальной стадии образцы нагревались микроволновым излучением до 500°С со скоростью 5°C/мин в воздушной атмосфере и выдерживались при этой температуре в течение 30 минут. После этого рабочая камера гиротронного комплекса откачивалась, и дальнейший нагрев проходил при остаточном давлении воздуха порядка 10 Па.

Температура образцов измерялась неизолированной термопарой, головка которой касалась середины нижней стороны образца. Термопара представляет собой контакт двух сплавов из пластины и родия с относительным содержанием родия 30 и 6 % соответственно. Отсутствие влияния микроволнового поля на показания термопары было подтверждено результатами отдельной серии экспериментов по микроволновому нагреву образцов оксидной керамики, в которых температура образцов измерялась термопарой и калиброванным по излучению чёрного тела оптическим термометром «Luxtron» 10-й модели (США) с сапфировым сенсором, принимавшим оптическое излучение из окрестности той же точки образца. Различие в показаниях термопары и оптическое излучение из окрестности той же точки образца. Различие в показаниях термопары и оптическое опибок в термопарных измерениях подтверждалось тем, что в экспериментах не было отмечено резкого спада показаний термопары после выключения микроволнового излучения, который мог бы быть обусловлен непосредственным разогревом термопары микроволновым излучением. Отметим, что плавное снижение сигнала с термопары свидетельствовало также о том, что излучение не экранировалось теплоизолирующим слоем порошка  $Y_2O_3$ .

В интервале температур от 500 °С и до заранее предустановленной температуры спекания образцы нагревались с постоянной скоростью 5 °С/мин. Время выдержки при температуре спекания варьировалось в интервале  $2\div20$  часов. Компьютерная система управления мощностью гиротрона обеспечивала автоматическое поддержание заданного температурно-временно́го режима нагрева образцов. Точность поддержания температуры на изотемпературной стадии спекания была порядка 0,25% от её текущего значения. По истечении времени выдержки микроволновое излучение автоматически отключалось, и образец остывал вместе с теплоизоляцией со скоростью порядка 25 °С/мин на начальном участке остывания от температуры спекания до  $T \approx 1400$  °С.

Поверхности спечённых образцов полировались алмазной пастой. Микроструктура и элементный состав материала на полированных поверхностях и на изломах образцов исследовались на сканирующем электронном микроскопе JEOL-6490LV (Япония), снабжённом рентгеновским детектором энергодисперсионного элементного анализа, и на оптическом микроскопе МЕТАМ РВ-21. Средний размер зерна и пористость образцов оценивались по изображениям, полученным на электронном микроскопе. Спектры пропускания излучения в интервале длин волн 200÷1100 нм измерялись на спектрофотометре СФ-256 УФИ при диаметре зондирующего луча порядка 3 мм.



Рис. 1. Оптическое изображение нетравлёной поверхности спечённой керамики состава  $(Yb_{0,05}Y_{0,85}La_{0,1})_2O_3$ 



Рис. 2. Частотная зависимость коэффициента пропускания  $K_{\rm p}$  образцов состава (Yb<sub>0,05</sub>Y<sub>0,85</sub>La<sub>0,1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, спечённых при температуре 1770 °С в течение 10 ч (кривая *1*) и 2 ч (кривая *2*), и монокристалла Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая *3*). Толщина образцов 0,38 мм

#### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

## 2.1. Керамика Yb:(LaY)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Результаты оптимизации приготовления лазерной керамики оценивались по спектрам оптического пропускания полированных образцов, спечённых при температуре 1770 °C и времени выдержки 2 ч. Максимальные коэффициенты пропускания были достигнуты для образцов, содержащих 10 мол. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сжатых при усилии прессования 7 т [8]. Спечённые образцы имели плотную зернистую упаковку со средним диаметром зерна порядка  $15\div20$  мкм (рис. 1). Вместе с тем на отдельных участках образцов наблюдались матовые области, представляющие собой места скопления пор с диаметром более нескольких микрон. Причиной наблюдаемой неоднородности спечённого материала являлась, по-видимому, изначальная неоднородность плотности компактов, вызванная как агломерацией прессуемого порошка, так и присущим одноосному прессованию неоднородным распределением давления в образце.

На рис. 2 приведены спектры пропускания образцов, спечённых при температуре T = 1770 °C в течение 2 и 10 ч. Сравнение полученных коэффициентов пропускания с предельным значением не представляется возможным, поскольку авторам неизвестны данные по частотной зависимости показателя преломления в материале состава  $(Yb_{0,05}Y_{0,85}La_{0,1})_2O_3$ . Кривая 3 на рис. 2 соответствует коэффициенту пропускания монокристалла  $Y_2O_3$  с учётом отражения от границ образца при нормальном падении излучения (дисперсия показателя преломления в монокристалле  $Y_2O_3$  взята из [10]). Из оценок следует, что на длине волны 1,1 мкм теоретический предел составляет 81,7%.

Увеличение времени спекания приводит к заметному увеличению коэффициента пропускания за счёт снижения остаточной пористости. При этом средний диаметр зерна увеличивается примерно до 30 мкм.

На образце, спечённом при температуре T = 1770 °C и времени выдержки 10 часов, после нанесения просветляющего покрытия на лицевую и отражающего на тыльную поверхности была

С. В. Егоров, Ю. В. Быков, А. Г. Еремеев, А. А. Сорокин

640

#### 2.2. Керамика Yb:YAG

В последние годы в работах, выполненных в ISTEC CNR, Италия, были подробно исследованы процессы получения образцов состава Yb:YAG из коммерческих порошков и их спекание в условиях высокого вакуума в печи радиационного нагрева [4, 11, 12]. Результаты этих работ послужили отправной точкой для экспериментального исследования спекания идентичных исходных образцов при микроволновом нагреве. Данный подход позволил выявить характерные особенности, присущие методу реакционного твёрдофазного синтеза сложных оксидов и спекания оптически прозрачной керамики в условиях микроволнового нагрева.

Температурно-временные параметры микроволнового нагрева образцов варьировались вблизи соответствующих значений, оптимизированных в экспериментах по спеканию при традиционном нагреве: образцы выдерживались от 2 до 10 ч при температуре  $1700^{\circ} \div 1750^{\circ}$ С. Спечённые образцы были оптически прозрачны. Отметим, что по данным работы [12] образцы, спечённые в условиях высокого вакуума и традиционного нагрева, приобретали интенсивную зелёную окраску вследствие частичной потери кислорода. Диффузия кислорода необходима для восстановления заряда вакансий иттербия (трансформации вакансий Yb<sup>2+</sup> в Yb<sup>3+</sup>, сопровождающейся обесцвечиванием образцов) и обеспечивалась отжигом образцов в воздушной атмосфере в течение 1 ч при температуре 1 300 °C. Потерь кислорода и приобретения образцами окраски не происходило в образцах, спечённых при микроволновом нагреве, вследствие достаточно высокого парциального давления кислорода в рабочей камере при давлении остаточного воздуха 10 Па.

На рис. 3 приведён спектр пропускания излучения в оптическом диапазоне длин волн для двух образцов, различающихся содержанием спекающей добавки. Образцы представляют собой керамику Yb:YAG с концентрацией легирующих ионов 9,8 ат. %, спечённую при  $T = 1750 \,^{\circ}\text{C}$  в течение 5 ч. Максимальный коэффициент пропускания, измеренный в эксперименте, равен 76,1% (толщина образца 0,7 мм, длина волны 1100 нм). Это значение уступает лучшему результату, полученному при высоковакуумном нагреве в ISTEC CNR. В образце с толщиной 1,24 мм, спечённом при температуре 1735°С и выдержке ч, коэффициент пропускания составил 1682 % [13]. На рис. 3 также показана частотная зависимость коэффициента пропускания для монокристалла YAG с учётом потерь на отражение при нормальном падении излучения (кривая 3, частотная зависимость показателя преломления



Рис. 3. Частотная зависимость коэффициента пропускания  $K_{\rm p}$  образцов Yb:YAG с концентрацией легирующих ионов 9,8% по числу частиц, содержащих 0,5 (кривая 1) и 0,3% по массе (кривая 2) кремний-содержащей спекающей добавки, и монокристалла YAG (кривая 3). Толщина образцов 0,7 мм

в монокристалле YAG взята из [10]). Из оценок следует, что на длине волны 1,1 мкм теоретический предел составляет 84 %.

Приведённые на рис. 3 данные показывают, что коэффициент пропускания в спечённых при микроволновом нагреве образцах зависит от содержания в них кремний-содержащей спекающей

добавки (TEOS). Влияние кремний-содержащих добавок на спекание и прозрачность спечённых образцов подробно исследованы в работах по спеканию Re:YAG (здесь Re — редкоземельные элементы) при традиционном нагреве [14–16]. При температуре свыше 1 390 °C в результате твёрдофазной химической реакции между Si и частицами YAG образуется жидкая фаза SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>— Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Повышенный коэффициент зернограничной диффузии в жидкой фазе и уменьшенная поверхностная энергия границ зёрен обуславливают ускоренную кинетику уплотнения. Кроме того, как показано на основе структурного анализа в [17], влияние кремния на ускорение массопереноса может объясняться образованием твёрдого раствора, вызванного заменой вакансий Al<sup>3+</sup> вакансиями Si<sup>4+</sup> в тетраэдральных узлах. Такая замена приводит к образованию вакансий ионов Y<sup>3+</sup>, что, в свою очередь, ведёт к увеличению коэффициента объёмной диффузии и к ускоренной кинетике уплотнения. Повышенные коэффициенты диффузии способствуют удалению пор в спекаемом материале и получению оптически прозрачной керамики с пористостью менее 1,5 ·  $\cdot 10^{-4}$  объёма [18]. В серии опубликованных работ по спеканию оптически прозрачной керамики Re:YAG при традиционном нагреве определён интервал концентрации кремний-содержащей добавки, при котором достигается максимальная прозрачность спечённого материала. В работе [19] отмечается, что прозрачность материала растёт с увеличением количества TEOS с 0.3 до 0.5%по массе и падает при его дальнейшем увеличении. Снижение прозрачности происходит вследствие образования стеклообразных соединений состава SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также соединений с моноклинной кристаллической структурой  $Y_2SiO_5$  [12] и  $Y_2Si_2O_7$  [14], рассеивающих оптическое излучение.

Как следует из данных, приведённых на рис. 3, коэффициент пропускания оптического излучения образцов, спечённых при микроволновом нагреве, также растёт при увеличении количества TEOS с 0,3 до 0,5 вес. %. Однако, тот факт, что коэффициент пропускания остаётся меньше, чем в идентичных образцах, спечённых при традиционном нагреве, может указывать на специфический характер процессов образования жидкой фазы и её поведения при микроволновом нагреве материала.

Результаты многочисленных исследований спекания и отжига различных керамических материалов при микроволновом нагреве свидетельствуют об ускорении в них процессов массопереноса (см., например, обзоры [20, 21]). Предложенная в [22, 23] теория объясняет эффект ускорения нетермическим пондеромоторным воздействием электромагнитного поля на заряженные вакансии, которое приводит к появлению дополнительной действующей на них движущей силы. Теория пондеромоторного воздействия развита авторами для ионных кристаллических материалов. Однако наличие дополнительной активирующей массоперенос движущей силы на границе кристаллитов может также ускорять процессы растворения/осаждения, лежащие в основе жидкофазного спекания [24].

Известно, что при микроволновом нагреве жидкофазное спекание многих керамических материалов заметно отличается от спекания при традиционном нагреве. При микроволновом нагреве снижается температура жидкофазного спекания керамик на основе нитрида кремния [25, 26] и карбида кремния [27], и происходит преимущественная локализация образующихся вторичных фаз в тройных точках и в примыкающих к ним широкоугловых межзёренных границах. Наряду с активацией микроволновым полем процесса растворения на границах зёрен наблюдается ускорение вязкого течения образующейся жидкой фазы [28]. Исследования микроструктуры образцов Yb:YAG с концентрацией легирующих ионов 9,8 ат. %, спечённых при микроволновом нагреве, показали, что в их тройных точках наблюдается повышенное содержание кремния [29]. Меньшая прозрачность образцов, спечённых при микроволновом нагреве, объясняется, по-видимому, повышенным содержанием в тройных точках соединений, рассеивающих оптическое излучение.

Влияние микроволнового поля на процессы массопереноса прослеживается уже на начальной



Рис. 4. Временна́я зависимость мощности P микроволнового излучения при спекании образца состава Yb:YAG в заданном температурно-временно́м режиме T(t)

стадии реакционного спекания образцов. На рис. 4 приведены временные зависимости температуры образца T и мощности P микроволнового излучения, обеспечивающей заданный темп нагрева. Используемый в гиротронном комплексе метод автоматического управления мощностью микроволнового излучения, поступающего в рабочую камеру, по сигналу рассогласования между заданным и текущим значением температуры образца обеспечивает высокую точность выполнения заданного режима нагрева и позволяет выявить сопровождающиеся тепловыми эффектами химические и структурные превращения в нагреваемом образце.

При нагреве компакта, приготовленного из смеси порошков  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  и  $Yb_2O_3$ , в результате твёрдофазных реакций последовательно образуются соединения  $Y_4Al_2O_9$ ,  $YAlO_3$  и  $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). При традиционном нагреве образцов, изготовленных из использованных в данной работе порошков, экзотермические реакции образования  $Y_4Al_2O_9$  и YAlO<sub>3</sub> происходят при температуре около 1270 °C [11].

Иная картина наблюдается при микроволновом нагреве компактов. Как следует из графиков, приведённых на рис. 4, после достижения образцом температуры порядка 700 °C мощность микроволнового излучения, необходимая для его нагрева с заданной скоростью, плавно убывает. Это происходит вследствие возрастания с ростом температуры ионной проводимости окиси иттрия и, как следствие, увеличения коэффициента поглощения образцом микроволнового излучения. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается резкий спад мощности, который, как видно на вставке, приведённой на рис. 4, происходит при температуре порядка 1 060 °C. Выделение энергии экзотермической реакции сопровождается снижением мощности микроволнового излучения, необходимой для поддержания заданного темпа нагрева. Различие температур реакций образования  $Y_4Al_2O_9$  и YAlO<sub>3</sub> при термическом и микроволновом нагревах составляет примерно 200 °C. Известно, что процессом, ограничивающим реакции твёрдофазного синтеза  $Y_4Al_2O_9$  и YAlO<sub>3</sub> из смеси порошков  $Al_2O_3$  и  $Y_2O_3$ , является диффузия вакансий алюминия в  $Y_2O_3$  [30]. Наблюдаемое значительное снижение температуры синтеза данных соединений свидетельствует о существенном влиянии микроволнового поля на активацию диффузионного процесса.

Полученные результаты, свидетельствующие об ускорении процессов массопереноса под дей-

С. В. Егоров, Ю. В. Быков, А. Г. Еремеев, А. А. Сорокин

643

ствием микроволнового поля, указывают на необходимость учёта этого эффекта при выборе оптимального температурно-временно́го режима спекания для получения высокопрозрачной керамики YAG. Во внимание должны быть приняты как снижение характерной температуры реакционного синтеза YAG, так и активация микроволновым полем процесса образования жидкой фазы в системе SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и особенности её поведения.

Отметим, что использованный в работе метод регистрации структурных превращений в нагреваемом микроволновым излучением образце принципиально отличен от известного метода микроволнового термического анализа [31]. Традиционный метод микроволнового термического анализа основан на том, что физические, структурные либо полиморфные превращения, происходящие при нагреве объекта, могут приводить к изменению его диэлектрических свойств и, как следствие, к изменению коэффициента поглощения микроволнового излучения. Такие превращения, обуславливающие изменение коэффициента поглощения излучения, регистрируются как изменение скорости нагрева объекта. В использованном в данной работе методе регистрируемое изменение мощности микроволнового излучения, требуемое для нагрева образца с постоянной скоростью (см. рис. 4), связано не с изменением его диэлектрических свойств, а непосредственно с тепловыми процессами, протекающими в материале (например, тепловыделение при экзотермической реакции) во время фазовых и структурных превращений. Поэтому применение этого метода не требует данных о диэлектрических свойствах материалов.

На образце Yb:YAG с концентрацией легирующих ионов 9,8 ат % с добавлением 0,5 вес. % TEOS, спечённом при микроволновом нагреве в типичном для высоковакуумного традиционного спекания режиме при T = 1750 °C и времени выдержки 10 ч, была получена лазерная генерация с мощностью несколько милливатт.

#### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Спеканием при нагреве микроволновым излучением получены образцы лазерной керамики. Спекание проведено при остаточном давлении воздуха порядка 10 Па в рабочей камере гиротронного комплекса, работающего на частоте 24 ГГц. Лазерная генерация на длине волны 1 030 нм при импульсной диодной накачке получена на керамических образцах составов Yb:YAG с концентрацией легирующих ионов 9,8 ат. % и (Yb<sub>0.05</sub>Y<sub>0.85</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2) Образцы керамики Yb:YAG с концентрацией легирующих ионов 9,8 ат. %, спечённые при микроволновом нагреве, имеют меньшую оптическую прозрачность, чем образцы, полученные в тех же температурно-временны́х режимах в условиях высокого вакуума в печи традиционного нагрева. Пониженная прозрачность объясняется образованием в тройных точках зёренной структуры керамики стеклообразных соединений SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также соединений с моноклинной кристаллической структурой, рассеивающих оптическое излучение.

3) Обнаружено снижение температуры образования промежуточных соединений  $Y_4Al_2O_9$  и YAlO<sub>3</sub> более чем на 200 °C в процессе реакционного твёрдофазного синтеза YAG при микроволновом нагреве. Снижение температуры объясняется ускорением диффузии алюминия в  $Y_2O_3$  под действием микроволнового поля.

4) Показано, что автоматическое управление в гиротронном комплексе мощностью поступающего в рабочую камеру микроволнового излучения позволяет регистрировать сопровождающиеся тепловыми эффектами химические и структурные превращения в нагреваемом образце.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения» и РФФИ (проекты 11–03–120900-офи-м-2011 и 13–02–97053-р\_поволжье\_а).

Авторы выражают признательность С. С. Балабанову, Д. А. Пермину (ИХВВ РАН), Л. Эспозито (ISTEC CNR, Italy) за предоставление образцов для микроволнового спекания, В. В. Зеленогорскому, О. В. Палашову за проведение оптических и лазерных исследований (ИПФ РАН).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Tinga R. W. // Ceram. Trans. 1997. V. 80. P. 715.
- Lombardi M., Fliflet A. W., Lewis D. III, et al. // Proc. Joint 30th Conf. on Infrared and Millimeter Waves and 13th Conf. on Terahertz Electronics. 2005. V. 2. P. 389.
- 3. Imam M. A., Fliflet A. W., Gold S. H., et al. // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 654–656. P. 2002.
- 4. Serantoni M., Piancastelli A., Costa A. L., et al. // Opt. Materials. 2012. V. 34. P. 995.
- 5. Ikesue A., Aung Y.-L., Taira T., et al. // Ann. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36. P. 397.
- 6. Балабанов С. С., Гаврищук Е. М., Кутьин А. М. и др. // Неорг. материалы. 2011. Т. 47. С. 551.
- 7. Rhodes W. H. // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. P. 13.
- 8. Балабанов С. С., Быков Ю. В., Егоров С. В. и др. // Квант. электроника. 2013. Т. 47. С. 396.
- 9. Bykov Yu., Eremeev A., Glyavin M., et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2004. V. 32. P. 67.
- 10. Bass M., DeCusatis C., Enoch J., et al. // Handbook of optics. Mc GraW-Hill, 2009. V.4.
- 11. Esposito L., Costa A. L., Medri V., et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 1065.
- 12. Esposito L., Piancastelli A., Costa A. L., et al. // Opt. Materials. 2011. V. 33. P. 346.
- 13. Esposito L., Epicier T., Serantoni M., et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 2 273.
- 14. Maitre A., Salle C., Boulesteix R., et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 406.
- 15. Chen Ch., Zhou Sh., Lin H., et al. // Proc. SPIE. 2012. V. 8 206. Art. no. 820620.
- 16. Stevenson A. J., Li X., Martinez M. A., et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 1 380.
- 17. Kuklja M. M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 2953.
- 18. Ikesue A., Yoshida K. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 1189.
- 19. Li Y., Zhou Sh., Lin H., et al. // J. Alloys Compounds. 2010. V. 502. P. 225.
- 20. Быков Ю. В., Рыбаков К. И., Семёнов В. Е. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 9–10. С. 60.
- 21. Rybakov K. I., Olevsky E. A., Krikun E. V. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 1003.
- 22. Rybakov K. I., Semenov V. E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 464.
- 23. Rybakov K. I., Semenov V. E. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 3030.
- Maier J., Jamnik J. // Proc. Symp. "Microwaves: Theory and Application in Materials Processing IV," 1997. P. 123.
- 25. Kim Y. C., Kim C. H., Kim D. K. // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 22. P. 1625.
- 26. Jones M. J., Valesillos M.-C., Hirao K., et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. P. 2 424.
- 27. Goldstein A., Kaplan W. D., Singuridi A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 1891.
- 28. Yasuoka M., Shirai T., Watari K. // J. Therm. Analysis Calorimetry. 2008. V. 93. P. 59.
- 29. Esposito L., Piancastelli A., Bykov Yu., et al. // Opt. Materials. 2013. V. 35. P. 761.
- Глушкова В. Б., Кржижановская В. А., Егорова О. Н. и др. // Неорг. материалы. 1983. Т. 19. С. 95.
- 31. Parkes G. M. B., Bond G., Barnes P. A., et al. // Rev. Sci. Instrum. 2000. V. 71. P. 168.

Поступила в редакцию 30 мая 2013 г.; принята в печать 30 сентября 2013 г.

# LASER CERAMICS SINTERING BY MILLIMETER-WAVE HEATING

S. V. Egorov, Yu. V. Bykov, A. G. Eremeev, and A. A. Sorokin

Microwave radiation can be used for sintering optically transparent ceramics due to the absence of the heaters and screens contaminating the sintered material and inverse temperature distribution in the product, which allows us to fabricate maximum-density ceramics. In this work, we show the study results of the process of producing optically transparent Yb:YAG and Yb:(LaY)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics when the samples are sintered in the chamber of the gyrotron complex operating at a frequency of 24 GHz. The various-composition samples were manufactured by compaction of a mixture of commercial powders (Yb:YAG ceramics) and the powders prepared by the self-propagating high-temperature synthesis Yb:(LaY)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics). The sintering temperatures varied in the interval 1700–1900°C, the sintering time varied from 2 to 20 h and the residual-air pressure in the chamber was 10 Pa. Laser oscillation was obtained for the samples of both compositions.