

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Косьянов Денис Юрійович



УДК [666.3-128:621.375.826]:546.65

**ФОРМУВАННЯ ТА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ЛАЗЕРНОЇ
НАНОКЕРАМІКИ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1–4 ат. %)**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків–2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті монокристалів НАН України

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук
Явецький Роман Павлович,
Інститут монокристалів НАН України,
завідувач лабораторії оптичної нанокераміки

Офіційні опоненти: доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Білоус Віталій Арсентійович,
Інститут фізики твердого тіла,
матеріалознавства та технологій
ННЦ «ХФТІ» НАН України,
заступник директора з наукової роботи

доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Береснєв В'ячеслав Мартинович,
Харківський національний університет
ім. В.Н. Каразіна МОН України,
професор кафедри матеріалів
реакторобудування та фізичних технологій

Захист відбудеться 8 липня 2015 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України, 61001, м. Харків, пр. Леніна, 60.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (м. Харків, пр. Леніна, 60).

Автореферат розісланий 3 червня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
к.ф.-м.н. М.В. Доброворська



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи обумовлена необхідністю розробки нових лазерних середовищ на основі високолегованої оптичної нанокераміки алюмоітрієвого гранату, активованого іонами неодиму $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (YAG:Nd) для фотоніки, квантової електроніки та лазерної інженерії. Оптичні нанокераміки поєднують найкращі властивості лазерних монокристалів (великі перетини оптичних переходів, високу механічну й хімічну стійкість) із хорошою технологічністю процесу виготовлення лазерних стекел. Добре відомо, що через низький коефіцієнт розподілення іонів неодиму між рідкою та твердою фазами, концентрація легуючої домішки в монокристалах YAG:Nd обмежена 1-1.5 ат. %. Сучасні технології виробництва високощільних керамік засновані на методах консолідації нанопорошків і виключають формування рідкої фази в процесі синтезу фази гранату. Це дозволяє забезпечити концентрацію іонів неодиму в нанокераміці відповідно до рівноважної діаграми стану $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (фактично до 9 ат. %) при високій оптичній однорідності, структурній якості та люмінесцентній ефективності матеріалу.

Існує два базові підходи з одержання лазерної нанокераміки YAG:Nd – вакуумне спікання попередньо синтезованих нанопорошків з фазою гранату YAG:Nd, та реакційне спікання порошків вихідних оксидів (ітрію, алюмінію та неодиму) зі стехіометрією гранату у твердій фазі. Використання нанопорошків має за мету підвищення активності системи до спікання та забезпечення конкурентної переваги процесів ущільнення над ростом зерен. Однак, вакуумне спікання нанопорошків може призводити до формування центрів розсіювання світла та деградації лазерних характеристик синтезованих керамік через нерівноважність структурно-фазового стану нанопорошків (агломерація, кристалізація метастабільних фаз). Особливість реакційного спікання полягає у суперпозиції двох процесів – багатостадійної твердофазової реакції синтезу гранату та її ущільнення. Ключові фізико-хімічні параметри процесу (площа міжфазної поверхні, однорідність просторового пакування частинок, характерні довжини гетеродифузії компонентів) є функцією геометричних розмірів частинок вихідних оксидів. Враховуючи той факт, що дифузія найбільших катіонів в структурі гранату (Y^{3+} , Nd^{3+}) є стадією, яка лімітує реакційне спікання нанокераміки YAG:Nd, використання різнорозмірних частинок вихідних оксидних порошків дає змогу керувати процесами фазоутворення та спікання багатокомпонентної порошкової системи. Це може дати значне просування в технологіях виробництва оксидних нанокерамік із регульованої мікроструктурою.

На початок виконання роботи закономірності впливу гранулометричного складу вихідних нанопорошків на траєкторію спікання та структурно-фазовий стан лазерної нанокераміки YAG:Nd розглянуто недостатньо. Були відомі лише поодинокі роботи, присвячені синтезу порошків з загальною формулою $3-x\text{R1}_2\text{O}_3-x\text{R2}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ (R1--Y, Lu ; R2--Nd, Yb, Er) різного гранулометричного складу та їх адаптації під існуючі керамічні технології. Розробка технології одержання керамічних середовищ на основі високолегованої лазерної

нанокераміки для низки практичних застосувань неможлива без встановлення кореляції між фазовим складом вихідних оксидних нанопорошків та технологічними параметрами їх консолідації, дослідження еволюції дефектів, що формуються на різних стадіях процесу, відпрацювання режимів керування структурними властивостями лазерної нанокераміки YAG:Nd , що і визначило основні нанотехнологічні напрями досліджень цієї дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася відповідно до затвердженої теми дисертаційної роботи й особистим планом аспіранта, а також планів науково-дослідних робіт ІМК НАНУ, а саме, відповідно до Державної цільової науково-технічної програми за проектом «Розробка методів одержання монодисперсних нанокристалічних порошків оксидів рідкісноземельних елементів RE_2O_3 ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Lu}$) для функціональної оптичної кераміки» (2011-2014 рр., номер держреєстрації 0111U001004); проекту у рамках спільних російсько-українських фундаментальних досліджень «ДФФД-РФФД» «Отримання та дослідження нанокристалів легованих оксидів рідкісноземельних елементів для люмінофорів і оптичної кераміки» (2011-2012 рр., номер держреєстрації 0112U003562); відповідно до Конкурсною цільовою комплексною програмою фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» на 2010-2014 рр. за проектом «Дослідження фізико-хімічних механізмів низькотемпературної кристалізації та консолідації нанопорошків рідкісноземельних оксидів у процесах створення оптичної нанокераміки» (2012 р., номер держреєстрації 0112U003536; 2013 р., номер держреєстрації 0113U003231; 2014 р., номер держреєстрації 0114U003544); відповідно до конкурсного науково-технічного проекту наукових установ НАН України «Відпрацювання технології виготовлення та випуск дослідних зразків висококонцентрованої оптичної нанокераміки AlF:Nd для мікрочіпових лазерів» (2013 р., номер держреєстрації 0113U003296); проекту у рамках спільних російсько-українських фундаментальних досліджень «НАНУ-РФФД» «Дослідження процесів фазоутворення, формування структури та властивостей високолегованих лазерних нанокерамік $(\text{Y}_{1-x}\text{RE}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE}=\text{Nd}, \text{Yb}$)» (2014 р., номер держреєстрації 0114U003584).

Метою дисертаційної роботи є виявлення закономірностей фазо- та структуроутворення, ущільнення порошків оксидів $3-x\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.03-0.12$) в процесі синтезу фази гранату $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ методом реакційного спікання, а також визначення умов формування лазерної нанокераміки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1-4 ат. %).

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі вирішувалися такі **основні задачі**:

- Встановлення особливостей формування стійких до агрегації наночастинок Y_2O_3 квазісферичної форми, визначення температурних меж їх морфологічної стійкості;
- Виявлення закономірностей фазо- та структуроутворення при взаємодії порошків $3-x\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.03-0.12$) із різним співвідношенням

середніх розмірів частинок в процесі твердофазового синтезу гранату $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$;

- Встановлення особливостей формування твердих розчинів гранату $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.01-0.04$) на прикладі оксидної порошкової системи оптимізованого гранулометричного складу;
- Побудова траєкторії спікання порошків оксидів $3-x\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.03-0.12$), визначення умов формування лазерної нанокераміки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1-4 ат. %);
- Визначення впливу концентрації іонів активатору Nd^{3+} на фазовий стан, структурні, оптичні властивості та генераційні характеристики лазерної нанокераміки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1-4 ат. %);
- Видача практичних рекомендацій щодо визначення умов формування лазерної нанокераміки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1-4 ат. %) методом реакційного вакуумного спікання порошків оксидів.

Об'єкт дослідження – процеси формування, структурно-фазові перетворення та властивості лазерної нанокераміки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, отриманої консолідацією порошків в вакуумі.

Предмет дослідження – структурно-фазовий стан лазерної нанокераміки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1-4 ат. %), отриманої в умовах термічних дифузійно-лімітованих взаємодій.

Методи дослідження. Отримання стабілізованих нанопорошків $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1 ат. %), Y_2O_3 та порошкових систем $3-x\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.03-0.12$) здійснювалося методом осадження з водних розчинів з наступною стадією низькотемпературного термолізу та/або методом високоенергетичного помелу. Компакти одержували за методами одновісного та/або холодного ізостатичного пресування, для одержання лазерної нанокераміки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1-4 ат. %) використовували метод вакуумного спікання. Дисперсний склад і морфологію отриманих матеріалів визначали методами просвічуючої та скануючої електронної мікроскопії (ПЕМ, СЕМ), низькотемпературної сорбції азоту Брунауера-Емета-Телера (БЕТ). Гранулометричний склад нанопорошків вивчали методом динамічного розсіювання лазерного випромінювання. Дослідження структури, фазового та хімічного складу порошків проводили методами термічного (ДТА), термогравіметричного (ТГ) і рентгенофазового аналізу (РФА), інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Активність нанопорошків до спікання вивчали методом дилатометричного аналізу (ДЛА). Спектроскопічні характеристики зразків лазерної нанокераміки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1-4 ат. %) визначали методом оптичної спектроскопії та фотолюмінесценції (ФЛ).

В дисертаційній роботі отримані такі **нові наукові результати**:

1. Встановлено умови отримання кристалогідрату $\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_x(\text{CO}_2)_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-2$), термоліз якого приводить до утворення кристалічних частинок Y_2O_3 квазісферичної форми розміром $40 \div 80$ нм. В інтервалі до 1200°C поверхневі сульфат-іони SO_4^{2-} забезпечують стабільність морфології частинок нанопорошків Y_2O_3 за рахунок пригнічення дифузійного масопереносу між частинками.

2. Встановлено розмірну залежність температури формування фази $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ при реакційному спіканні вихідних порошків оксидів з різним співвідношенням середніх розмірів частинок $D=0.05\dots 5$ мкм. Оптимізований температурний інтервал синтезу 1200-1500 °С досягнуто в порошкових системах з показниками: $D(Al_2O_3)\approx 250$ нм, параметр неспівмірності частинок $R(D(Al_2O_3) / D(Y_2O_3, Nd_2O_3))\approx 2.5$ та 5.

3. Встановлено вплив фактору неспівмірності частинок порошків на ущільнення компактів на всій траєкторії твердофазового синтезу фази гранату $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (до 1500 °С). Показано, що мінімізація величини закритої пористості сприяє стабілізації мікроструктури компактів та реалізується для порошкової системи з $R\approx 2.5$.

4. Показано, що ізоморфне заміщення $Nd^{3+}\rightarrow Y^{3+}$ в структурі гранату $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x=0.01-0.04$) для порошкової системи з $R\approx 2.5$ має пороговий характер починаючи з 1350 °С з домінуванням взаємодії моноалюмінатів $(Y_{1-y}Nd_y)AlO_3$ та $(Nd_{1-z}Y_z)AlO_3$ ($y, z\leq 0.02$) з оксидом Al_2O_3 у температурному інтервалі 1200-1500 °С.

5. Показано, що концентрування домішки цирконію по границях зерен нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$, спеченої при 1750 °С, сприяє стабілізації середнього розміру зерен $d\approx 10$ мкм при концентрації залишкових пор $P<10^{-2}$ об. %.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Оптимізовано базовий підхід щодо одержання лазерної нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %) за методом реакційного вакуумного спікання нанопорошків оксидів з різним співвідношенням середніх розмірів частинок (патент України на винахід № 108337).

2. Одержано лазерну нанокераміку $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %) ($T=1750$ °С, $t=10$ год) з відносною щільністю ≥ 99.998 %, середнім розміром зерен в діапазоні 20÷30 мкм, коефіцієнтом лінійного оптичного пропускання 82-83 % на довжині хвилі лазерної генерації Nd^{3+} $\lambda=1.064$ мкм (для зразка товщиною 2 мм), оптичними втратами на рівні $\leq 10^{-1}$ см⁻¹, та ефективністю генерації 31-33 % (квазібезперервний режим на частоті 1 кГц). Характеристики нанокераміки є порівнянними з характеристиками комерційних аналогів (монокристалів) відповідного складу.

3. Розроблено лабораторний технологічний регламент ІМК НАН України (затверджений 04.11.2013 р.) з одержання лазерної нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %) за методом реакційного вакуумного спікання нанопорошків. Випробування зразків лазерної нанокераміки в Міжнародному Центрі «Інститут прикладної оптики» НАН України та у Фрязинській філії Федеральної державної бюджетної установи науки Інституту радіотехніки та електроніки ім. В.О. Котельникова РАН показали придатність даного матеріалу та технології його виробництва для створення активних лазерних середовищ. Результати дисертаційної роботи, зокрема, матеріал та технологія його виробництва використовуються в Інституті монокристалів НАН України при виконанні тем держзамовлення та договорів НДР.

Результати впровадження та апробації створених матеріалів підтверджені відповідними актами, які приведено в додатках дисертації.

Особистий внесок здобувача полягає в участі у постановці мети досліджень та обговоренні отриманих результатів, оптимізації умов синтезу стабілізованих нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1 ат. %), Y_2O_3 та порошкових систем $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$ ($x=0.03-0.12$) методом осадження з водних розчинів та/або високоенергетичним помелом, вивченні їх структури, фазового складу та морфології [1, 3, 5, 8-10]; розробці принципів керування структурно-фазовим станом лазерної нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %) [4, 6-9, 13-14]; встановленні впливу іонів неодиму на структурно-морфологічний стан, спектроскопічні та генераційні характеристики нанокераміки [2, 11-12]. Фазовий склад і структурні характеристики нанопорошків та зразків лазерної нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %) визначені спільно з к.х.н. В.М. Баумером, морфологія і елементний склад – з к.х.н. О.М. Вовком і П.В. Матейченко. Експерименти з одержання зразків лазерної нанокераміки проводились за допомогою к.т.н. С.В. Пархоменко та к.т.н. А.Г. Дорошенко. Оптичні властивості отриманих зразків визначені спільно з к.ф.-м.н. О.В. Лопіним, генераційні характеристики – з к.ф.-м.н. В.Л. Возним. Здобувачем разом з науковим керівником і співавторами проводився аналіз та інтерпретація отриманих результатів.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи були представлені на International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012), 3-7 September 2012, Lviv, Ukraine; 8th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, 4-7 December 2012, Nizhny Novgorod, Russia; 7-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», 18-20 сентября 2013, Харьков, Украина; 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), 11-16 August 2013, Warsaw, Poland; International Conference “Functional Materials” (ICFM-2013) 29 September - 5 October 2013, Partenit, Ukraine; 9th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (LCS 2013), 2-6 December 2013, Daejeon, Korea; SPIE Photonics Europe 2014 / Photonics, Optics, Lasers, Micro- and Nanotechnologies, 14-17 April 2014, Brussels, Belgium; International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - Fabrication, Properties and Applications (OMEE-2014), 26-30 May 2014, Lviv, Ukraine, та опубліковані в збірниках тез доповідей вищезазначених конференцій.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 14 робіт, у тому числі 6 статей у фахових наукових виданнях, 1 патент України та 7 тез доповідей наукових конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел з 240 найменувань та 5 додатків, містить 60 рисунків, 3 таблиці і має загальний обсяг 158 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, її наукове та практичне значення, сформульовано мету та задачі, які потрібно вирішити.

Перший розділ (огляд літератури) присвячено формулюванню основних вимог до структурно-фазового стану оптичних керамік в якості активних елементів твердотільних лазерів. На прикладі оксидної системи $Y_2O_3-Nd_2O_3-Al_2O_3$ розглянуто можливість формування високолегованих лазерних середовищ YAG:Nd. Проведено аналіз відомих способів синтезу порошків з контрольованою морфологією, фазовим та гранулометричним складом. Запропоновано оптимальні шляхи формування нанопорошків Y_2O_3 , YAG:Nd (1 ат. %) та нанопорошкових систем оксидів $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$, адаптованих під традиційні технології виробництва керамічних матеріалів (агрегаційно-стійких, із регульованою морфологією частинок та високою активністю до ущільнення), а також маршрути їх консолідації. Розглянуто можливі проблеми одержання лазерної нанокераміки YAG:Nd з контрольованими структурно-морфологічними властивостями та фазовим станом при використанні нанопорошків YAG:Nd та нанопорошкових систем $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$. На основі узагальнення літературних даних зроблено обґрунтування необхідності виявлення закономірностей фазо- та структуроутворення, ущільнення порошків оксидів зі стехіометрією гранату, а також визначення умов формування лазерної нанокераміки YAG:Nd на їх основі.

Другий розділ містить опис експериментальних методик і використаної науково-дослідної апаратури. Описано методики: (1) отримання стабілізованих нанопорошків оксидів Y_2O_3 , YAG:Nd (1 ат. %) на основі монокристалічних частинок квазісферичної морфології методом осадження з розчинів; (2) отримання нанопорошкових систем $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$ ($x=0.03-0.12$) різного гранулометричного складу методом високоенергетичного помелу. Приведено методи дослідження структурно-фазових перетворень в процесі термічного відпалу Y_2O_3 , YAG:Nd (1 ат. %) в розмірно-обмеженому стані: РФА, ТГ, ДТА та ІЧ-спектроскопія. Описано методи та устаткування для вивчення морфології та структури нанопорошків за допомогою ПЕМ та СЕМ, методів БЕТ та динамічного розсіювання лазерного випромінювання для визначення їх гранулометричного складу. Описано метод визначення активності порошків до спікання за допомогою ДЛА. Описано методи та устаткування для компактування порошків шляхом одновісного та ізостатичного пресування. Наведено методи та устаткування для реєстрації спектроскопічних та генераційних характеристик зразків лазерної нанокераміки YAG:Nd (1-4 ат. %).

Третій розділ присвячено визначенню параметрів низькотемпературного синтезу та консолідації стабілізованих нанопорошків YAG:Nd (1 ат. %) із квазісферичною морфологією частинок. Наведено результати детального вивчення закономірностей кристалізації наночастинок фази гранату, встановлено температурний інтервал стабільності їх морфології. Розглянуто особливості траскторії вакуумного спікання нанопорошків YAG:Nd (1 ат. %) при формуванні лазерної нанокераміки відповідного складу. Встановлено умови відтворюваного

синтезу фази гранату в нанопорошках YAG:Nd (1 ат. %) методом співосадження з катіон-вмістних солей $Y, Nd(NO_3)_3$, $NH_4Al(SO_4)_2$ (осаджувач – NH_4HCO_3), що включає в себе утворення аморфного напівпродукту та його подальшу кристалізацію (800-1300 °C). Визначено причини фазової нестабільності прекурсору, як джерела немонофазності нанопорошків YAG:Nd (1 ат. %). Досліджена первинна траєкторія спікання нанопорошків гранату та розглянуто складності при отриманні нанокераміки YAG:Nd із контрольованим структурно-фазовим станом.

Встановлено, що рівноважними умовами формування аморфної фази-попередника ймовірного складу $NH_4Al(Y, Nd)_{0.6}(CO_3)_x(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$ в системі $Y, Nd(NO_3)_3-NH_4Al(SO_4)_2-NH_4HCO_3-H_2O$ є співосадження при pH=7.5 та часі старіння осаду $t=1$ год. В разі відхилення від визначених умов має місце формування аквакомплексів ($[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(OH)_4]^-$), часткова кристалізація фаз $NH_4Al(OH)_2CO_3$ і $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ та, як наслідок, порушення стехіометрії ($Y, Nd/Al \neq 0.6$) в нанопорошках YAG:Nd (1 ат. %), отриманих термолізом прекурсору (рис. 1).

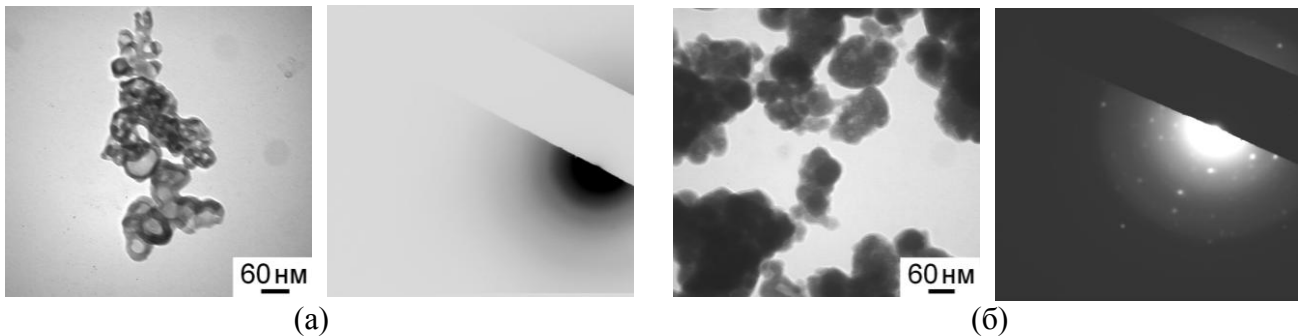


Рис. 1. ПЕМ-зображення морфології та електронна мікродифракція прекурсорів нанопорошків YAG:Nd (1 ат. %), отриманих після реакційної взаємодії впродовж 1 год (а) та 24 год (б).

Відпал аморфного прекурсору $NH_4Al(Y, Nd)_{0.6}(CO_3)_x(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$ при 1100 °C (2 год) забезпечує формування фази гранату в нанопорошку YAG:Nd (1 ат. %), що складається з ізольованих частинок із середнім розміром ~60 нм ($D_{ПЕМ}=64$ нм, $D_{БЕТ}=60$ нм, $D_{ОКР}=61$ нм). Нанопорошок характеризується незначною силою зчеплення частинок в агломераті ≤ 90 МПа, доброю пресованістю ($b=12.95$ від. од.) та низькою насипною щільністю ($\rho_0=91.77$ %).

Визначена первинна траєкторія вакуумного спікання нанопорошків YAG:Nd (1 ат. %) і встановлено умови (1800 °C, 6 год), що забезпечують формування оптичної нанокераміки YAG:Nd (1 ат. %) з відносною щільністю $\rho=99.9$ %, середнім розміром зерен $d \approx 10$ мкм, пористістю $P \approx 10^{-1}$ об. % і пропусканням на рівні 60 % у видимому діапазоні довжин хвиль (рис. 2, 3).

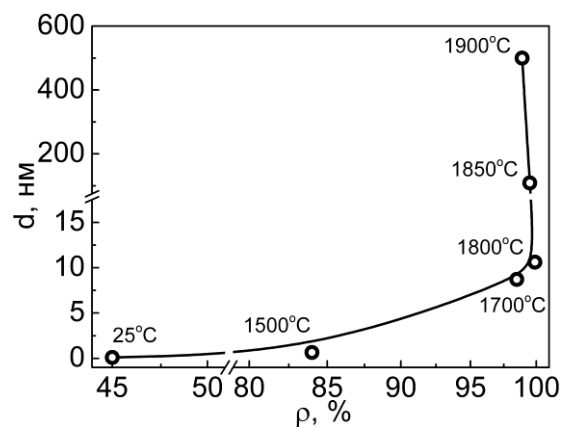


Рис. 2. Траєкторія вакуумного спікання нанопорошків YAG:Nd (1 ат. %) (час ізотермічної витримки – 6 год)

При температурах спікання $>1800^{\circ}\text{C}$ різко підвищується рухливість міжзеренних границь та спостерігається аномальний ріст зерен (розмір зерен сягає 100 мкм) (рис. 2). При цьому відбувається захоплення пор в об'єм зерен, що ускладнює подальше ущільнення. Виявлено, що для класичного методу спікання в твердій фазі, який характеризується малими значеннями рушійної сили ущільнення, ключовою проблемою є наявність навіть незначної агломерації нанопорошків. Вона призводить до просторової неоднорідності пакування частинок в компакт, зонального відокремлення в процесі ущільнення та формування пор із розмірами вищими за критичний (зазвичай прийнятий рівним середньому розміру вихідних частинок). Дані пори є стабільними по відношенню до спікання, та формують центри розсіювання світла в синтезованій нанокераміці, що неминуче призводить до збільшення оптичних втрат та обумовлює відсутність відтворюваності її характеристик (рис. 3).

У четвертому розділі розглянуто особливості процесів фазо- та структуроутворення, ущільнення під час реакційного спікання порошкової системи $3-x\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.03-0.12$) на основі різнорозмірних частинок. Враховуючи, що процеси формування та подальшого ущільнення фази YAG:Nd лімітуються дифузією найбільших катіонів в структурі гранату – Y^{3+} , Nd^{3+} , експерименти проводилися на модельних складах із середнім розміром частинок Y_2O_3 , Nd_2O_3 $D \approx 50, 100$ і 5000 нм. Розмір частинок Al_2O_3 був фіксованим $D \approx 250$ нм (параметр неспіввідношеності R ($D(\text{Al}_2\text{O}_3) / D(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3)$) $\approx 5, 2.5$ і 0.05 , відповідно).

Оптимізовано спосіб отримання стабілізованих нанопорошків Y_2O_3 методом співосадження в якості вихідного компоненту лазерної нанокераміки YAG:Nd. Встановлено умови формування слабоагломерованих монокристалічних частинок Y_2O_3 квазісферичної форми розміром $40 \div 80$ нм шляхом термолізу SO_4^{2-} -легованої фази-попередника складу $\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_{1-x-y}(\text{CO}_2)_x(\text{SO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ перехідної морфології (рис. 4а). Запропоновано механізм інтеркаляції SO_4^{2-} -іонів в структуру прекурсору, зважаючи на високу ізоморфну ємність останнього для заміщення в аніонній підгратці. Встановлено температурну межу стабільності морфології

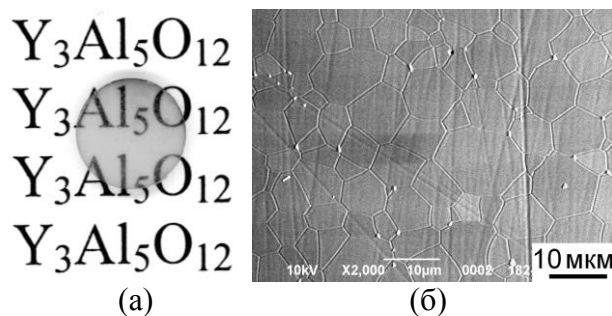


Рис. 3. Зовнішній вигляд (а) та морфологія (б) оптичної нанокераміки YAG:Nd (1 ат. %) після вакуумного спікання при 1800°C впродовж 6 год (діаметр зразка – 10 мм)

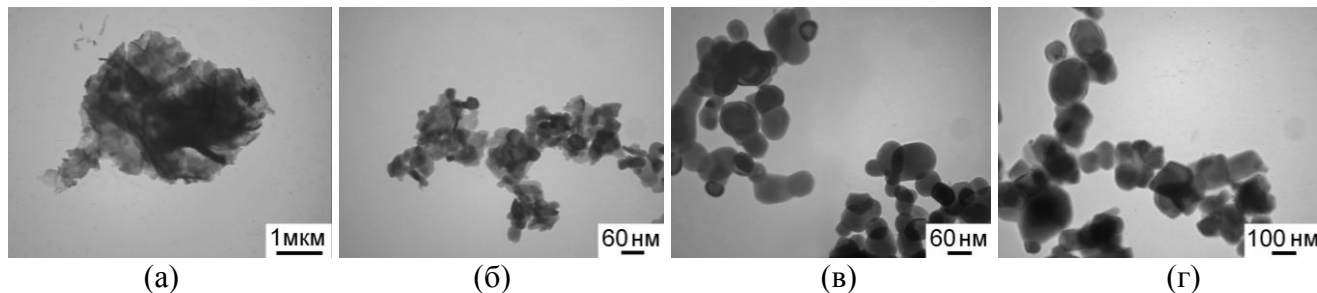


Рис. 4. ПЕМ-зображення морфології прекурсору (а) та нанопорошків Y_2O_3 , відпалених впродовж 2 год при 800 (б), 1100 (в) і 1200°C (г).

наночастинок Y_2O_3 ($1200\text{ }^\circ\text{C}$), що забезпечується за рахунок пригнічення дифузійного масопереносу сульфат-іонами, розташованими на поверхні (рис. 4в-г, рис. 5). Визначено оптимальну температуру відпалу ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) та вміст стабілізуючої домішки ($n(SO_4^{2-}) \sim 5\text{ мол. \%}$), що зумовлюють отримання високо-активних до ущільнення нанопорошків Y_2O_3 ($\delta\rho/\delta T = 0.23$). Стабілізовані нанопорошки оксиду ітрію мають розмір первинних частинок $50 \pm 10\text{ нм}$ та характеризуються низьким ступенем агломерації ($D_{50}^{agl} \approx 275\text{ нм}$) (рис. 4в, табл. 1). В свою чергу, нестабілізований нанопорошок Y_2O_3 , отриманий за тих саме умов, формує агломерати мікронного розміру з $D_{50}^{agl} \approx 800\text{ нм}$ (табл. 1).

Таблиця 1. Порівняльні характеристики стабілізованих та нестабілізованих нанопорошків Y_2O_3 , відпалених при $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Нанопорошки Y_2O_3	$D_{PFA}, \text{ нм}$	$D_{ПЕМ}, \text{ нм}$	$D_{БЕТ}, \text{ нм}$	$D_{50}^{agl}, \text{ нм}$
Нестабілізовані	85	98 ± 35	140	800
SO_4^{2-} -стабілізовані	56	53 ± 13	57	275

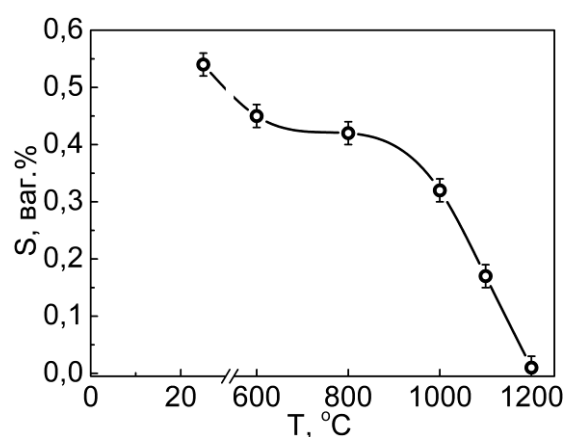


Рис. 5. Вміст сірки в нанопорошку Y_2O_3 в залежності від температури відпалу сульфат-легованого прекурсору.

Досліджено еволюцію фазового складу оксидних порошкових систем $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$ ($R \approx 5$ (на основі заздалегідь синтезованих наночастинок Y_2O_3), 2.5 і 0.05) різного гранулометричного складу в залежності від температури реакційної взаємодії. Кількісний РФА було проведено в інтервалі температур $1000-1500\text{ }^\circ\text{C}$ на таблетованих зразках модельного складу $2.88Y_2O_3-0.12Nd_2O_3-5Al_2O_3$ (час ізотермічної витримки 2 год). Встановлено, що використання мікронних порошків Y_2O_3 , Nd_2O_3 ($R \approx 0.05$) дає змогу синтезувати лише $\leq 80\text{ ваг. \%}$ фази гранату при $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Вкрай неоднорідний розподіл компонентів в компакт з $R \approx 0.05$ та довгі шляхи протидифузії катіонів гальмують кінетику формування фази YAG:Nd і сприяють стабілізації домішкових фаз $Y_4Al_2O_9$ (YAM), $YAlO_3$ (YAP). Використання 50 нм нанопорошків Y_2O_3 , Nd_2O_3 ($R \approx 5$) забезпечує формування $\geq 99.9\text{ ваг. \%}$ YAG:Nd при температурі $1200\text{ }^\circ\text{C}$, близької до температури синтезу YAG:Nd методом хімічного співосадження ($900 \div 1000\text{ }^\circ\text{C}$). Очікувано, температура формування фази YAG:Nd при використанні субмікронних порошків Y_2O_3 , Nd_2O_3 та Al_2O_3 з $R \approx 2.5$ ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) має проміжне значення між такими для мікро- й нанопорошків (рис. 6б).

Зниження температури синтезу фази YAG:Nd при зменшенні розміру частинок Y_2O_3 , Nd_2O_3 обумовлено збільшенням площі міжфазної поверхні (фактично, числа нуклеаційних центрів), а також підвищенням швидкості формування проміжних сполук алюмінатів, що є зворотною пропорційною радіусу реагенту, що покривається – Y_2O_3 (Nd_2O_3). Таким чином, застосування неспівмірних вихідних частинок оптимізованого гранулометричного складу, в рамках методу реакційного спікання, дозволяє контролювати ключові фізико-

хімічні параметри процесу консолідації та забезпечує синтез фази гранату YAG:Nd при $T \sim 0.61-0.77T_{пл}$.

Синтез фази гранату є необхідною, але недостатньою умовою отримання нанокераміки YAG:Nd лазерної якості. Ключовою особливістю реакційного спікання порошкових систем $Y_2O_3-Nd_2O_3-Al_2O_3$ є конкуренція процесів розпухання та ущільнення, пов'язана з відмінністю питомих об'ємів і щільності кристалічних структур вихідних компонентів і продуктів реакції. Тому стабільність мікроструктури компактів у процесі твердофазового синтезу гранату безпосередньо залежить від величини закритої пористості та її розподілу по об'єму. Для вивчення процесів структуроутворення був проведений ДЛА порошкових систем з $R \approx 2.5$ та 5 в атмосфері повітря в інтервалі температур 20-1500 °C. Показано, що використання різнорозмірних порошків з $R \approx 2.5$ не призводить до небажаного ефекту розпухання компакту в процесі нагрівання, тоді як компакти з $R \approx 5$ демонструють об'ємне розпухання (рис. 7а). Зафіксований ефект може бути пов'язаний з накопиченням мікроструктурних напружень в умовах високої швидкості фазового перетворення $YAP:Nd + Al_2O_3 \rightarrow YAG:Nd$. Як наслідок, розширення компакту, що має місце, не може бути повністю скомпенсовано за рахунок ущільнення фази гранату, незначного при даних температурах (рис. 6а). В свою чергу, пролонгація твердофазового синтезу гранату з поєднанням процесів фазоутворення перовськіту ($\sim 1100-1400$ °C) і гранату (1200-1500 °C), що

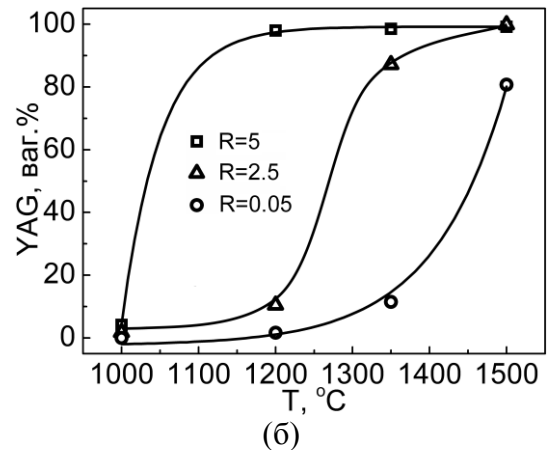
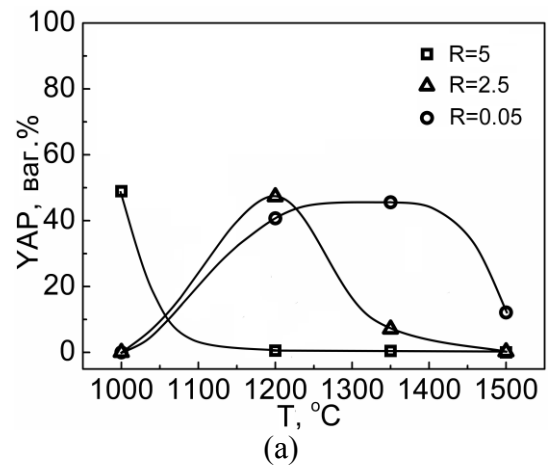


Рис. 6. Вміст фаз YAP (а) та YAG (б) в залежності від температури відпалу компактів на основі порошкової системи $2.88Y_2O_3-0.12Nd_2O_3-5Al_2O_3$ з різним параметром неспівмірності R.

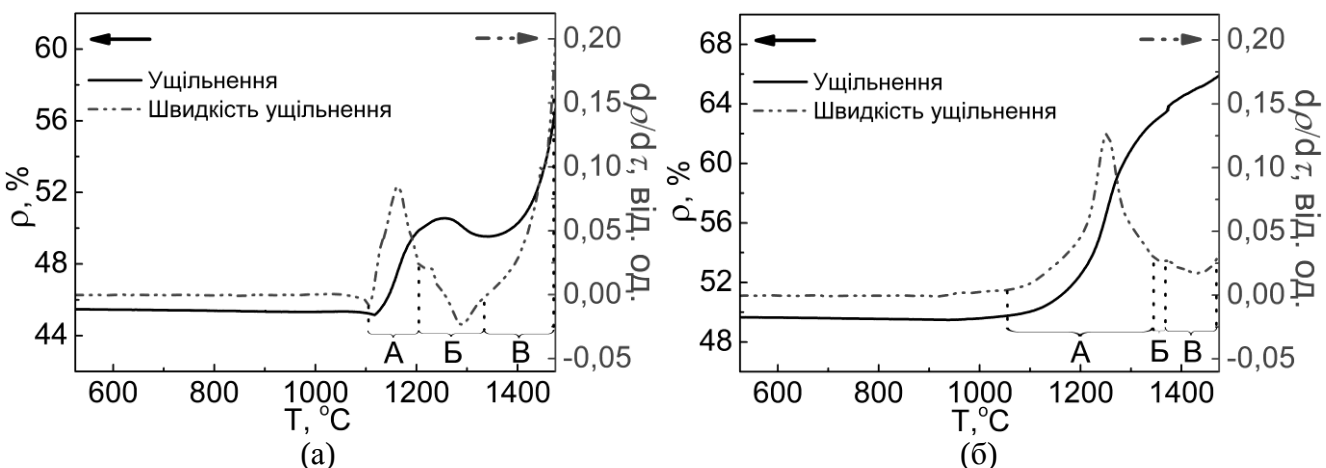


Рис. 7. Криві ущільнення порошкової системи $2.88Y_2O_3-0.12Nd_2O_3-5Al_2O_3$ з $R \approx 5$ (а) та 2.5 (б).

реалізується для системи з $R \approx 2.5$, дає можливість мінімізувати величину закритої пористості та забезпечити домінування ущільнюючих механізмів спікання зі стабілізацією мікроструктури компактів (рис. 7б).

На прикладі різнорозмірної порошкової системи оптимізованого гранулометричного складу $2.88Y_2O_3-0.12Nd_2O_3-5Al_2O_3$ ($R \approx 2.5$) показано, що ізоморфне заміщення $Nd^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ в структурі гранату $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x=0.01-0.04$) має пороговий характер (починаючи з $1350^\circ C$) із домінуванням взаємодії моноалюмінатів $(Y_{1-y}Nd_y)AlO_3$ (YAP:Nd) та $(Nd_{1-z}Y_z)AlO_3$ (NdAP:Y) з оксидом Al_2O_3 в інтервалі $1200-1500^\circ C$ (рис. 8а, б). За даними РФА, в інтервалі $1200-1350^\circ C$ спостерігається заміщення позицій $Nd^{3+} \leftrightarrow Y^{3+}$ в YAP:Nd і NdAP:Y до концентрацій ≤ 2 ат. % (рис. 8а). Вірогідні способи зчленування кристалічних структур орторомбічної та ромбоєдричної модифікацій передбачають формування кисневих вакансій як переважного типу точкових дефектів, що полегшує дифузію іонів неодиму через шар сформованих продуктів при синтезі фази гранату YAG:Nd (лімітуюча стадія твердофазової взаємодії в системі $Y_2O_3-Nd_2O_3-Al_2O_3$). В нанокераміці, спеченій при $1500^\circ C$, відсутні фази Nd-вмістних моноалюмінатів, що вказує на завершення фазового перетворення $YAP:Nd-NdAP:Y + Al_2O_3 \rightarrow YAG:Nd$ (рис. 8б). В свою чергу, при підвищенні

температури з $1350^\circ C$ до $1500^\circ C$ спостерігається різке збільшення параметру ґратки гранату з $a=12.0094 \text{ \AA}$ ($a_{\text{теор.}}(YAG)=12.0091 \text{ \AA}$) до $a=12.01428 \text{ \AA}$, відповідно. Тобто, ентальпійний бар'єр утворення твердого розчину YAG:Nd в процесі реакційного спікання порошкової системи $2.88Y_2O_3-0.12Nd_2O_3-5Al_2O_3$ з $R \approx 2.5$ досягається при $1350^\circ C$.

У п'ятому розділі досліджено процеси ущільнення лазерної нанокераміки YAG:Nd, встановлено кореляцію між умовами спікання (температурою, часом) та її структурно-морфологічними властивостями, фазовим складом. Визначено структурно-морфологічні, спектроскопічні та генераційні характеристики лазерної нанокераміки YAG:Nd (1-4 ат. %) в залежності від концентрації іонів активатора. Для консолідації були використанні різнорозмірні порошки модельного складу $2.88Y_2O_3-0.12Nd_2O_3-5Al_2O_3$ (YAG:Nd 4 ат. %) з $R \approx 2.5$, що забезпечують

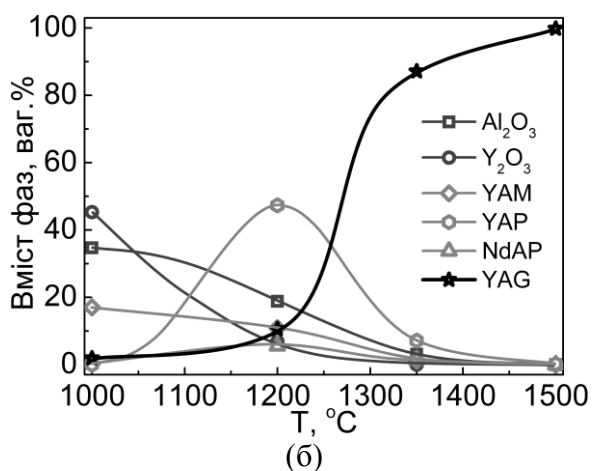
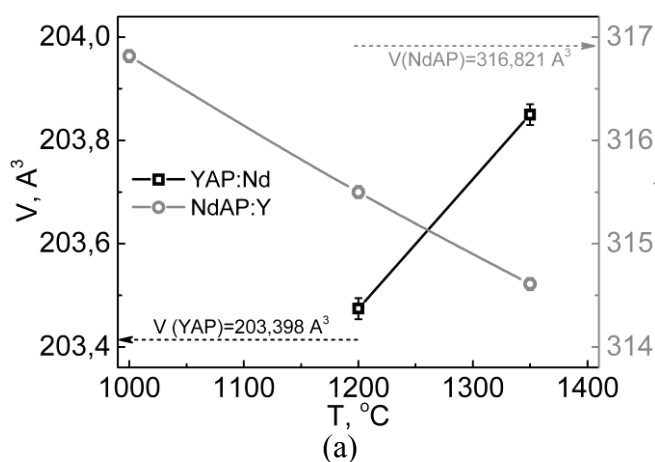


Рис. 8. Залежності V від температури спікання твердих розчинів YAP:Nd–NdAP:Y (а) та кількісний РФА різнорозмірної порошкової системи $2.88Y_2O_3-0.12Nd_2O_3-5Al_2O_3$ з $R \approx 2.5$ (б).

необхідний баланс між температурою формування фази гранату та активністю порошків до ущільнення. В якості домішок, що сприяють спіканню, були використанні діоксиди кремнію SiO_2 та цирконію ZrO_2 (~0.1 мас. %). На проміжному етапі спікання SiO_2 активізує рухливість міжзеренних границь, на фінальному ZrO_2 виступає стопором для їх пересування. Для визначення траєкторії спікання, компакти були спечені у вакуумі при 1500-1800 °С протягом 0.5-10 год, а потім відпалені в атмосфері повітря при 1300 °С впродовж 15 год.

Рис. 9а-в ілюструє еволюцію мікроструктури нанокераміки з температурою спікання. Збільшення температури спікання з 1500 до 1700 °С супроводжується ростом середнього розміру зерен (d) та відносної щільності (ρ) лазерної нанокераміки YAG:Nd (4 ат. %) з 4 до 12 мкм та з 99.970 до 99.993 %, відповідно (рис. 9 а-в, 10). В даному температурному діапазоні (1500-1700 °С) пори в нанокераміці YAG:Nd (4 ат. %) є метастабільними по відношенню до спікання (згідно до розрахунків координаційного числа пор). Консолідація при 1750 °С призводить до аномального ходу траєкторії спікання, який може бути пояснений концентруванням іонів цирконію вздовж границь зерен нанокераміки, що зменшує їх поверхневу енергію та рухливість (за рахунок більш високої межі розчинності домішки на границях кристалітів у порівнянні з об'ємом зерен). Інгібуюча дія домішки цирконію обумовлена уповільненням процесу дифузії Y^{3+} (Nd^{3+}) за рахунок формування додаткових міжвузольних атомів кисню O_i'' . Скорочення шляху міграції вакансій від пор до стоків – границь зерен – внаслідок пригнічення мобільності границі зростаючого зерна додатково сприяє видаленню залишкових пор через перетинаючи їх границі зерен, зменшує ймовірність захоплення пор в об'єм зростаючого зерна та забезпечує отримання більш рівномірної мікроструктури кераміки з відотною щільністю $\rho=99.993\%$ при $T=1750\text{ °C}$ (рис. 10).

Збільшення температури спікання до 1800 °С призводить до часткового розпаду пересиченого твердого розчину $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Zr}_y)_5\text{O}_{12}$ (YAG:Nd,Zr ; $x=0.04$, $y=0.005$) та стабілізації по границях Al -вмістної фази з $d\approx 1$ мкм, що є природним стопором процесів масопереносу. Фазовий розпад не тільки уповільнює процеси рекристалізації (розмір зерен матричної фази знижується до $d\approx 5.3$ мкм), але й призводить до зменшення відотної щільності нанокераміки до $\rho=99.973\%$ (рис. 9 г, 10). Формування нових фаз у системі за рахунок розпаду твердого розчину YAG:Nd,Zr при високих температурах підтверджено в роботах

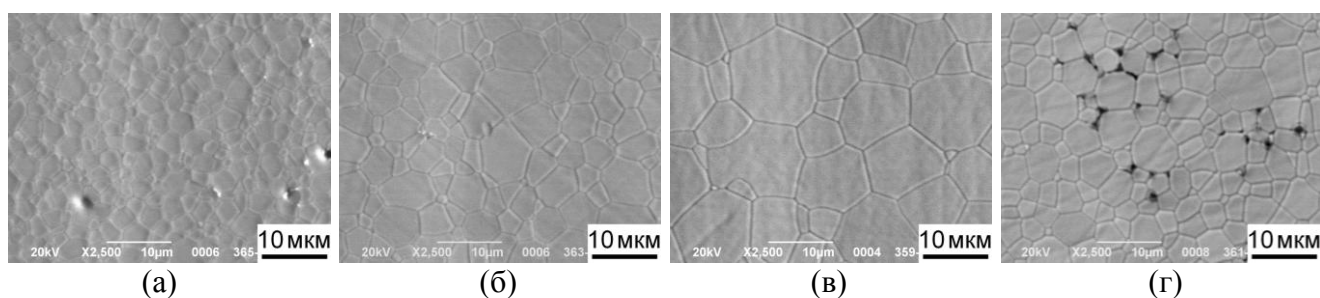


Рис. 9. СЕМ-зображення морфології зразків лазерної нанокераміки YAG:Nd (4 ат. %), отриманої методом реакційного спікання різнорозмірної порошкової системи $2.88\text{Y}_2\text{O}_3-0.12\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ з $R\approx 2.5$ при 1500 °С (а), 1600 °С (б), 1700 °С (в) та 1800 °С (г) впродовж 2 год.

А. Maître та ін., 2013 р. При фіксованому часі спікання 2 год визначено, що оптимальною температурою синтезу нанокераміки YAG:Nd (4 ат. %) лазерної якості (з $\rho=99.993\%$) є 1750°C .

Досліджено вплив часу спікання на структурно-морфологічні та оптичні характеристики лазерної нанокераміки YAG:Nd (4 ат. %), отриманої при 1750°C . Показано, що підвищення часу ізотермічної витримки з 0.5 до 10 год приводить до збільшення оптичної однорідності зразків. Поряд з ростом середнього розміру зерен з 9.5 до 19.5 мкм спостерігається одночасне збільшення відносної щільності лазерної нанокераміки до $\rho\approx 99.998\%$, що дозволило одержати зразки YAG:Nd (4 ат. %) з коефіцієнтом лінійного оптичного пропускання на рівні комерційних аналогів (монокристалів YAG:Nd).

Керуючись технологічними рішеннями, що викладені вище, методом ізостатичного пресування при $P=200\text{ МПа}$ були виготовлені компакти складу YAG:Nd (1-4 ат. %) на основі різнорозмірної порошкової системи з $R\approx 2.5$ та спечені в вакуумі 10^{-4} Па при 1750°C впродовж 10 год. Отримані зразки лазерної нанокераміки відповідного складу піддавали просвітлювальному відпалу в атмосфері повітря та механообробці. Експериментальні зразки мали наступні характеристики: концентрація Nd^{3+} – 1-4 ат. %; діаметр $15\pm 0.1\text{ мм}$; товщина $2\pm 0.1\text{ мм}$; якість обробки поверхні 10/5; площинність поверхні $\lambda/10$ @ 632 нм; середній розмір зерен $20\div 30\text{ мкм}$; залишкова пористість $10^{-3}\text{--}10^{-4}\text{ об.}\%$; лінійний коефіцієнт оптичного пропускання на довжині хвилі лазерної генерації 1.064 мкм вище 82 % (рис. 11а, б). Зразки мали тонку мікроструктуру та добре сформовані границі зерен, характерний розмір одиничних пор в потрійних стиках та по границях зерен складав $1\div 2\text{ мкм}$. Встановлено, що розмір зерна лазерної нанокераміки YAG:Nd має зворотну залежність від вмісту іонів Nd^{3+} , та зменшується з 27 до 20 мкм при збільшенні концентрації активатора від 1 до 4 ат. %. Зменшення рухливості міжзеренних границь для досліджуваної системи зумовлено уповільненням процесів масопереносу за рахунок викривлення ґратки при зростанні вмісту іонів Nd^{3+} , що мають більший радіус у порівнянні з матричними іонами Y^{3+} . Параметр ґратки a лазерної нанокераміки YAG:Nd (1-4 ат. %) прогнозовано збільшується зі зростанням вмісту іонів Nd^{3+} у твердому розчині заміщення відповідно до класичного правила Л. Вегарда. Лінійна залежність періоду кубічної кристалічної ґратки від концентрації іонів Nd^{3+} , при його кореляції з теоретичними розрахунками, свідчить про відсутність деградації характеристик твердих розчинів заміщення $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.01\text{--}0.04$), що можлива за рахунок статичного накопичення пружних деформацій ґратки (рис. 11в). Незначне зменшення $a_{\text{експ.}}$ відносно $a_{\text{теор.}}$ може свідчити про часткове відхилення складу нанокераміки від стехіометрії при розчиненні тетравалентних

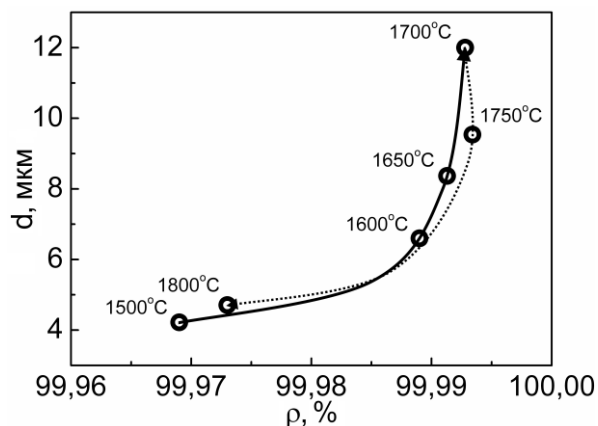
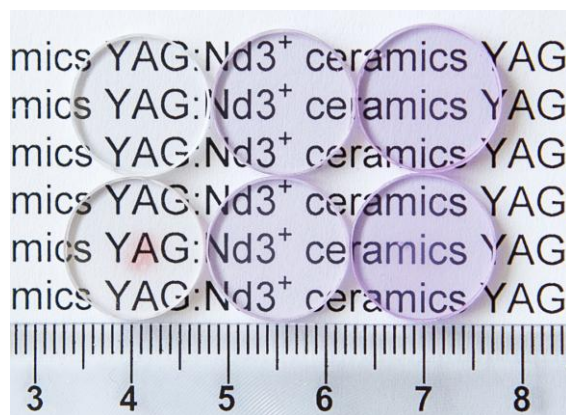


Рис.10. Траєкторія спікання різнорозмірної порошкової системи $2.88\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}0.12\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--}5\text{Al}_2\text{O}_3$ з $R\approx 2.5$.

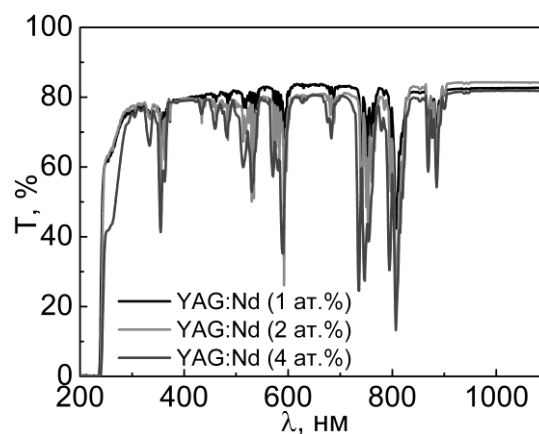
катіонів Si^{4+} , Zr^{4+} в матриці гранату, яке супроводжується формуванням вакансій ітрію, другого за розміром іону в YAG:Nd .

Сpektри ФЛ лазерної нанокераміки YAG:Nd (1-4 ат. %) мають багато вузьких ліній випромінювання, поєднаних у групи: 825-925, 930-955, 1045-1085 і 1100-1130 нм в спектральному діапазоні 800-1200 нм, який відповідає за генерацію іонів Nd^{3+} (рис. 12). Найбільшу інтенсивність ліній ФЛ має зразок лазерної нанокераміки YAG:Nd (2 ат. %). Незначне відхилення в розподілі інтенсивності ліній ФЛ в зразках з різною концентрацією іонів Nd^{3+} свідчить про високу стабільність люмінесцентних характеристик нанокераміки YAG:Nd (1-4 ат. %). Визначений розподіл положень ліній та їх інтенсивності добре узгоджується з літературними даними по монокристалам та керамікам YAG:Nd (Ya. Zhydachevskii та ін., 2012 р.; M. Pokhrel, K. Semwal, 2013 р.; H. Qin та ін., 2014 р.).

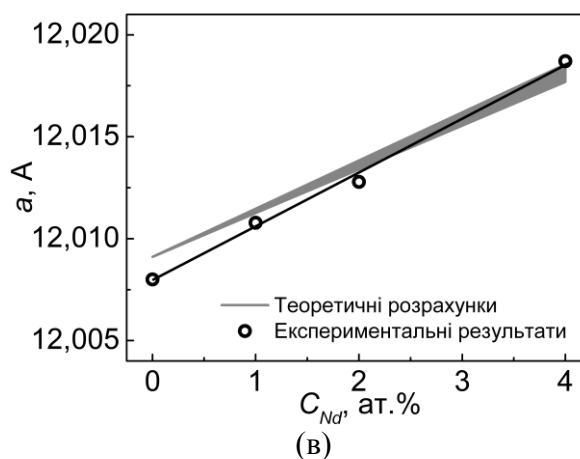
На рис. 13 представлені генераційні характеристики лазерної нанокераміки YAG:Nd з концентрацією іонів Nd^{3+} 1, 2 та 4 ат. %. Збудження активного середовища здійснювалось за допомогою напівпровідникового лазера з довжиною хвилі генерації 808 нм. При тривалості імпульсів накачування 250 мкс та частоті проходження 1 кГц, шпаруватість збудження складала 25 %. Для зразків з $C_{\text{Nd}} = 1, 2$ та 4 ат. % диференційна ефективність генерації дорівнює 33, 31 та 17 %, відповідно. Максимальна середня вихідна потужність генерації була отримана для зразка з концентрацією Nd^{3+} 2 ат. % і складала 0.7 Вт (при поглинутої потужності 2.25 Вт). Для порівняння на цьому ж рисунку наведені результати по потужності генерації нанокераміки YAG:Nd (1 ат. %) від підприємства Baikowski Japan Co., Ltd. Диференційна ефективність генерації для цього зразка складала 54 % при 0.87 Вт. Отримані результати свідчать про перспективу



(a)



(б)



(в)

Рис. 11. Зовнішній вигляд (а), спектри пропускання (б) та параметр a лазерної нанокераміки YAG:Nd (1-4 ат. %) (в), отриманої методом реакційного спікання різномірної порошкової системи $3-x\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ з $R \approx 2.5$ при $1750^\circ\text{C}/10$ год (на фото: зліва направо – зразки з $C_{\text{Nd}} = 1, 2, 4$ ат. %, $h = 2$ мм).

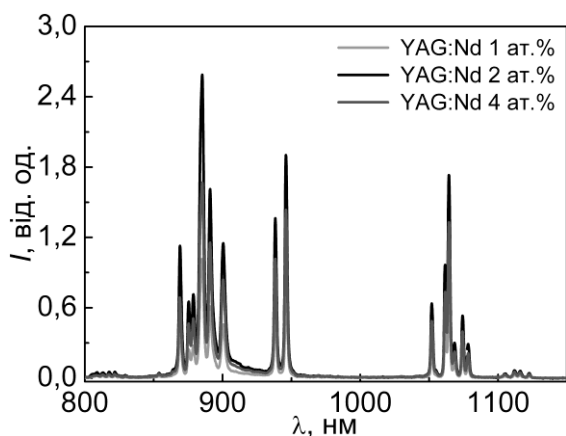


Рис. 12. Спектри ФЛ лазерної нанокераміки YAG:Nd (1-4 ат. %), отриманої методом реакційного спікання різнорозмірної порошкової системи $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$ з $R \approx 2.5$ при $1750^\circ C/10$ год (КТ, $\lambda_{36.} = 532$ нм).

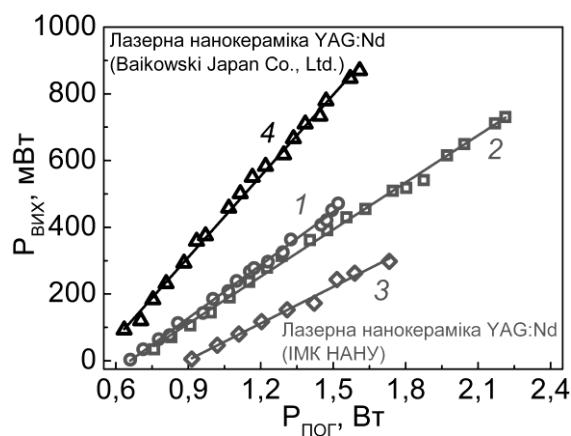


Рис. 13. Залежність потужності лазерної генерації від поглиненої потужності накачки для лазерної нанокераміки YAG:Nd 1, 2, 4 ат. % ("1", "2", "3", відповідно), отриманої методом реакційного спікання різнорозмірної порошкової системи з $R \approx 2.5$ при $1750^\circ C/10$ год; "4" – лазерні властивості нанокераміки YAG:Nd (1 ат. %) від Baikowski Japan Co., Ltd.

використання синтезованої нанокераміки YAG:Nd (1-4 ат. %) в якості активного середовища твердотільних лазерів ближнього ІЧ-діапазону довжин хвиль.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі виявлено закономірності фазо- та структуроутворення, ущільнення порошків оксидів $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$ ($x=0.03-0.12$) в процесі синтезу фази гранату $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ методом реакційного спікання, а також визначено умови формування лазерної нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %). Отримано такі основні наукові результати:

1. Реалізовано спосіб відтворюваного синтезу фази гранату в нанопорошках $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1 ат. %) з розміром частинок 50 ± 10 нм шляхом термічного відпалу аморфного попередника $NH_4AlY_{0.6}(CO_3)_x(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$ при $1100^\circ C$ впродовж 2 годин. Виявлено, що відхилення від оптимальних умов синтезу прекурсору (рН=7.5, час реакційної взаємодії – 1 год) призводить до формування аквакомплексів ($[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(OH)_4]^-$) та часткової кристалізації фаз $NH_4Al(OH)_2CO_3$ і $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$, що має наслідком порушення стехіометрії нанопорошків гранату.

2. В системі $Y(NO_3)_3-(NH_4)_2SO_4-NH_4OH-H_2O$ встановлено умови утворення кристалогідрату $Y_2(OH)_5(NO_3)_x(CO_2)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$ ($n=1-2$), полікристалічні пластини якого при $1100^\circ C$ фрагментують з формуванням слабоагломерованих нанопорошків Y_2O_3 ($D_{50}^{agl} \leq 250$ нм) на основі монокристалічних частинок квазісферичної форми та розміру $40 \div 80$ нм. Модифікація зарядового стану поверхні частинок сульфат-іонами SO_4^{2-} пригнічує процеси дифузійного масопереносу, що обумовлює стабільність морфології частинок Y_2O_3 в інтервалі до $1200^\circ C$ та їх високу активність до спікання ($\delta\rho/\delta T=0.23$).

3. Встановлено залежність температури формування фази $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ від розміру вихідних частинок, яка пов'язана зі зміною площі міжфазної поверхні, та, як наслідок, швидкості протидифузії структуроутворюючих іонів Y^{3+} , Nd^{3+} , Al^{3+} через шар проміжних сполук $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$ – лімітуючої стадії твердофазової взаємодії в системі $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$. Визначено, що оптимальний температурний інтервал синтезу фази гранату при реакційному спіканні порошків оксидів з різнорозмірних частинок ($D(Y_2O_3, Nd_2O_3) \approx 50 \div 100$ нм, $D(Al_2O_3) \approx 250$ нм) дорівнює $1200-1500$ °C.

4. Показано, що в процесі реакційного спікання порошкової системи з параметром неспівмірності частинок $R(D(Al_2O_3) / D(Y_2O_3, Nd_2O_3)) \approx 5$ ($D(Al_2O_3) \approx 250$ нм) має місце об'ємне розпухання, пов'язане з накопиченням мікроструктурних напружень в компакті за рахунок високої швидкості фазового перетворення $YAlO_3:Nd^{3+} + Al_2O_3 \rightarrow Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$. Пролонгація синтезу фази гранату з поєднанням процесів фазоутворення перовськіту і гранату сприяє мінімізації величини закритої пористості та стабілізації мікроструктури компактів, що реалізується для порошкової системи з $R \approx 2.5$.

5. Встановлено пороговий характер ізоморфного заміщення $Nd^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ при формуванні структури гранату $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x=0.01-0.04$) для порошкової системи з $R \approx 2.5$ при температурах ≥ 1350 °C. Визначено, що на заключній стадії твердофазового синтезу домінує взаємодія моноалюмінатів $(Y_{1-y}Nd_y)AlO_3$ та $(Nd_{1-z}Y_z)AlO_3$ ($y, z \leq 0.02$) з оксидом Al_2O_3 ($1200-1500$ °C). Лінійна залежність параметру ґратки a від концентрації іонів Nd^{3+} в нанокераміці $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %), при його кореляції з теоретичними розрахунками, свідчить про відсутність деградації характеристик твердих розчинів відповідного складу, що можлива за рахунок статичного накопичення пружних деформацій ґратки (відповідно до класичного правила Л. Вегарда).

6. Визначено траєкторію спікання порошкової системи $2.88Y_2O_3-0.12Nd_2O_3-5Al_2O_3$ з $R \approx 2.5$. Показано, що концентрування домішки цирконію по границях зерен нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$, спеченої при 1750 °C, сприяє стабілізації середнього розміру зерен на рівні $d \approx 10$ мкм та досягненню концентрації залишкових пор $P < 10^{-2}$ об. %. Спікання при 1800 °C призводить до часткового розпаду пересиченого твердого розчину $(Y_{1-x}Nd_x)_3(Al_{1-y}Zr_y)_5O_{12}$ ($x=0.04, y=0.005$) з випадінням по границях зерен Al-вмісної фази.

7. Методом реакційного спікання порошкової системи $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$ ($x=0.03-0.12$) з $R \approx 2.5$ при 1750 °C впродовж 10 год синтезована лазерна нанокераміка $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %) з лінійним коефіцієнтом оптичного пропускання на довжині хвилі 1.064 мкм на рівні 82-83 %. Диференційна ефективність лазерної генерації нанокераміки дорівнює 33, 31 та 17 % для концентрації іонів неодиму 1, 2 і 4 ат. %, відповідно.

8. Практичні рекомендації щодо оптимізації способу формування нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %) лазерної якості методом реакційного вакуумного спікання нанопорошків оксидів використовуються в Інституті монокристалів НАН України при виконанні тем держзамовлення та договорів НДР.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в наступних роботах:

1. Особенности формирования монофазных нанопорошков $Y_3Al_5O_{12}:Nd$ / В.Н. Баумер, О.М. Вовк, А.Г. Дорошенко, **Д.Ю. Косьянов**, Н.А. Матвеевская, З.П. Сергиенко, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий // 36. наук. праць ПАТ «УкрНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2012. – №112. – С. 175-186.
2. The morphology peculiarities of $Y_3Al_5O_{12}:Nd$ laser ceramics revealed by ion beam sputtering / О.М. Vovk, М.А. Chayka, Р.В. Mateychenko, R.P. Yavetskiy, **D.Yu. Kosyanov**, S.V. Parkhomenko // Functional materials. – 2013. – V.20, Is.4. – P. 466-470.
3. Low-agglomerated yttria nanopowders via decomposition of sulfate-doped precursor with transient morphology / R.P. Yavetskiy, **D.Yu. Kosyanov**, V.N. Baumer, A.G. Doroshenko, A.I. Fedorov, N.A. Matveevskaya, A.V. Tolmachev, O.M. Vovk // Journal of Rare Earth. – 2014. – V.32, No.4. – P. 320-325.
4. Phase formation and densification peculiarities of $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ during reactive sintering / R.P. Yavetskiy, V.N. Baumer, A.G. Doroshenko, Yu.L. Kopylov, **D.Yu. Kosyanov**, V.B. Kravchenko, S.V. Parkhomenko, A.V. Tolmachev // Journal of Crystal Growth. – 2014. – V.401. – P. 839-843.
5. $Nd^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ laser ceramics: influence of the size of yttrium oxide particles on sintering / **D.Yu. Kosyanov**, V.N. Baumer, R.P. Yavetskiy, V.L. Voznyy, B.V. Kravchenko, Yu.L. Kopylov, A.V. Tolmachev // Crystallography Reports. – 2015. – V.60, No.2. – P. 299-305.
6. Sintering trajectory of the $2,88Y_2O_3-0,12Nd_2O_3-5Al_2O_3$ powders of different sizes / **D.Yu. Kosyanov**, P.V. Mateychenko, I.O. Vorona, R.P. Yavetskiy, A.V. Tolmachev // Journal of Superhard Materials. – 2015. – V.37, No.1. – P. 63-65.
7. Патент 108337 Україна, МПК В28В 1/00, С30В 29/28. Спосіб отримання лазерної кераміки алюмоітрієвого гранату, активованого іонами неодиму / А.Г. Дорошенко, **Д.Ю. Косьянов**, С.В. Пархоменко, О.В. Толмачов, Р.П. Явецкий, Ю.Л. Копилов, В.Б. Кравченко. – Заявл. 10.06.2014; Опубл. 10.04.2015, Бюл. №7.
8. Comparison of Nd:YAG optical ceramics produced by different sintering routes / A.G. Doroshenko, **D.Yu. Kosyanov**, P.V. Mateychenko, N.A. Matveevskaya, S.V. Parkhomenko, V.M. Puzikov, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy, Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012). – 3-7 September 2012: Book of Conference Proceeding. – Lviv, Ukraine. – P. 21-22.
9. Comparison of two approaches to sinter Nd:YAG optical ceramics / A.G. Doroshenko, **D.Yu. Kosyanov**, P.V. Mateychenko, N.A. Matveevskaya, S.V. Parkhomenko, V.N. Puzikov, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy, Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko // 8th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications. – 4-7 December 2012: Book of Abstracts. – Nizhny Novgorod, Russia. – P. 63.
10. Formation reatures of stabilized Y_2O_3 nanopowders with controlled structural and morphological characteristics / **D.Yu. Kosyanov**, A.G. Doroshenko, N.A. Matveevskaya, A.V. Tolmachev, O.M. Vovk, R.P. Yavetskiy // 17th International

Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17). – 11-16 August 2013: Book of Abstracts. – Warsaw, Poland. – P. 481.

11. Development, spectral properties and lasing of $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ ceramics / **D.Yu. Kosyanov**, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy, S.G. Nedilko, Ya.B. Rybak, V.L. Voznyy // International Conference “Functional Materials” (ICFM-2013). – 29 September - 5 October 2013: Book of Abstracts. – Partenit, Ukraine. – P. 338.

12. Structure formation and lasing of $YAG:Nd^{3+}$ ceramics sintered using different-sized particles / A.G. Doroshenko, Yu.L. Kopylov, **D.Yu. Kosyanov**, V.B. Kravchenko, S.V. Parkhomenko, A.V. Tolmachev, V.L. Voznyy, R.P. Yavetskiy // 9th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (LCS-2013). – 2-6 December 2013: Book of Abstracts. – Deajeon, Korea. – P. 34-35.

13. Phase formation and densification peculiarities of $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ during reactive sintering / S.V. Frolov, Yu.L. Kopylov, **D.Yu. Kosyanov**, V.B. Kravchenko, V.B. Taranenko, A.V. Tolmachev, V.L. Voznyy, R.P. Yavetskiy // SPIE Photonics Europe 2014 / Photonics, Optics, Lasers, Micro- and Nanotechnologies. – 14-17 April 2014: Book of Abstracts. – Brussels, Belgium. – P. 281.

14. Comparison of Nd:YAG optical ceramics produced by different sintering routes / A.G. Doroshenko, **D.Yu. Kosyanov**, P.V. Mateychenko, N.A. Matveevskaya, S.V. Parkhomenko, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy, Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2014). – 26-30 May 2014: Book of Conference Proceedings. – Lviv, Ukraine. – P. 129-130.

Анотація

Косьянов Д.Ю. Формування та структурно-фазовий стан лазерної нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %). – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01. – матеріалознавство. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2015.

Дисертацію присвячено виявленню закономірностей фазо- та структуроутворення, ущільнення порошків оксидів $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$ ($x=0.03-0.12$) в процесі синтезу фази гранату $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ методом реакційного спікання, а також визначення умов формування лазерної нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %).

Оптимізований температурний інтервал синтезу фази $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1200-1500 °C) при реакційному спіканні вихідних порошків оксидів досягнуто в системах з показниками: $D(Al_2O_3) \approx 250$ нм, параметр неспівмірності частинок $R(D(Al_2O_3)/D(Y_2O_3, Nd_2O_3)) \approx 2.5$ та 5. Показано, що мінімізація величини закритої пористості на всій траєкторії твердофазового синтезу гранату (до 1500 °C) сприяє стабілізації мікроструктури компактів та реалізується для порошкової системи з $R \approx 2.5$. Ізоморфне заміщення $Nd^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ в структурі гранату $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x=0.01-0.04$) для порошкової системи з $R \approx 2.5$ має пороговий характер (починаючи з 1350 °C) з домінуванням взаємодії моноалюмінатів $(Y_{1-y}Nd_y)AlO_3$ та $(Nd_{1-z}Y_z)AlO_3$ ($y, z \leq 0.02$) з оксидом Al_2O_3 у температурному інтервалі 1200-1500 °C. Концентрування домішки цирконію по границях зерен

нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$, спеченої при 1750 °C, сприяє стабілізації середнього розміру зерен $d \approx 10$ мкм при концентрації залишкових пор $P < 10^{-2}$ об. %. Одержано лазерну нанокераміку $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %) ($T=1750$ °C, $t=10$ год) з відносною щільністю $\geq 99.998\%$ і оптичними втратами $\leq 10^{-1}$ см $^{-1}$ ($\lambda=1.064$ мкм), що порівняні з характеристиками комерційних аналогів (монокристалів) аналогічного складу.

Ключові слова: нанопорошки, дифузійно-лімітовані процеси, різнорозмірність, структурно-фазовий стан, траєкторія спікання, лазерна нанокераміка.

Анотация

Косьянов Д.Ю. Формирование и структурно-фазовое состояние лазерной нанокерамики $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %). – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01. – материаловедение. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2015.

Диссертация посвящена выявлению закономерностей фазо- и структурообразования, уплотнения порошков оксидов $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$ ($x=0.03-0.12$) в процессе синтеза фазы граната $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ методом реакционного спекания, а также определению условий формирования лазерной нанокерамики $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %).

Установлена зависимость температуры формирования фазы $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ от размера исходных частиц оксидов, связанная с изменением площади межфазной поверхности, и, как следствие, скорости противодиффузии структурообразующих ионов Y^{3+} , Nd^{3+} , Al^{3+} через слой промежуточных соединений $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$ – лимитирующей стадии твердофазного взаимодействия в системе $3-xY_2O_3-xNd_2O_3-5Al_2O_3$. Оптимизированный температурный интервал синтеза фазы граната (1200-1500 °C) достигнут в порошковых системах с показателями: $D(Al_2O_3) \approx 250$ нм, параметр несоразмерности частиц $R(Al_2O_3/Y_2O_3) \approx 2.5$ и 5. Установлено, что в процессе реакционного спекания порошковой системы с $R \approx 5$ имеет место объемное распухание, связанное с накоплением микроструктурных напряжений в компакте за счет высокой скорости фазового превращения $YAlO_3:Nd^{3+} + Al_2O_3 \rightarrow Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$. Пролонгация синтеза фазы граната с совмещением процессов фазообразования перовскита и граната способствует минимизации величины закрытой пористости и стабилизации микроструктуры компактов, что реализуется при $R \approx 2.5$.

На примере порошковой системы оптимизированного гранулометрического состава ($R \approx 2.5$) установлен пороговый характер, начиная с 1350 °C, изоморфного замещения $Nd^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ при формировании структуры граната $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x=0.01-0.04$). Показано, что на заключительной стадии твердофазного синтеза доминирует взаимодействие моноалюминатов $(Y_{1-y}Nd_y)AlO_3$ и $(Nd_{1-z}Y_z)AlO_3$ ($y, z \leq 0.02$) с оксидом Al_2O_3 (1200-1500 °C). Линейная зависимость параметра решетки a от концентрации ионов Nd^{3+} в нанокерамике $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (1-4 ат. %), при его корреляции с теоретическими расчетами, свидетельствует об отсутствии деградации характеристик твердых растворов соответствующего состава, возможной за счет статического накопления упругих деформаций решетки (в соответствии с классическим правилом Л. Вегарда).

Определена траектория реакционного спекания порошковой системы $2.88\text{Y}_2\text{O}_3-0.12\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ с $R \approx 2.5$. Показано, что концентрирование добавки циркония по границам зерен нанокерамики $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, спеченной при 1750°C , способствует стабилизации среднего размера зерен на уровне $d \approx 10$ мкм и достижению концентрации остаточных пор $\Pi < 10^{-2}$ об. %. Спекание при 1800°C приводит к частичному распаду пересыщенного твердого раствора $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Zr}_y)_5\text{O}_{12}$ ($x=0.04$, $y=0.005$) с выпадением по границам зерен Al-содержащей фазы. Синтезирована лазерная нанокерамика $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1-4 ат. %) (1750°C , 10 ч, вакуум 10^{-4} Па) с относительной плотностью $\geq 99.998\%$, средним размером зерен в диапазоне $20 \div 30$ мкм, коэффициентом линейного оптического пропускания 82-83 % на длине волны лазерной генерации Nd^{3+} (для образца толщиной 2 мм), оптическими потерями $\leq 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 1.064$ мкм), и эффективностью генерации 31-33 % (квазинепрерывный режим при частоте 1 кГц). Характеристики нанокерамики сопоставимы с характеристиками коммерческих аналогов (монокристаллов) соответствующего состава.

Ключевые слова: нанопорошки, диффузионно-лимитированные процессы, разноразмерность, структурно-фазовое состояние, траектория спекания, лазерная нанокерамика.

Summary

Kosyanov D.Yu. Formation and structural-phase state of 1-4 at. % $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ laser nanoceramics. – Manuscript.

Thesis for degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.02.01. – Material Science. – Institute for Single Crystals NAS of Ukraine, Kharkiv, 2015.

Thesis is devoted to revealing regularities of phase- and structure formation, densification of $3-x\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.03-0.12$) oxide powders during reactive sintering of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, as well as to determination of formation conditions of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1-4 at. %) laser nanoceramics.

An optimized synthesis temperature range of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ phase formation ($1200-1500^\circ\text{C}$) at the reactive sintering of starting oxide powders is achieved in the powder systems with the following characteristics: $D(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 250$ nm, disproportion parameter of particles R ($D(\text{Al}_2\text{O}_3)/D(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3) \approx 2.5$ and 5. It has been shown that minimization of closed porosity value on the whole solid-state synthesis trajectory of garnet phase (1500°C) promotes stabilization of microstructure of compacts, which was realized for $R \approx 2.5$ powder system. $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ isomorphous substitution in the garnet structure $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.01-0.04$) for powder system with $R \approx 2.5$ has a threshold nature (starting from 1350°C) with interaction between monoaluminates $(\text{Y}_{1-y}\text{Nd}_y)\text{AlO}_3$, $(\text{Nd}_{1-z}\text{Y}_z)\text{AlO}_3$ ($y, z \leq 0.02$) and alumina at $1200-1500^\circ\text{C}$ temperature range as a dominant mechanism. Segregation of zirconium ions along grain boundaries of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ nanoceramics sintered at 1750°C promotes stabilization of the average grain size of 10 μm at a concentration of residual porosity $\Pi < 10^{-2}$ vol %. Laser-quality $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ (1-4 at. %) nanoceramic have been obtained with the relative density $\geq 99.998\%$ and optical losses $\leq 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$), which are equal to those of corresponding YAG single crystals.

Keywords: nanopowders, diffusion-limited processes, different-sized particles, structural-phase state, sintering trajectory, laser nanoceramic.