



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112950** (13) **C2**  
(51) МПК

**C04B 35/505** (2006.01)

**C04B 35/645** (2006.01)

**C30B 29/28** (2006.01)

**H01S 3/16** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: **а 2015 13004**

(22) Дата подання заявки: **29.12.2015**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід: **10.11.2016**

(41) Публікація відомостей  
про заяву: **10.06.2016, Бюл.№ 11**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **10.11.2016, Бюл.№ 21**

(72) Винахідник(и):

**Чайка Михайло Анатолійович (UA),  
Вовк Олег Михайлович (UA),  
Дорошенко Андрій Григорович (UA),  
Пархоменко Сергій Володимирович (UA),  
Толмачов Олександр Володимирович (UA)**

(73) Власник(и):

**ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ  
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК  
УКРАЇНИ,**

пр. Леніна, 60, м. Харків, 61001 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:

DE 3732217 A1, 14.04.1988

JP 2008195570 A, 28.08.2008

CN 103626487 A, 12.03.2014

Е.Н. Подденежный и др. Проблемы  
жидкофазного спекания тугоплавких  
керамических материалов / Е.Н.  
Подденежный, Е.И. Гришкова, А.А. Бойко [и  
др.] //Вестник Гомельского  
государственного технического  
университета им. П.О. Сухого. – 2007. - №2  
(28)

X. Chen et al. Fabrication and  
photoluminescence properties of Cr:YAG and  
Yb,Cr:YAG transparent ceramic / X. Chen, T.  
Lu, N. Wei [et al.] // Opticals materials. –  
November 2015. - № 49. – PP. 330-336

W. Guo et al. A low viscosity slurry system for  
fabricating chromium doped yttrium aluminum  
garnet (Cr:YAG) transparent ceramics / W.

Guo, J. Huang, Y. Lin [et al.] // Journal of the  
European Ceramic Society. – Vol. 35. - Issue  
14. - November 2015. – PP. 3873–3878

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КЕРАМІКИ ІТРІЙ-АЛЮМІНІЄВОГО ГРАНАТУ, ЩО ДОПОВАНИЙ ІОНАМИ ХРОМУ (IV)**

(57) Реферат:

Винахід належить до керамічних технологій, а саме до способів отримання оптичних консолідованих функціональних матеріалів. Спосіб отримання лазерної кераміки YAG:Cr включає виготовлення суспензії на основі етилового спирту з суміші вихідних порошків оксидів  $Y_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , джерело Ca і  $Al_2O_3$  у стехіометричному складі з розрахунку заміщення іонів Al

UA 112950 C2

іонами Cr у концентраціях 0,1-1,0 ат. %, проведення помелу, сушіння, компактування порошків та спікання компакту, відпал, охолодження, джерело Ca додають з розрахунку заміщення іонів Y іонами Ca у концентраціях 0,3-0,8 ат. %, а охолодження зразків ведуть шляхом загартування протягом короткого часу до п'яти хвилин. Застосування винаходу дозволяє отримати кераміку YAG:Cr з коефіцієнтом поглинання іонів чотиривалентного хрому в тетраедричному оточенні на довжині хвилі 1064 нм на рівні  $7,2 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає концентрації  $\text{Cr}^{4+}$  в тетраедричному оточенні близько  $7,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Параметри отриманої кераміки дозволяють використовувати її у якості пасивного модулятора добротності для твердотільних лазерів, включаючи лазери з діодною накачкою.

Винахід належить до технології отримання нових оптичних консолідованих функціональних матеріалів, лазерної, сцинтиляційної техніки методами консолідації порошків (оптична кераміка).

5 Оптична кераміка на основі ітрій-алюмінієвого гранату  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), що допований іонами  $Cr^{4+}$  (YAG:Cr<sup>4+</sup>) є одним із високоефективних насичуваних поглиначів, зокрема для створення пасивного модулятора добротності для твердотільних лазерів на основі ітрій-алюмінієвого гранату, що допований іонами неодиму (YAG:Nd) або ітербію (YAG:Yb).

10 Керамічний матеріал на основі YAG, завдяки поєднанню унікальних фізико-хімічних властивостей (висока температура плавлення  $\sim 1940^\circ C$ , оптична прозорість в широкій області довжин хвиль (0,21-5,5 мкм) висока стійкість до корозії, володіє рядом переваг у порівнянні з традиційними оптичними матеріалами - монокристаллами і склом. Зокрема, це можливість виготовлення великогабаритних заготовок, досягнення високої концентрації та гомогенного розподілення іонів-активаторів, можливістю реалізації формування лазерних матеріалів із комбінованою структурою (шаруваті, волоконні, градієнтні структури) в єдиному технологічному

15 циклі, що дозволяє створювати на їх основі як дешеві компактні технологічні лазери, так і потужні лазерні системи.

Імпульсні мікрочипові лазери з діодною накачкою на основі активного елемента з кераміки YAG:Nd та пасивного модулятора добротності YAG:Cr<sup>4+</sup>, завдяки можливості досягнення короткої тривалості імпульсів генерації, високої пікової потужності та хорошої якості пучка у поєднанні з малими розмірами, є перспективними для низки практичних застосувань (обробка матеріалів, мікрохірургія, телекомунікації, космічна техніка, вимірювання відстаней та інше).

20 Відомий спосіб отримання лазерної кераміки YAG [Патент Китаю № 102311258, МПК C04B 35/01, C04B 35/622], який включає виготовлення двох суспензій на основі етилового спирту: з суміші вихідних порошків індивідуальних оксидів  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , у стехіометричному складі з розрахунку заміщення іонів Al іонами Cr у концентраціях 0,01-1,50 ат. %, спікальної добавки тетраетоксисилану (TEOS) 0,01-1,00 мас. %; та суміші на основі вихідних порошків індивідуальних оксидів  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ , у стехіометричному складі, у розрахунку заміщення іонів Y іонами Nd у концентраціях 0,1-6,0 ат. %, та спікальної добавки TEOS 0,01-1,00 мас. %; помел та перемішування отриманих сумішей протягом 5-20 годин для отримання двох суспензій, перемішування суспензій та енергійне струшування протягом 5-60 хвилин для отримання однорідного змішаного порошку; відпал суміші порошків при температурі  $50-900^\circ C$  впродовж 1-24 годин; одноосне пресування під тиском 5-100 МПа, холодне ізостатичне пресування під тиском 100-400 МПа; вакуумне спікання у вакуумній печі при температурах  $1650-1850^\circ C$  протягом 1-200 годин; відпал в атмосфері кисню при температурі  $1300-1600^\circ C$

35 впродовж 2-100 годин та подальше охолодження.

В результаті отримують кераміку YAG:Nd, Cr<sup>4+</sup> (0,5 ат. % Cr, 1,0 ат. % Nd) розмірами  $20 \times 4$  мм та коефіцієнтом поглинання  $1.1 \text{ см}^{-1}$  чотиривалентними іонами хрому в тетраедричному оточенні, на довжині хвилі 1064 нм.

40 До недоліків цього способу отримання кераміки можна віднести допущання YAG відразу як активним елементом Nd, так і поглиначем Cr<sup>4+</sup>. Імпульсні твердотільні лазери на основі кераміки, що виготовлена відомим способом, поступаються за характеристиками лазером, в котрих активний елемент та пасивний модулятор добротності виконано окремо.

Також до недоліків отриманої кераміки можна віднести низьку концентрацію хрому в чотиривалентному стані, що обумовлює низький коефіцієнт поглинання.

45 Відомий спосіб отримання кераміки YAG, що допована іонами хрому [Патент Китаю № 104557013, МПК C04B 35/44, C04B 35/505, C04B 35/622], котрий включає в себе виготовлення суспензії на основі етилового спирту; з суміші вихідних порошків  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaCO_3$  у стехіометричному складі, з розрахунку заміщення іонів Al іонами Cr у концентрації 0,1-1,0 ат. % та заміщення іонів Y іонами Ca у концентрації 1,0-4,0 ат. %, спікальних добавок TEOS 0,05-0,50 мас. % та  $B_2O_3$  у кількості в 2-8 разів меншій ніж атомний відсоток іонів Cr, проведення помелу протягом 8-18 годин при швидкості 120-300 об./хв., сушіння; холодне ізостатичне пресування під тиском 150-250 МПа; відпал на повітрі при температурах  $800-1000^\circ C$  протягом 5-10 годин; вакуумне спікання при температурах  $1730-1850^\circ C$  протягом 8 годин; відпал на повітрі при температурах  $1300-1550^\circ C$  протягом 4-30 годин, охолодження.

55 В результаті отримують кераміку YAG:Cr<sup>4+</sup> з коефіцієнтом лінійного пропускання близько 75 % на довжині хвилі 1064 нм.

При застосуванні кераміки YAG:Cr<sup>4+</sup> як пасивного модулятора добротності імпульсного твердотільного лазера, однією з важливих характеристик є коефіцієнт поглинання на довжині хвилі генерації активного елемента, для випадку активного елемента YAG:Nd це 1064 нм. За

поглинання на даній довжині хвилі в кераміці YAG:Cr відповідає чотиривалентний хром в кисневому тетраедрі.

Під час вакуумного спікання хром утворює твердий розчин заміщення, шляхом входження в кристалічну ґратку гранату у тривалентному стані і заміщення іонів алюмінію в кисневому октаедрі. Для переходу хрому в чотиривалентний стан потрібна наявність двохвалентної домішки для компенсації заряду. Однією з таких домішок є Са, котрий входить в структуру гранату в додекаедричне положення на місце ітрію з утворенням твердого розчину заміщення. Кальцій є двовалентним іоном, при заміщенні ним іону ітрію, він стабілізує вакансію кисню.

Під час вакуумного спікання кисень випаровується з гранату у вигляді нейтрального атома, утворюючи вакансію кисню і два електрони. Обидва електрони можуть захопитися даною вакансією, утворивши F<sup>-</sup> центр, також один з електронів може захопитися вакансією кисню, що утворив іон кальцію, а інший вакансією, що утворився при випаровуванні кисню, утворивши два F<sup>+</sup>-центра. Під час відпалу на повітрі кисень заміщуючи F<sup>+</sup>-центр мігрує по кристалу та окислює хром, переводячи його в чотиривалентний стан. Таким чином, концентрація хрому в чотиривалентному стані залежить від концентрації розчиненого кальцію.

Процес отримання кераміки досить чутливий до наявності різноманітних домішок. Наявність навіть незначної концентрації певної домішки може привести до значної зміни характеристик кераміки. Використання двоокису кремнію як спікальної добавки приводить до значного зменшення концентрації хрому в чотиривалентному стані. Кремній зв'язує іони кальцію, і останній не приймає участі у формуванні хрому в чотиривалентному стані.

До загальних недоліків зазначених способів отримання лазерної кераміки YAG:Cr можна віднести низьку концентрацію хрому в чотиривалентному стані в отриманій кераміці, що обумовлює низький коефіцієнт поглинання.

Найближчим аналогом за сукупністю загальних ознак вибраний останній з наведених аналогів.

В основу винаходу поставлено задачу розробки способу отримання лазерної кераміки YAG:Cr<sup>4+</sup> з високою концентрацією іонів Cr<sup>4+</sup>.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що в способі отримання кераміки YAG:Cr, який включає виготовлення суспензії на основі етилового спирту з суміші вихідних порошків оксидів Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, джерело Са і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у стехіометричному складі з розрахунку заміщення іонів Al іонами Cr у концентрації 0,1-1,0 ат. %, проведення помелу протягом 8-16 годин при швидкості 120-240 об./хв. сушіння, компактування порошків та спікання компакту при температурі 1650-1850 °C впродовж 2-50 годин, відпал в атмосфері при температурі 1300-1500 °C впродовж 2-50 годин, та охолодження, згідно з винаходом джерело Са додають з розрахунку заміщення іонів Y іонами Са у концентрації 0,3-0,8 ат. %, а охолодження зразків ведуть шляхом загартування протягом короткого часу до п'яти хвилин.

Експериментально встановлено, що використання джерела Са з розрахунку заміщення іонів Y іонами Са у концентраціях в межах 0,3-0,8 ат. % дозволяє отримати кераміку YAG:Cr<sup>4+</sup> з високою концентрацією хрому в кисневому тетраедрі. Встановлено що, зменшення концентрації Са нижче 0,3 ат. % призводить до зменшення концентрації чотиривалентного хрому в кисневому тетраедрі, тоді як використання концентрації Са вище 0,8 ат. % також призводить до зменшення концентрації чотиривалентного хрому в кисневому тетраедрі.

Також експериментально встановлено, що використання швидкого охолодження призводить до збільшення концентрації чотиривалентного хрому в кисневому тетраедрі в три рази з  $2,5 \cdot 10^{18}$  до  $7,6 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Атом хрому, після синтезу в вакуумі, знаходиться в кисневому октаедрі. Тривалентний хром досить великий для розміщення в кисневому октаедрі. Чотиривалентний хром може переходити в тетраедричну позицію, але цей процес термічно-активований. Концентрація хрому в тетраедричній позиції залежить від температури, при досить повільному охолодженні хром встигає зворотно перейти в октаедричну позицію, тому для досягнення високої концентрації хрому в тетраедричній позиції необхідно проводити швидко до 5 хвилин охолодження зразків від 1400 °C до кімнатної температури. Збільшення часу охолодження призводить до зменшення концентрації чотиривалентного хрому в кисневому тетраедрі.

В таблиці наведені основні структурні та оптичні характеристики керамік YAG:Cr<sup>4+</sup>, одержаних при використанні порошкових сумішей при додаванні джерела кальцію (оксиду кальцію) в різній концентрації (при однакових режимах спікання).

На фіг. 1 представлений спектр лінійного пропускання кераміки YAG:Cr з концентрацією Са=0,5 ат. %, отриманої методом твердофазного синтезу в вакуумі впродовж 20 годин при температурі 1700 °C суміші порошків оксидів Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, СаО та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Кераміка є прозорою та має коефіцієнт оптичного пропускання не менш ніж 80 % на довжині хвилі 1064 нм для товщини зразка 1,2 мм. Цим підтверджується, що технологічні умови, що заявляються, дозволяють отримати кераміку YAG:Cr оптичної якості.

На фіг. 2 представлений спектр лінійного пропускання кераміки YAG:Cr<sup>4+</sup> з концентрацією Ca 0,5 ат. %, отриманої в умовах спікання в вакуумі впродовж 20 годин при температурі 1700 °C суміші порошків оксидів Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: а) відпалом на повітрі при температурі 1450 °C протягом 15 годин без використання швидкого охолодження; б) відпалом на повітрі при температурі 1400 °C протягом 15 годин з подальшим швидким охолодженням.

Використання даної концентрації допантів та наведених вище умов отримання дозволяє досягнути високої концентрації чотиривалентних іонів хрому в тетраедричному оточенні.

Спосіб отримання лазерної кераміки YAG:Cr<sup>4+</sup> ілюструється наступним прикладом.

Приклад 1.

Як вихідну сировину використовують високочисті порошки оксидів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (чистота >99,99 мас.), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (чистота >99,99 мас.), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (чистота >99,99 мас.), CaO (чистота >99,99 мас.). Суміш порошків оксидів Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (маса 34,2084г), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (маса 25,8913 г), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (маса 0,0387 г), CaO (маса 0,0853 г) із додаванням ізопропілового спирту (об'єм 60 мл) стехіометричного складу 2,975Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,025CaO-4,995Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,005Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гомогенізують із використанням високочистих кульок оксиду алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (чистота >99,9 мас. %) масою 250 грам в планетарному кульовому млині протягом 15 годин. Отриману суспензію сушать протягом 50 годин на повітрі при температурі 60 °C. Після стадії грануляції проводять термічний відпал порошку при температурі 600 °C протягом 4 годин. Пресування гранульованого порошку в таблетки діаметром 10 мм відбувається в 2 етапи - одночасне під тиском 50 МПа та ізостатичне під тиском 200 МПа. Спікання проводять при температурі 1700 °C впродовж 20 годин в вакуумі під тиском 10<sup>-4</sup> Па із використанням швидкості нагрівання 200 °C/годину й охолодження - 400 °C/годину. Після вакуумного спікання проводять відпал в на повітрі при температурі 1450 °C протягом 15 годин, охолодження проводять протягом 1 хвилини.

Спосіб, що заявляється, дозволяє отримати кераміку YAG:Cr<sup>4+</sup> з низькою концентрацією центрів розсіяння та високою концентрацією іонів хрому в тетраедричній позиції. Отримана кераміка YAG:Cr<sup>4+</sup> має оптичну прозорість, є монофазною, та має коефіцієнт поглинання чотиривалентного хрому в тетраедричній позиції близько 7,3 см<sup>-1</sup>, що відповідає концентрації Cr<sup>4+</sup> в тетраедричному оточенні близько 7,6·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>.

Спосіб може знайти застосування для створення пасивного модулятора добротності лазерів перспективних для використання у мікрохірургії, телекомунікацій, космічної техніки, вимірювання відстаней, обробки металів тощо.

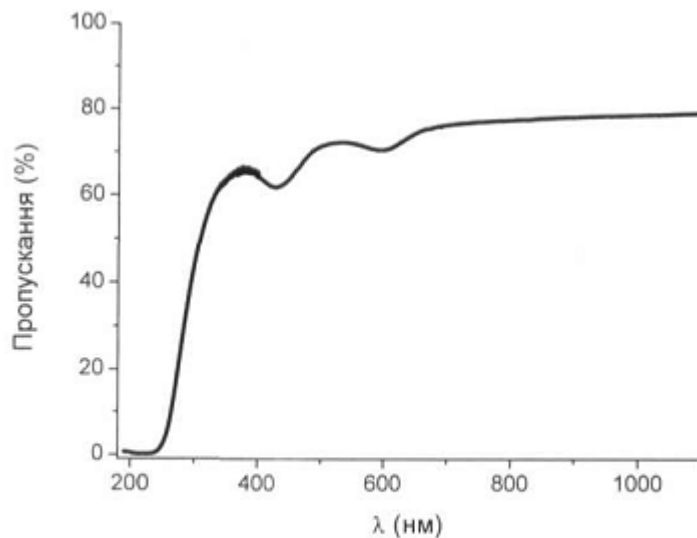
Таблиця

| №  | Концентрація Ca, ат. % | Час спікання, годин | Температура спікання, °C | Коефіцієнт лінійного пропускання (λ=1064 нм), % | Час відпалу на повітрі, годин | Температура відпалу на повітрі, °C | Швидке охолодження | Коефіцієнт поглинання Cr <sup>4+</sup> (λ=1064 нм), см <sup>-1</sup> |
|----|------------------------|---------------------|--------------------------|---|-------------------------------|------------------------------------|--------------------|--|
| 1  | 1,2                    | 10                  | 1750                     | 56  | 15                            | 1450                               | -                  | 0,4  |
| 2  | 1,2                    | 10                  | 1750                     | 56  | 15                            | 1400                               | +                  | 1,2  |
| 3  | 0,8                    | 10                  | 1750                     | 73  | 15                            | 1450                               | -                  | 1,7  |
| 4  | 0,8                    | 10                  | 1750                     | 73  | 15                            | 1400                               | +                  | 4,4  |
| 5  | 0,5                    | 10                  | 1750                     | 80  | 15                            | 1450                               | -                  | 2,4  |
| 6  | 0,5                    | 10                  | 1750                     | 80  | 15                            | 1400                               | +                  | 7,3  |
| 7  | 0,3                    | 10                  | 1750                     | 77  | 15                            | 1450                               | -                  | 2,1  |
| 8  | 0,3                    | 10                  | 1750                     | 77  | 15                            | 1400                               | +                  | 6,2,1  |
| 9  | 0,16                   | 10                  | 1750                     | 0   | 15                            | 1450                               | -                  | -  |
| 10 | 0,16                   | 10                  | 1750                     | 0   | 15                            | 1400                               | +                  | -  |

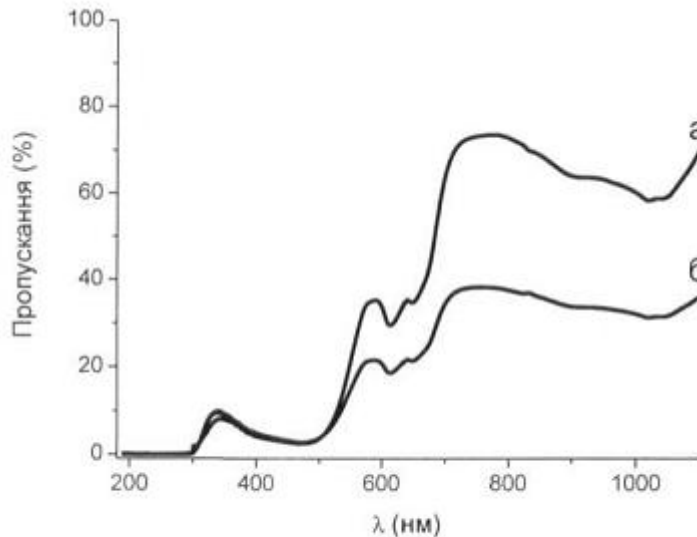
#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб отримання кераміки ітрій-алюмінієвого гранату, що допований іонами хрому (IV), який включає виготовлення суспензії на основі етилового спирту з суміші вихідних порошків оксидів Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, джерело Ca і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у стехіометричному складі з розрахунку заміщення іонів Al

- іонами Сг у концентрації 0,1-1,0 ат. %, проведення помелу протягом 8-16 годин при швидкості 120-240 об./хв. сушіння, компактування порошків та спікання компакту при температурі 1650-1850 °С впродовж 2-50 годин, відпал в атмосфері при температурі 1300-1500 °С впродовж 2-50 годин та охолодження, який **відрізняється** тим, що джерело Са додають з розрахунку заміщення іонів Y іонами Са у концентрації 0,3-0,8 ат. %, а охолодження зразків ведуть шляхом загартування протягом короткого часу до п'яти хвилин.
- 5



Фіг. 1



Фіг. 2

---

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601