

Лазерная керамика $\text{Yb}:(\text{YLa})_2\text{O}_3$, полученная методом микроволнового спекания

С.С.Балабанов, Ю.В.Быков, С.В.Егоров, А.Г.Еремеев, Е.М.Гаврищук, Е.А.Хазанов,
И.Б.Мухин, О.В.Палашов, Д.А.Пермин, В.В.Зеленогорский

Рассмотрены возможность использования метода микроволнового нагрева для спекания оптической оксидной керамики и преимущества этого метода. Исследован процесс спекания керамики $\text{Yb}_{0.1}(\text{YLa})_{1.9}\text{O}_3$ при нагреве образцов излучением с частотой 24 ГГц. Компакты для спекания приготовлены из наноразмерных порошков, полученных методом высокотемпературного синтеза из ацетатонитратов редкоземельных металлов. Изучено влияние добавки оксида лантана и условий одноосного прессования на микроструктуру и светопропускание керамики. На полученных образцах керамики состава $(\text{Yb}_{0.05}\text{La}_{0.1}\text{Y}_{0.85})_2\text{O}_3$ при накачке лазерным диодом на длине волны 940 нм получена лазерная генерация на 1030 нм с эффективностью 7.5%.

Ключевые слова: лазерная керамика, микроволновое спекание, миллиметровое излучение, оксид иттрия, лантаноиды.

1. Введение

Легированная редкоземельными элементами оптически прозрачная керамика на основе Y_2O_3 является одним из наиболее перспективных материалов для создания твердотельных лазеров высокой мощности. В настоящее время процессы создания оптической керамики Y_2O_3 , легированной трехвалентными ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} , широко исследуются. В последние десять лет благодаря наличию мощных диодных лазеров накачки с частотами, попадающими в полосу поглощения иттербия, появилась возможность реализовать преимущества легированных иттербием лазерных сред. Оптическая накачка ионов Yb^{3+} может быть осуществлена излучением диодных лазеров на длинах волн вблизи 940 и 976 нм, что обуславливает малый квантовый дефект при лазерной генерации $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ в интервале 1030–1080 нм. Малый квантовый дефект наряду с высокой теплопроводностью оксида иттрия обеспечивает снижение тепловых нагрузок и достижение стабильной работы лазеров с высокой средней мощностью. Кроме того, широкая полоса излучения иттербия делает возможной генерацию ультракоротких импульсов.

Ставший общепринятым процесс получения лазерной керамики заключается в спекании в печах резистивного нагрева компактов надлежащего состава в условиях высококого ($\sim 1 \times 10^{-3}$ Па) вакуума. Как правило, температура спекания оптически прозрачной окиси иттрия (без приложения внешнего давления) составляет примерно 1750–1800 °С, а время высокотемпературной стадии спекания – около 20 ч. Спекание в таких режимах приводит к значительному (до

размеров порядка десятков микрон) росту зерна и, как следствие, к ухудшению термомеханических свойств керамики. Способы спекания под давлением (горячее прессование и горячее изостатическое прессование) позволяют снизить температуру и уменьшить время спекания. Однако высокая стоимость оборудования и большие эксплуатационные затраты ограничивают возможности использования процессов спекания под давлением.

Одним из способов получения оптически прозрачной керамики Y_2O_3 при пониженной температуре спекания и ограниченном росте зерна является применение La_2O_3 в качестве спекающей добавки [1]. Данный метод использовался в работах по созданию лазерной керамики Y_2O_3 , легированной как иттербием, так и неодимом. Так, в [2] была получена керамика состава 1.5 ат.% Nd: $(\text{Y}_{1.8}\text{La}_{0.2})\text{O}_3$ спеканием в атмосфере водорода при температуре 1650–1700 °С в течение 40–50 ч. Мощность лазерной генерации на длине волны 1079 нм при диодной накачке на 808 нм составила 62 мВт. Также спеканием в атмосфере водорода при температуре 1650 °С в течение 50 ч была получена керамика 5 ат.% Yb: $(\text{Y}_{1.8}\text{La}_{0.2})\text{O}_3$, мощность лазерной генерации на основе которой составила 2.1 Вт при дифференциальной эффективности 52% [3].

В настоящей работе приведены результаты исследования процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) нанопорошка оксида иттрия, легированного ионами редкоземельных элементов, и спекания керамики $\text{Y}_{(1.9-x)}\text{La}_x\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$, где $0 \leq x \leq 0.35$, в условиях микроволнового нагрева. Перспективы использования микроволнового нагрева для получения лазерной керамики обусловлены следующими факторами.

1. Отсутствием нагревательных элементов в рабочих камерах, обеспечивающим спекание в чистых вакуумных условиях, что является одной из необходимых предпосылок получения оптически прозрачной керамики. Загрязнение границ зерен керамики материалом испаряющихся нагревательных элементов (вольфрамом, молибденом, углеродом) является одной из главных проблем спекания оптической керамики в традиционных высоковакуумных печах.

С.С.Балабанов, Е.М.Гаврищук, Д.А.Пермин. Институт химии высокочистых веществ РАН, Россия, 603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Ю.В.Быков, С.В.Егоров, А.Г.Еремеев, Е.А.Хазанов, И.Б.Мухин, О.В.Палашов, В.В.Зеленогорский. Институт прикладной физики РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Ульянова, 46; e-mail: egr@appl.sci-nnov.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2012 г., после доработки – 12 марта 2013 г.

2. Объемным поглощением микроволнового излучения, приводящим к инверсному, по сравнению с традиционным, распределению температуры внутри спекаемого изделия. В результате поры на периферии изделия остаются открытыми до более поздней стадии спекания, что способствует их выходу и достижению более высокой скорости уплотнения.

Отметим также, что использование для высокотемпературного спекания микроволновой энергии устраняет проблему срока службы нагревателей и экранов, применяемых в печах резистивного нагрева. Дополнительным, важным с практической точки зрения обстоятельством является высокая энергетическая эффективность микроволнового нагрева – экономия удельных энергетических затрат в процессах спекания, требующих высоких температур, может достигать 90% [4].

На сегодняшний день большинство исследований процессов микроволнового спекания конструкционной и функциональной керамик различных составов выполнено с использованием излучения на стандартных частотах 0.915 и 2.45 ГГц. В частности в работе [5] сообщалось о применении микроволнового излучения на частоте 2.45 ГГц для синтеза порошка алюмоиттриевого граната и спекания изготовленных из него прессовок. Спеченные образцы толщиной 0.86 мм имели коэффициент пропускания, равный 45% на длине волны 520 нм.

Спектр изучаемых высокотемпературных процессов и класс исследуемых материалов могут быть значительно расширены при использовании излучения миллиметрового диапазона длин волн (частоты 24 ГГц и выше) [6]. Существенное повышение частоты излучения обуславливает следующие, наиболее важные для приложений, преимущества.

1. Удельная поглощаемая мощность возрастает как минимум пропорционально частоте излучения, что позволяет эффективно нагревать миллиметровым излучением так называемые слабопоглощающие материалы, не прибегая к дополнительным средствам нагрева, необходимым в случае излучения стандартных частот.

2. В миллиметровом диапазоне длин волн размеры аппликаторов (рабочих камер) многократно превышают длину волны излучения. В таких аппликаторах в результате суперпозиции электромагнитных полей нескольких сотен одновременно возбуждаемых мод достигается высокая пространственная однородность распределения интенсивности излучения, что делает возможным однородный нагрев изделий большого размера.

3. Для большинства материалов характерна более слабая зависимость коэффициента поглощения от температуры с увеличением частоты излучения, что снижает вероятность развития тепловой неустойчивости (thermal runaway).

Первое сообщение об использовании излучения миллиметрового диапазона для спекания оптической керамики было опубликовано в 2005 г. [7]. В работе [8] излучение с частотой 83 ГГц использовалось для спекания керамики Nd:YAG. Спеченные образцы имели плотность более 99% от теоретической, но их прозрачность была недостаточной для получения лазерной генерации. Керамика Nd:Y₂O₃ с коэффициентом экстинкции 0.045 см⁻¹ на длине волны 1.06 мкм была получена спеканием микроволновым излучением с частотой 24 ГГц компактов порошка, синтезированного лазерным испарением мишени [9]. Позднее было опубликовано сообщение о достижении лазерной генерации на этой керамике [10]. В [11] реакци-

онным синтезом коммерческих порошков при нагреве излучением с частотой 24 ГГц была получена оптически прозрачная керамика Yb:YAG.

2. Эксперимент

Порошок оксида иттрия, легированного ионами редкоземельных элементов, был получен методом СВС из ацетатонитратных комплексов металлов [12]. Исходными материалами служили коммерческие порошки оксида иттрия (ОСЧ 99.99%), оксида лантана (99.99%) и оксида иттербия (99.99%), а также азотная кислота (ОСЧ 27–4) и уксусная кислота (ХЧ). Для проведения СВС смеси порошков растворялись в смеси очищенных перегонкой уксусной и азотной кислот в мольном соотношении $\text{Ln}^{3+}:\text{NO}_3^-:\text{CH}_3\text{COO} = 1:2:1$. Раствор выпаривали при температуре 110 °С, в результате чего получали ацетатонитраты лантаноидов в виде белой кристаллической массы. Это вещество разделялось на порции весом порядка 2 г и в кварцевом тигле помещалось в печь, предварительно нагретую до 700 °С, где происходило воспламенение ацетатонитратов металлов с образованием по окончании горения пенообразного продукта. Для полного окисления органических соединений полученный продукт отжигали на воздухе при температуре 750 °С в течение 10 мин.

Фазовый состав продукта СВС, полученного из ацетатонитратных солей лантаноидов, определялся рентгенофазовым анализом в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ с шагом 0.05° на дифрактометре ДРОН-3М (Россия). Размер кристаллитов вычислялся по уширению линий с учетом инструментального уширения по Si-эталоноу.

Морфология порошков исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM 2100, Япония). Размеры частиц порошка определялись по изображениям, полученным методом сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss Supra 50VP, Германия и JEOL-6490LV, Япония). Распределение частиц порошка по размерам было определено методом дифракции лазерного излучения с использованием лазерного анализатора Analysette 22 NanoTec (Fritsch, Германия). Удельная поверхность частиц порошка измерялась методом адсорбции – десорбции азота (БЭТ) на установке СОРБИ-М (Россия). Элементный анализ полученного порошка проводился методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (AES–ICP) iCAP 6300 (США).

Одноосным прессованием при давлении от 100 до 900 МПа порошок компактировался в диски диаметром 18 мм и толщиной ~1 мм. С целью исследования влияния пластификатора на степень однородности плотности в прессованных компактах в порошок вводилась стеариновая кислота (ЧДА), количество которой варьировалось в интервале 0 – 10 мас. %.

Диски спекались в рабочей камере гиротронного комплекса мощностью до 6 кВт на частоте 24 ГГц в режиме охваченного обратной связью компьютерного управления микроволновым излучением, поступающим в камеру [12]. С целью удаления возможных остатков связки и адсорбантов диски нагревались СВЧ излучением до $T = 700^\circ\text{C}$ на воздухе, после чего камера откачивалась, и дальнейший нагрев до температуры спекания происходил в вакууме при давлении 10 Па. Диски размещались в центре изготовленного из плавленного кварца цилиндрического тигля диаметром 100 мм и высотой 100 мм. Для теплоизо-

ляции образцов использовался гранулированный порошок Y_2O_3 (99.95%). Температура образцов измерялась Pt ÷ Pt–Rh-термопарой, головка которой касалась середины нижней поверхности диска. Отсутствие резкого падения сигнала с термопары при выключении микроволнового излучения свидетельствовало об отсутствии наводок на показания термопары. Погрешность измерения температуры была установлена путем сопоставления с показаниями оптического термометра Luxtron M10 (Accufiber Corp.), калиброванного по излучению черного тела, и на высокотемпературной стадии спекания не превышала 0.5%. В большинстве опытов одновременно спекалась стопка из двух дисков, расположенная непосредственно на головке термопары. Скорость нагрева образцов варьировалась в интервале 2–6 К/мин, а время высокотемпературной выдержки составляло 2–10 ч. После завершения предустановленного температурно-временного режима микроволновое излучение автоматически отключалось и образцы остывали, находясь в теплоизоляции, со скоростью ~25 К/мин (на начальной стадии).

Спечённые образцы полировались субмикронной алмазной пастой. Коэффициент пропускания образцов в диапазоне длин волн 200–1100 нм измерялся на спектрофотометре СФ-256 УФ. Для исследования микроструктуры поверхность части образцов протравливалась раствором азотной кислоты 1 М.

3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 приведено полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) изображение поверхности компактированного образца состава $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$. Видно, что средний размер частиц не превышает 100 нм. Проведенные на просвечивающем электронном микроскопе исследования показали, что частицы, в основном, имеют пластинчатую форму и состоят из случайно ориентированных нанокристаллитов размером 10–20 нм [13]. Согласно рентгеновскому дифракционному анализу средний размер кристаллитов составляет 26 ± 1 нм в синтезированном порошке и 50 ± 3 нм после отжига при температуре 1100 °С. Удельная поверхность частиц синтезированного порошка равна $13.4 \text{ м}^2/\text{г}$, после отжига при $T = 1100 \text{ °С}$ – $8.1 \text{ м}^2/\text{г}$ (эквивалентный диаметр частиц составляет 89 и 148 нм соответственно).

Анализ распределения частиц по размерам показал, что синтезированный порошок является агломерирован-

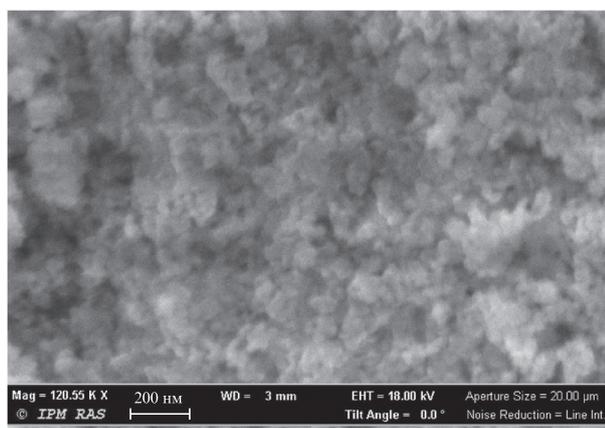


Рис.1. СЭМ-изображение поверхности компактированного образца состава $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$.

Табл.1. Элементный состав основных примесей в синтезированном методом СВС порошке $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$.

Примесь	Количество (10^{-4} вес. %)	Примесь	Количество (10^{-4} вес. %)
Na	34 ± 4	Ca	21 ± 1
Mg	1.0 ± 0.1	Ti	3.0 ± 0.34
Si	26 ± 3	Fe	0.6 ± 0.1
K	2.8 ± 0.3	Zn	2.5 ± 0.1

ным со средним размером агломератов ~15 мкм. Однако большая часть агломератов разрушается при ультразвуковой обработке. После диспергирования в течение 40 мин доля частиц размером менее 300 нм составляла более 90%. Оставшиеся 10% порошка состояли из агломератов размером 3–15 мкм [13].

В табл.1 приведены данные элементного анализа содержания основных примесей в полученном порошке, из которых следует, что использованный метод СВС позволяет получить ультрадисперсный порошок заданного состава $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$ с чистотой более 99.99%, основная часть которого представляет собой мягкие, разрушаемые ультразвуковым диспергированием агломераты.

Известно, что добавка оксида лантана к окиси иттрия существенно влияет на спекаемость и прозрачность спечённой керамики Y_2O_3 . Улучшение спекания объясняется тем, что при высокой температуре в смеси порошков Y_2O_3 и La_2O_3 образуется твердый раствор, который способствует увеличению зернограничной диффузии в окиси иттрия [14] и в то же время ограничивает рост зерна [15]. При спекании в условиях традиционного резистивного нагрева в атмосфере водорода наибольшую прозрачность имеет Y_2O_3 -керамика, содержащая от 8 до 12 мол. % La_2O_3 [1, 16]. С целью определения оптимального количества La_2O_3 при микроволновом спекании образцы, содержащие La_2O_3 в которых варьировалось от 0 до 17.5 мол. %, нагревались до 1770 °С и выдерживались при этой температуре в течение двух часов. На рис.2 приведены фотографии спечённых образцов, а на рис.3 показана зависимость пропускания на длине волны 1.1 мкм керамики $Y_{(1.9-x)}La_xYb_{0.1}O_3$ ($0 \leq x \leq 0.35$).

В работе [13] были измерены оптические характеристики образцов керамики оксида иттрия толщиной 0.6 мм с различным содержанием La_2O_3 . Измерения проводились на длине волны лазерного излучения 1075 нм. Используемая в [13] схема позволяла измерять коэффициенты отражения, поглощения и рассеяния излучения. Результаты измерений показали, что коэффициент отражения (~9%) практически не зависит от концентрации La_2O_3 . Минимальные коэффициенты поглощения и рассеяния наблюдаются в интервале концентраций 10.0 мол. % – 12.5 мол. % La_2O_3 . Увеличение содержания La_2O_3 (до более 15 мол. %) приводит к резкому росту коэффици-

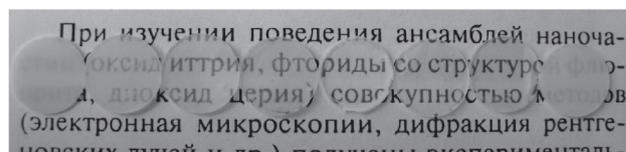


Рис.2. Фотографии спечённых дисков с содержанием оксида лантана от 0 до 17.5 мол. % (содержание возрастает слева направо от образца к образцу на 2.5 мол. %).

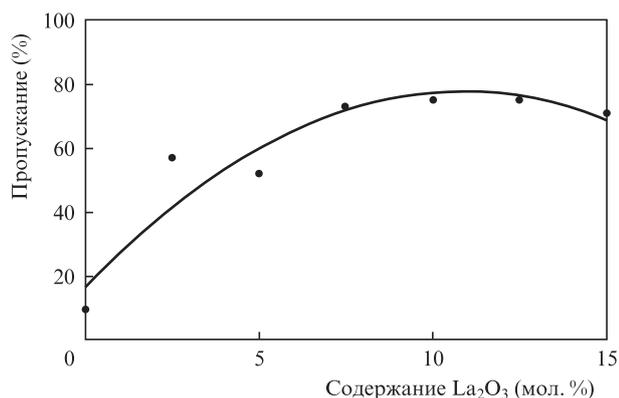


Рис.3. Зависимость пропускания на длине волны 1.1 мкм керамики $Y_{(1.9-x)}La_xYb_{0.1}O_3$ с различным содержанием оксида лантана. Толщина образцов 0.6 мм.

ентов поглощения и рассеяния, предположительно вследствие образования фазы $YLaO_3$ [17].

Из совокупности приведенных результатов следует, что при микроволновом спекании в условиях остаточного давления воздуха 10 Па оптимальным по величине пропускания керамики $Y_{(1.9-x)}La_xYb_{0.1}O_3$ также является количество La_2O_3 примерно 10 мол. %. Отметим, что, как следует из результатов исследования микроструктуры, средний размер зерна в керамике $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$ составляет 10 мкм (рис.4), тогда как в полученной в сходных условиях керамике Y_2O_3 он равен ~ 40 мкм [13].

Высокая плотность компактов является одним из условий получения при спекании беспористой керамики. Однако увеличение давления при одноосном прессовании может приводить к «перепрессовке» и образованию расслоений в материале образца. Оптимальное давление прессования было определено по результатам микроволнового спекания в неизменных температурно-временных режимах образцов, компактированных при различных давлениях. На рис.5 приведены фотографии образцов керамики $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$, изготовленных при различных давлениях прессования; видно, что наилучшее светопропускание имеет образец, спрессованный при давлении 5 т/см².

Полученный результат подтверждается данными измерений пористости образцов как исходя из оценки теоретической плотности материала и геометрического размера образцов, так и методом БЭТ на приборе СОРБИ-М. С

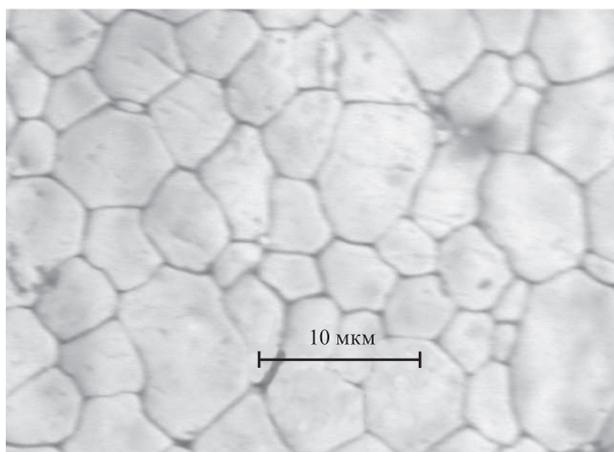


Рис.4. СЭМ-изображение полированной и протравленной поверхности образца керамики $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$.

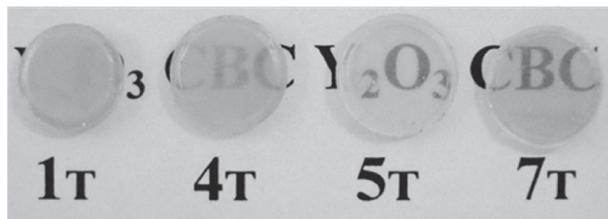


Рис.5. Фотографии образцов, компактированных при различных усилиях прессования.

увеличением усилия прессования с одной до семи тонн полная пористость уменьшается с 400 до 180 мм³/г. При этом уменьшается относительное количество крупных пор, более 50 нм, пор. По-видимому, увеличение прозрачности образцов спекённой керамики с повышением давления компактирования обусловлено уменьшением доли крупных пор. Однако, как видно из приведенных на рис.5 фотографий образцов, при переходе от усилия прессования 5 т к усилию 7 т прозрачность образца снижается, что связано с частичным расслоением материала. Как показали результаты исследования распределения плотности в компактах методом оптической микроскопии с введением контрастного вещества, отсутствия протяжённых дефектов «перепрессовки» удается добиться при компактировании диспергированных ультразвуком порошков и использовании в качестве пластификатора стеариновой кислоты.

Совместное влияние пластификатора и усилия прессования на прозрачность было исследовано на серии образцов керамики $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$, спекённых при температуре 1770 °С в течение 2 ч. Как видно из приведенных на рис.6 спектров, наиболее высокий коэффициент пропускания имел образец, изготовленный из порошка с добавкой 2.5 мас. % стеариновой кислоты при давлении прессования 7 т/см². При меньшем количестве связки либо ее отсутствии и при большем давлении прессования происходило расслоение и растрескивание спекаемого материала.

Лучшие оптические характеристики имел образец, изготовленный в следующих условиях: усилие прессования 7 т, содержание стеариновой кислоты 2.5 мас. %, количество La_2O_3 10 мол. %, скорость микроволнового нагрева 4 °С/мин, температура спекания 1770 °С, время выдержки 10 ч, скорость охлаждения ~ 25 °С/мин. Образец керамики с высокими оптическими характеристиками был использован в экспериментах по получению свободной лазерной генерации. После полировки образца на

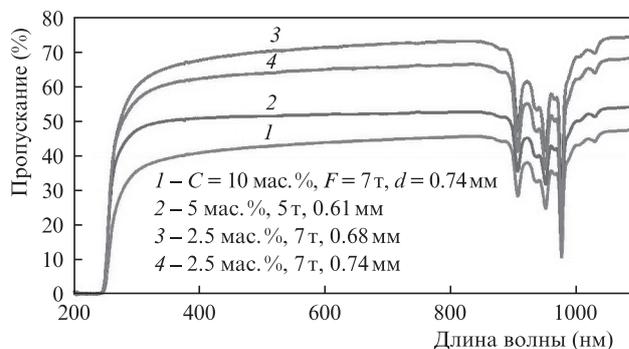


Рис.6. Спектры пропускания $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$ керамических дисков разной толщины d с различным содержанием стеариновой кислоты C в исходных порошках и компактированных при различных усилиях прессования F .

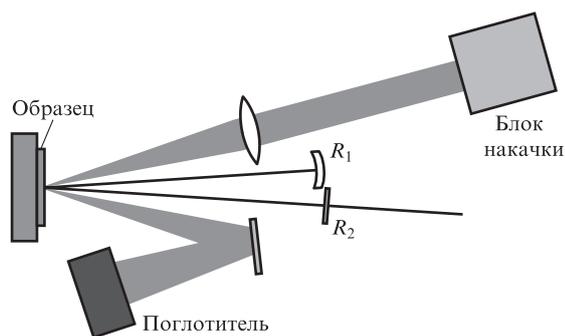


Рис.7. Схема экспериментальной установки по получению генерации.

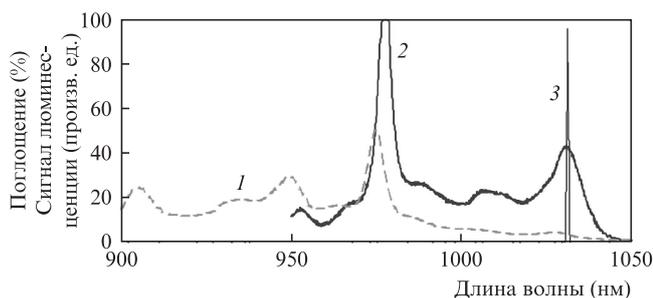


Рис.8. Спектр поглощения (1), а также спектры люминесценции (2), и генерации (3) керамики $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$.

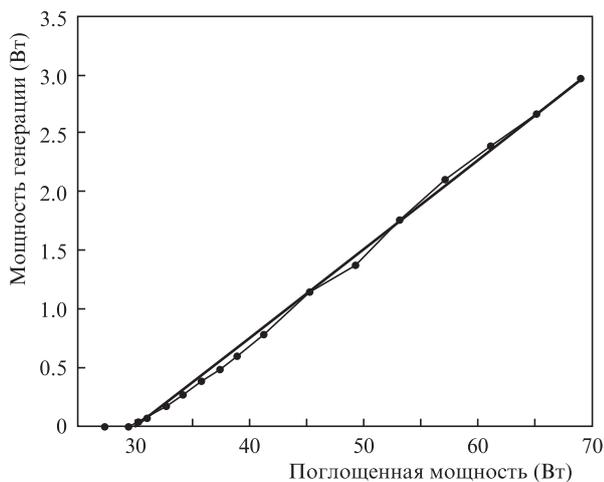


Рис.9. Зависимость мощности лазерной генерации от поглощенной мощности накачки.

его поверхности наносились покрытия: просветляющее — на лицевую, отражающее — на тыльную.

В эксперименте использовался модуль диодной накачки Laserline LDM 2000 (длина волны 940 нм, длительность импульса 2 мс, частота следования импульсов 0.5 Гц, диаметр пучка на образце 1 мм). Схема экспериментальной установки для получения генерации показана на рис.7. Резонатор имел длину ~ 10 см и был образован двумя зеркалами, для которых кривизна r и коэффициент отражения R составляли: $r_1 = 30$ см, $R_1 \approx 100\%$ и $r_2 = \infty$, $R_2 \approx 95.5\%$. Наблюдаемая свободная генерация имела в спектре четкий пик на длине волны 1030 нм (рис.8), который соответствует пику в спектре люминесценции. Профиль интенсивности излучения в лазерном пучке был близок к гауссову. Результаты измерения мощности свободной ге-

нерации в зависимости от поглощенной в образце мощности накачки показаны на рис.9. Из приведенной линейной зависимости следует, что дифференциальная эффективность генерации равна 7.5%.

4. Заключение

Показана перспективность использования микроволнового нагрева на частоте 24 ГГц для спекания высокопрозрачной керамики $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$ из порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Данным методом получен ультрадисперсный порошок заданного состава $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$ с чистотой более 99.99%, основная часть которого представляет собой мягкие, разрушаемые ультразвуковым диспергированием агломераты. Исследование условий и оптимизация режимов спекания проводились на специализированном гиротронном комплексе для высокотемпературной обработки материалов, работающем на частоте 24 ГГц. Установлено влияние добавки оксида лантана, способствующей улучшению спекаемости керамики, на ее светопропускание в области концентраций La_2O_3 от 0 до 17.5 мол.%. Оптимальная концентрация La_2O_3 составляет 10 мол.%. Исследованы оптические свойства полученной керамики в зависимости от условий подготовки исходных материалов (давления прессования порошковых заготовок, содержания пластификатора). На изготовленном керамическом диске состава $(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.1})_2O_3$ в линейном резонаторе получена генерация на длине волны 1.03 мкм с эффективностью 7.5%.

Улучшения оптических свойств керамики можно ожидать при использовании таких методов компактирования образцов, как холодное изостатическое прессование и шликерное литье, обеспечивающих получение высокоплотных образцов с более однородным распределением плотности, а также при детальной разработке режимов микроволнового спекания.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения» и РФФИ (грант № 11-03-12090-ОФИ-М-2011).

1. Rhodes W.H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 13 (1981).
2. Yang Q. et al. *Opt. Mater.*, **33**, 692 (2011).
3. Hao Q. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 211106 (2008).
4. Patterson M.C.L. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 1992, Vol. 269, p. 3).
5. Panneerselvam M. et al. *J. Mater. Res.*, **16** (10), 2773 (2001).
6. Bykov Yu. et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34D**, R55 (2001).
7. Lombardi M. et al. *Proc. Joint 30th Intl. Conf. on Infrared and Millimeter Waves & 13th Intl. Conf. on Terahertz Electronics* (Williamsburg, Virginia, USA, 2005, p. 231).
8. Imam M.A. et al. *Mater. Sci. Forum*, **654–656**, 2002 (2010).
9. Bykov Yu.V. et al. *Proc. Global Congress on Microwave Energy and Applications* (Otsu, Japan, 2008, p. 553).
10. Egorov S.V. et al. *Proc. 8th Intl. Workshop "Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications"* (Nizhny Novgorod, Russia, 2011, p. 301).
11. Esposito L. et al. *Opt. Mater.*, **35**, 761 (2013).
12. Bykov Yu.V. et al. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **32**, 841 (2004).
13. Balabanov S.S. et al. *Opt. Mater.*, **35**, 727 (2013).
14. Chen P.L., Chen I.W. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1801 (1996).
15. Lu S. et al. *Opt. Mater.*, **33**, 746 (2011).
16. Yang Q.H., Ding J., Zhang H.W., Xu J. *Opt. Commun.*, **273**, 238 (2007).
17. Cassedanne J., Forestier H., Hebd C.R. *Seances Acad. Sci.*, **253**, 2953 (1961).