

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Ворони Ігоря Олеговича «Вплив іонів-активаторів на процеси консолідації, структуру та люмінесцентні властивості високолегованої лазерної кераміки $(Y_{1-x}RE_x)_3Al_5O_{12}$ ($RE=Nd^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}$)», яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків.

Актуальність. Дисертаційна робота Ворони І.О. присвячена дослідженню формування лазерної кераміки ітрій-алюмінієвого гранату активованої іонами рідкоземельних елементів. Метою дослідження був пошук умов отримання високолегованої лазерної кераміки гранату з оптимальними оптичними та люмінесцентними властивостями.

Дисертаційна робота виконана у 2014-2018 рр. в Інституті монокристалів НАН України у рамках цільових та відомчих програм досліджень НАНУ, що виконувались у цьому інституті і у яких здобувач був виконавцем та конкурсного проекту науково-дослідних робіт молодих учених НАН України, автором якої є здобувач.

Генератори лазерного випромінювання є надзвичайно затребуваними у сучасному приладобудуванні, для обробки матеріалів (високоточна різка, зварювання, гравіювання, поверхневе зміцнення матеріалів тощо), передачі інформації (лазерні оптоволоконні канали зв'язку), лазерна хірургія, стоматологія, медична діагностика більшість з яких потребує лазерного випромінювання видимого та ближнього інфрачервоного діапазону. Тому існує значна потреба в активних лазерних середовищах та перетворювачах випромінювання з високими експлуатаційними характеристиками та енергоефективністю для нових твердотільних лазерів, що відповідають сучасним вимогам компактності, енергозбереження та надійності.

Завдяки оптичній ізотропності, прозорості у видимому та ближньому інфрачервоному оптичному діапазоні, термомеханічній стабільності та

здатності інкорпорувати функціональні іони у значних концентраціях ітрій-алюмінієвий гранат (YAG) широко використовується в якості кристалічної матриці для активних лазерних середовищ. Так, активація іонами Nd^{3+} або Yb^{3+} дозволяє виготовляти на його основі активні лазерні середовища для отримання генерації на довжині хвилі 1,03-1,06 мкм. Для збільшення потужності лазерного випромінювання зазвичай використовують скло зі значною концентрацією неодима або ітрію та великими розмірами, недосяжними для монокристалів. Керамічні матеріали мають значно кращі властивості за аморфні оптичні середовища, проте їх отримання значно складніше як апаратно так і технологічно.

Технологія реакційного спікання дозволяє отримувати керамічні матеріали на основі YAG із контрольованими концентрацією та розподілом іонів активатора в об'ємі. Завдяки синтезу фази YAG шляхом виключно твердофазних реакцій, концентрація домішок у кераміці обмежена лише відповідними коефіцієнтами сегрегації. Так, можливо одержання кераміки YAG:Nd^{3+} із концентрацією неодиму до 10 ат.% або ітербію до 100 ат.% без порушення монофазної структури гранату. Високолеговані керамічні матеріали дозволяють зменшити геометричні розміри активних середовищ та ефективно використовувати лазерну накачку з високою щільністю енергії, що відкриває широкі можливості у створенні новітніх компактних лазерів з високою питомою потужністю та квантовою ефективністю, близькою до теоретичної межі. Однак, дифузійна рухливість міжзеренних границь, яка визначає кінетику ущільнення і, таким чином, мікроструктурний стан кераміки, сильно залежить від домішкового складу вихідних компонентів. Для розробки технології отримання високолегованої лазерної кераміки на основі YAG необхідне детальне дослідження впливу іонів-активаторів на процеси ущільнення, твердофазних реакцій і рекристалізації, та визначення умов формування високощільної безпористої мікроструктури кераміки YAG:RE заданого складу.

Структура та зміст дисертації. Дисертаційна робота Ворони І.О. має традиційну структуру та складається зі вступу, 5 розділів основного тексту, висновків та списку цитованої літератури.

У першому розділі розглянуто фізичні основи створення прозорих керамічних матеріалів методом реакційного спікання. Описано відомі закономірності модифікації процесів ущільнення та рекристалізації у кераміці на основі YAG під впливом різноманітних функціональних домішок та властивості люмінесцентних центрів Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} у такій кераміці. Обґрунтовано вибір наукових напрямків роботи, об'єктів та методів дослідження.

Другий розділ містить опис експериментальних методів досліджень, що використовувались для отримання результатів роботи.

В третьому розділі досліджено вплив іонів $\text{RE}=\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ на процеси консолідації та мікроструктуру кераміки $\text{RE}^{3+}:\text{YAG}$. Визначено вплив Nd^{3+} на кінетику реакційного спікання та утворення специфічних дефектів у тришаровій кераміці $\text{YAG}/\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}/\text{YAG}$.

Четвертий розділ присвячено дослідженню оптичних та люмінесцентних характеристик прозорої кераміки ітрій-алюмінієвого гранату активованої іонами Nd^{3+} та Yb^{3+} та співлегованої іонами $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ в залежності від концентрації активатора.

В п'ятому розділі досліджено лазерні характеристики кераміки $\text{RE}^{3+}:\text{YAG}$ ($\text{RE}=\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) а також тришарової кераміки з легованим шаром між двома шарами чистого гранату.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом проведено експерименти з отримання керамічних зразків, а також дослідження їх мікроструктури, оптичних та лазерних властивостей. Зокрема було відпрацьовано технологічні прийоми отримання прозорої кераміки з оптичною якістю, що відповідає умовам для лазерної генерації. Автор також виконав обробку та аналіз та інтерпретацію експериментальних результатів, що подані у дисертації та авторефераті.

Наукова новизна та достовірність висновків роботи.

Достовірність результатів наведених у роботі не викликає сумнівів, оскільки вони базуються на застосуванні комплексу відомих та інформативних експериментальних методик дослідження керамічних оптичних матеріалів та лазерних активних середовищ.

Хочу відзначити декілька нових результатів та висновків роботи, які, на мою думку заслуговують на особливу увагу.

1. Встановлено, що сповільнення процесів консолідації під час вакуумного спікання кераміки $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ у порівнянні з YAG та $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ обумовлено меншою дифузійною рухливістю іонів ітербію у порівнянні з іонами неодиму та ітрію, а також утворенням у кераміці $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ комплексів з іонів Yb^{2+} і вакансій кисню (). Збільшення іонного радіусу ітербію при відновленні до двозарядного стану призводить до додаткового блокування дифузійної рухливості підгратки ітрію.
2. На прикладі кераміки 4 ат.% $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ встановлено лінійну кореляцію між об'ємною часткою залишкової пористості (V_{pore}) та коефіцієнтом оптичних втрат (α). При мінімальному значенні пористості $V_{\text{pore}} = 1,5 \times 10^{-3}$ об.% оптичні втрати дорівнюють $\alpha@1064 \text{ нм} = 0,1 \text{ см}^{-1}$. Встановлена залежність узгоджується з законом розсіювання Мі та свідчить, що залишкові пори є основним джерелом оптичних втрат у дослідженій кераміці.
3. Встановлено, що центри люмінесценції та у високолегованій кераміці $\leq 4\%$ ат.% $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ і $\leq 15\%$ ат.% $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ формуються виключно шляхом ізоморфного заміщення іонами-активаторами катіонних позицій ітрію в об'ємі кристалічних зерен кераміки. Формування випромінювальних центрів іншої природи, зокрема розташованих поблизу розгалуженої підсистеми міжзеренних границь, не зафіксовано.
4. Встановлено, що концентраційно-обумовлене зниження ефективності лазерної генерації у кераміці $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ спостерігається за $C_{\text{Nd}} > 2$ ат.% та обумовлене гасінням люмінесценції внаслідок супер-обмінної взаємодії у

парних центрах, сформованих іонами неодиму; у кераміці $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ концентраційне гасіння та формування парних центрів відсутні. Диференційний ККД генерації у кераміці 1-2 ат.% $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ склав $\eta_{\text{slope}} \approx 68\%$, а у кераміці 5-15 ат.% $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ - $\eta_{\text{slope}} \approx 45\%$, що свідчить про високу структурну досконалість кераміки та однорідний розподіл іонів-активаторів в об'ємі.

Практичне значення отриманих результатів.

Результати дисертаційної роботи можуть бути використані при створенні потужних твердотільних лазерів інфрачервоного діапазону. Проведена оптимізація умов консолідації та вмісту активаторів у кераміці $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$, $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ і $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ дозволила досягти високих функціональних характеристик у досліджуваній кераміці, що відповідають рівню найкращих світових аналогів.

Публікації

Основні результати досліджень за темою дисертації опубліковані у 6 статтях фахових наукових видань. доповідалися на 7 міжнародних конференціях та відображені у тезах цих конференцій. Опубліковані у відкритому друку матеріали достатньо повно висвітлюють основні результати і положення дисертаційної роботи.

Автореферат дисертації.

Автореферат дисертації в цілому добре відображає її зміст та може бути використаний для швидкого ознайомлення зі матеріалом дисертації. Він написаний науковою українською мовою.

Зауваження по дисертаційній роботі.

1. При визначенні коефіцієнту оптичних втрат використовувався коефіцієнт оптичного відбиття розрахований за формулою Френеля, але не вказано звідки взяті значення показників заломлення у залежності від довжини хвилі.

2. Концентрації елементів, що наведені у Таблиці 3.1 на стор. 69 дисертації вказані у вагових та атомних %. Проте у підписі до таблиці вказано концентрацію активатора у 10ат.%, що зазвичай визначається відносно відповідної катіонної позиції. Це однакові одиниці вимірювання чи різні? І для ітербію це концентрація активатора відносно кількості катіонних позицій ітрію, чи «звичайні» атомні відсотки?

3. Яка похибка коефіцієнтів дифузії, що отримані з аналізу розподілу іонів активаторів на Рис. 3.8 та 3.9? І який внесок у цю похибку дають похибки величин з формули (3.7) на стор. 70 дисертації (або формули (2) в авторефераті)? У тексті немає пояснень щодо вибору значення « x_0 ». Чи можливо зіставити його значення з координатою площини контакту шарів, що отримані з аналізу залишкової пористості Рис. 3.14?

4. Зелене забарвлення кераміки активованої іонами ітербію пояснюється наявністю двохвалентних іонів ітербію у комплексі з аніонною вакансією, що захоплює 2 електрони (F-центри) та має смугу оптичного поглинання близько 250 нм. Чи відомо, яка структура такого комплексу, бо з формули (3.8) кожна вакансія повинна мати поряд два іони ітербію, а з аналізу люмінесценції ітербію в 4-му розділі зроблено висновок про малу імовірність формування парних центрів цього активатора? У тексті немає пояснень щодо оптичного центру в УФ області (близько 270 нм) крива 1 на Рис. 6(a) автореферату, поведінка якого аналогічна до спектрів двохвалентного ітербію.

Деякі технічні та стилістичні помилки:

1. В авторефераті у формулі (1) для розрахунку об'ємної частки залишкової пористості використано, зокрема, величину «R», зміст якої не роз'яснюється.
2. Підпис під Рис. 1.4 опинився на наступній сторінці.
3. В тексті використовуються терміни не зовсім характерні для української мови, наприклад, «трансфер» замість «перенесення».

Наведені зауваження не впливають на позитивне враження від дисертаційної роботи. Тема дисертації є актуальною; робота виконана на високому технологічному та експериментальному рівні. Подальший розвиток вибраного автором напрямку досліджень є надзвичайно цікавим і перспективним для фізики діелектриків.

На підставі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота Ворони Ігоря Олеговича повністю відповідає вимогам щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук, та п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р., а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент, кандидат фізико-математичних наук,
науковий співробітник Національного наукового центру
«Харківський фізико-технічний інститут»

НАН України,



Казарінов Ю. Г.

Підпис Казарінова Ю. Г. ЗАСВІДЧУЮ:

