

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

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

1. Актуальність теми дисертаційної роботи.

Розвиток лазерної техніки традиційно обмежено функціональними характеристиками існуючих матеріалів для активних лазерних середовищ, в першу чергу їх оптичною якістю, стабільністю в умовах термічних навантажень та здатністю запасати енергію у формі збуджених активних іонів.

Сучасні тренди в розвитку твердотільних лазерів включають, зокрема, потребу в енергоефективних компактних активних середовищах які забезпечать створення нових типів лазерів з високим співвідношенням потужності до розмірів. Прозора кераміка на основі YAG, легована рідкоземельними іонами Nd^{3+} , Yb^{3+} та інш., є одним з найперспективніших матеріалів, здатних задовольнити ці потреби. Отримання ітрій-алюмінієвого гранату у формі щільного полікристалічного матеріалу за нерозплавною керамічною технологією створює унікальний за властивостями клас матеріалів. Така кераміка характеризується притаманними монокристалам YAG широкою полосою оптичної прозорості, високою термомеханічною та хімічною стійкістю, і в той же час має значно меншу енергоємність при виготовленні. До того ж, твердофазна керамічна технологія практично не накладає обмежень на концентрацію активних іонів у матриці, що у поєднанні з високою хімічною спорідненістю ітрію до більшості лантаноїдів принципово дозволяє отримувати такі добре відомі

лазерні середовища, як $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ та $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ із високим вмістом активних іонів, необхідним для ефективною лазерної генерації в умовах малих геометричних розмірів активного середовища. Розробка відповідних матеріалів із заданими наперед властивостями потребує комплексних досліджень впливу умов синтезу, хімічного складу, структурно-фазового стану матеріалів на їх функціональні характеристики. У випадку високолегованої кераміки особливу увагу необхідно приділити ролі активатора в формуванні структури та властивостей кераміки.

Дисертацію І.О. Ворони присвячено встановленню закономірностей формування структури, оптичних та люмінесцентних властивостей високолегованої прозорої кераміки $\text{RE}^{3+}:\text{YAG}$ ($\text{RE}^{3+}=\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$), обумовлених впливом іонів-активаторів RE^{3+} . З аналізу літературних джерел виходить, що раніше такі дослідження не виконувались.

Важливість досліджень за цією темою підтверджується виконанням дисертаційної роботи Ворони І.О. згідно з планами науково-дослідницьких робіт Інституту монокристалів НАН України, а саме відповідно до конкурсного проекту науково-дослідних робіт молодих учених НАН України «Вплив неодиму на формування фази гранату та процеси ущільнення шарів композитної лазерної кераміки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ » (2015-2016 рр., № держреєстрації 0115U004419), цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» за темою «Створення методичної платформи для розроблення технології одержання оксидних лазерних керамік» (№ держреєстрації 0115U003688, 2015-2019 рр.); відомчої цільової програми наукових досліджень ВФТПМ НАНУ «Перспективні конструкційні та функціональні матеріали з тривалим терміном експлуатації, фундаментальні основи їх одержання, з'єднання та обробки» за темою «Розробка наукових основ технології виготовлення оптичної нанокераміки для поліфункціональних застосувань» (№ держреєстрації 0117U000290, 2017-2021 рр.); цільової комплексної програми фундаментальних досліджень

НАНУ «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» за темою «Оптимізація умов одержання лазерної кераміки ітрій-алюмінієвого гранату, що активований ербієм і ітербієм $YAG:Er^{3+}, Yb^{3+}$, та пасивних затворів $ZnSe:Cr^{2+}$ для спектральної області 1,6 мкм» (№ держреєстрації 0117U007053С, 2017 р.); відомчої тематики НАН України на тему «Розвиток фізико-технологічних уявлень про фазові та структурні перетворення при отриманні комбінованої оптичної кераміки» (№ держреєстрації 0115U003428, 2015-2017 рр.).

2. Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Достовірність отриманих результатів забезпечується їх погодженням з сучасними науковими уявленнями про процеси консолідації та структуру кераміки, оптичні та люмінесцентні властивості рідкоземельних іонів в кристалічному полі. При одержанні результатів, автором використовувались сучасні методи дослідження мікроструктури та оптичних властивостей (рентгеноструктурний аналіз, просвітлююча та скануюча електронна мікроскопія, дилатометричний аналіз, спектроскопічний аналіз пропускання, люмінесценції та лазерного випромінювання), застосовувалось сучасне науково-дослідне обладнання. Кореляційний аналіз результатів взаємодоповнюючих експериментів та їх теоретичне обчислення дозволили зробити висновки, які є цілком переконливими і логічними та не суперечать відомим літературним даним.

Достовірність результатів дисертаційної роботи І.О. Воронитакож підтверджується апробацією на міжнародних науково-практичних конференціях і публікаціями у фахових міжнародних журналах.

3. Наукова новизна одержаних результатів.

Наукова новизна дисертаційної роботи І.О. Ворони полягає у тому, що в ній вперше проведено всебічне дослідження впливу кількісного та якісного

складу активаторів на процеси консолідації, люмінесцентні властивості та лазерні характеристики прозорої кераміки RE:YAG (RE=Nd³⁺, Yb³⁺,Er³⁺). Досліджено вплив іонів ітербію на процеси консолідації та формування мікроструктури кераміки Yb³⁺:YAG; встановлено механізми, що обумовлюють відмінності в маршрутах спікання кераміки Nd³⁺:YAG і Yb³⁺:YAG. Вивчено вплив іонів неодиму на кінетику реакційного спікання кераміки Nd³⁺:YAG і встановлено механізми утворення дефектів інтерфейсу у багатошаровій кераміці YAG/Nd³⁺:YAG/YAG. Досліджено люмінесцентні властивості високолегованої прозорої кераміки Nd³⁺:YAG і Yb³⁺:YAG, встановлено умови концентраційного гасіння люмінесценції та вплив концентрації активатора на лазерні характеристики такої кераміки. Вивчено процеси переносу випромінювальної енергії при сенсibilізованій люмінесценції кераміки Yb³⁺,Er³⁺:YAG.

Найбільш важливі нові результати роботи:

1. Визначено, що відмінності в умовах консолідації кераміки Yb³⁺:YAG і Nd³⁺:YAG обумовлені як різною дифузійною рухливістю іонів неодиму та ітербію, так і частковим відновленням останніх до стану Yb²⁺ - формування відповідних комплексів з вакансіями кисню та збільшення іонного радіусу відновлених іонів обумовлює додаткове сповільнення дифузії катіонів в кераміці, що легована ітербієм.
2. Встановлено, що збільшення концентрації Er³⁺ в содопованій кераміці Yb³⁺(5 ат.%),Er³⁺(0.5-1.5 ат.):YAG призводить як до підвищення ефективності безвипромінювального переносу енергії збудження з донора (Yb³⁺) до акцептора (Er³⁺), яка сягає 72% за C_{Er}=1.5 ат.%, так і до інтенсифікації вторинного збудження метастабільного стану іонів ітербію (⁴I_{13/2}→⁴F_{9/2,11/2}), що призводить до зниження інтенсивності люмінесценції на довжині хвилі 1532 нм, пов'язаної з переходом ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}. Суперпозиція цих процесів має своїм наслідком немонотонну залежність інтенсивності сенсibilізованої люмінесценції ітербію в області 1532 нм від концентрації активатора.

3. Встановлено, що іони Nd^{3+} сповільнюють кінетику ущільнення на етапі фазових перетворень $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{YAlO}_3 \rightarrow \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ шляхом часткового заміщення ітрію у проміжній пероксидній фазі та утворення вторинної проміжної фази NdAlO_3 . За концентрації активатора >2 ат.% це призводить до виникнення короткочасного збільшення питомого об'єму системи під час спікання, а у випадку сумісного спікання комбінованої кераміки складу YAG/Nd:YAG – до стабілізації підвищеної концентрації структурних дефектів на межі розділу шарів такої кераміки.

4. Показано, що іони Nd^{3+} у концентрації до 4 ат.% та Yb^{3+} до 15 ат.% не мають тенденції до сегрегації на міжзерених границях у керамічній матриці YAG. Іони-активатори у такій кераміці в повному обсязі формують домішкові центри люмінесценції, які за своїми властивостями в цілому ідентичні до аналогічних центрів у монокристалічному YAG.

5. Визначено, гасіння люмінесценції, обумовлене формуванням парних центрів активатора у кераміці Nd^{3+} :YAG, суттєво знижує ефективність лазерної генерації за концентрації неодиму >2 ат.%. Показано, що вплив концентрації активатора на лазерні характеристики кераміки Yb^{3+} :YAG відсутнє аж до 15 ат.% Yb^{3+} .

4. Практичне значення отриманих результатів.

Специфікою дисертаційної роботи є її чітка практична спрямованість. Усі поставлені сформульовані фізичні проблеми, що відносяться до області фізики напівпровідників та діелектриків, витікають із потреб конкретної практичної задачі – розширення фізичних уявлень про закономірності консолідації та формування оптичних властивостей високолегованої прозорої кераміки RE:YAG лазерного призначення.

1. Розроблено метод аналізу залишкових пор, що дозволяє визначати об'ємну частку залишкової пористості у прозорій кераміці з наднизькою концентрацією пор (до 10^{-5} об.%).

2. За допомогою встановлених закономірностей оптимізовано умови консолідації та склад лазерної кераміки $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ і $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$, що дозволило досягти диференційну ефективність лазерної генерації $\eta_{\text{slope}}(1\div 2\% \text{Nd}^{3+}:\text{YAG})=68\%$ і $\eta_{\text{slope}}(5\div 15\% \text{Yb}^{3+}:\text{YAG})=48\%$.

5. Загальна характеристика змісту роботи.

Дисертаційна робота І.О. Ворони представлена рукописом на 143 сторінках друкарського тексту, що включає 54 ілюстрацій, 2 таблиці. Дисертація складається із вступу, 5 розділів основного тексту, висновків, бібліографічного списку з 103 джерел.

Взагалі дисертація викладена в логічній послідовності та написана грамотною мовою. Вона акуратно оформлена та чітко ілюстрована. Висновки по роботі знаходяться в повній відповідності з її текстом і задачами досліджень.

6. Повнота викладення матеріалів дисертації у друку та оцінка змісту автореферату.

Основні результати досліджень за темою дисертації опубліковані у 6 статтях фахових наукових видань, які індексуються наукометричними базами Scopus, 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 є стислим викладом основних наукових положень і досить повно відображує суть дисертації, яка є завершеною науковою роботою, що відповідає спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків.

7. Зауваження по дисертаційній роботі та автореферату.

1. В дисертації використовуються зразки кераміки $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ із концентрацією активатора до 15 ат.%. Однак, в частині дослідження структури міжзерених границь методом HR-ТЕМ представлені результати лише для кераміки з концентрацією активатора 5 ат.%. Чим автор може пояснити такий вибір, і чи очікується сегрегація ітербію на границях зерен за більшої концентрації?
2. У підрозділі 3.3.2 стверджується, що зміна параметру кристалічної решітки зі зміною концентрації активатора в кераміці $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ знаходить у повній відповідності до правила Вегарда. Як це погоджується з літературними даними у випадку апроксимації встановленої залежності на 100 ат.% Yb , тобто з даними про параметр кристалічної решітки ітербий-алюмінієвого гранату $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$?
3. У вступі до автореферату зазначено, що у структурі YAG наявні «три різні катіони». Які катіони, окрім ітрію та алюмінію, маються на увазі?
4. На с.8 автореферату у 13 рядку зазначається кераміка складу $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ в той час як, судячи зі змісту речення, мається на увазі $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$.

Однак наведені вище зауваження не мають принципового характеру та не знижують цінності отриманих у дисертації результатів, їх практичної доцільності, та не ставлять під сумнів достовірність та обґрунтованість основних положень, що виносяться на захист.

Висновок.

На підставі вищенаведеного вважаю, що представлена дисертація Ворони Ігоря Олеговича “Вплив іонів-активаторів на процеси консолідації, структуру та люмінесцентні властивості високолегованої лазерної кераміки $(\text{Y}_{1-x}\text{RE}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE}=\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$)”, є завершеною науковою працею, яка виконана на високому науковому рівні, і за актуальністю, науковою новизною та практичним значенням повністю відповідає п. 9,11,12,13 «Порядку

присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, щодо кандидатських дисертацій, а її автор Ворона Ігор Олегович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент, доктор фізико-математичних наук,
завідувач кафедри технічної кріофізики
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»

АС

Сіпатов О.Ю.

