

**Голові разової спеціалізованої вченої
ради Інституту монокристалів НАН
України, доктору технічних наук,
старшій науковій співробітниці
Інституту монокристалів НАН України
Безкровній Ользі Миколаївні**

ВІДГУК

Офіційного опонента, заступника завідувача відділу Технології вирощування
монокристалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України,
кандидата технічних наук, старшого дослідника

Герасимова Ярослава Віталійовича

на дисертацію Тимошенка Арсенія Дмитровича

**«Закономірності формування та структурно-фазовий стан
високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm³⁺»,**

подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту
монокристалів Національної академії наук України на здобуття наукового
ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство» з галузі
знань 13 «Механічна інженерія».

Актуальність обраної теми дисертації

Оптична кераміка є альтернативою монокристам та склу для люмінесцентних та, особливо, лазерних застосувань. Головною перевагою оптичної кераміки є рівномірний розподіл активатору, чого дуже складно досягти при отриманні монокристалів та скла. Також, синтез оптичної кераміки проходить за температур дещо нижчих за синтез монокристалів того ж складу. Застосування оптичної кераміки в якості елементів лазерних систем вимагають від неї особливої оптичної якості, що зазвичай важко досягти через складність процесу її формування. Однією з проблем сучасної лазерної техніки є те, що лазерні елементи на основі YAG: Nd досягли максимуму своєї ефективності, та тільки значне збільшення розмірів лазерних елементів може призвести до підвищення ефективності лазера, однак збільшення розмірів призведе до утворення паразитних коливань, що будуть знижувати ефективність лазерної системи. Для пригнічення паразитних коливань лазерів на основі YAG: Nd пропонується використання самарій активований ітрій алюмінієвий гранат. Процеси синтезу прозорої кераміки на основі YAG: Sm до кінця не вивчені. Тому актуальною задачею є визначення умов формування прозорої кераміки оптичної якості на основі ітрій алюмінієвого граната, активованого іонами тривалентного самарію. Під час вирішення задачі Тимошенко Арсеній Дмитрович не тільки визначив умови створення кераміки оптичної якості, а й визначив вплив високих концентрацій активатору, як на протікання процесів синтезу, так і на фізичні та оптичні характеристики кераміки. Також, дисертант розширив знання щодо домішок, що поліпшують процес консолідації кераміки, запропонувавши введення комплексної добавки у складі пари елементів, що поліпшила якість оптичного елемента. Отримані в ході роботи над дисертацією знання, сприятимуть подальшому розвитку технології створення оптичної кераміки.

Загальна характеристика роботи

Обсяг дисертаційної роботи становить 137 сторінок та складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 101 найменування, 3 додатків, 62 рисунків, 7 таблиць.

У **першому розділі** дисертаційної роботи наведено літературний огляд за темою дисертації. Надається загальна характеристика ітрій алюмінієвому гранату з зазначенням основних параметрів кристалічної структури та густини. Наводяться способи отримання кристалічного YAG з визначенням та детальною характеристикацією оптимального. Розглядаються оптичні властивості ітрій алюмінієвого гранату, активованого іонами самарію, та області практичного застосування цього матеріалу. Також представлена інформація щодо впливу домішок Mg^{2+} та Si^{4+} на формування, структуру та оптичні властивості оптичної кераміки на основі YAG.

У **другому розділі** представлені методи експериментальних досліджень, що було проведено під час виконання дисертаційної роботи. Серед них метод синтезу оптичної кераміки, та методи її характеристики, а саме – дослідження кристалічної структури, дослідження мікроструктури, дослідження фізико-механічних властивостей, дослідження оптичних та люмінесцентних властивостей отриманої кераміки.

У **третьому розділі** представлені дослідження впливу умов формування оптичної кераміки на її фізичні та оптичні властивості. Визначено оптимальні умови синтезу прозорої кераміки для отримання найліпших оптичних характеристик за рахунок максимального ущільнення та зниження кількості пор. Встановлено, що процес дифузійного зварювання прозорої кераміки YAG:Nd/YAG:Sm також призводить до покращення її якості, завдяки повторному відпалу при високій температурі, потрібній для протікання процесу зварювання.

Четвертий розділ присвячений умовам формування та властивостям високолегованій іонами самарію оптичної кераміки ітрій алюмінієвого гранату. Визначається вплив концентрації самарію на структуру матеріалу,

на утворення домішкових сполук, на механічні, оптичні та люмінесцентні властивості прозорої кераміки.

До п'ятого розділу увійшли дослідження, що спрямовані на оптимізацію процесів формування кераміки на основі ітрій алюмінієвого гранату оптичної якості за рахунок комплексного легування.

Значимість дослідження для науки і практики

Наукова новизна отриманих результатів не викликає сумнівів і базується на ґрунтовних та детальних дослідженнях умов формування, визначення закономірностей утворення фазового складу, структури та оптичних властивостей оптичної кераміки YAG:Sm:

- автором вперше оптимізовано технологічний маршрут отримання оптичної кераміки YAG:Sm³⁺ (5 ат.%), що виключає аномальний ріст зерен під час консолідації та забезпечує ефективне видалення залишкових пор по розвиненій системі міжзеренних меж з характерним розміром кристалітів близько 20 мкм.

- реалізовано умови отримання монофазної високолегованої кераміки YAG:Sm³⁺ із вмістом іонів самарію ≤ 9 ат.%. За вищих концентрацій відбувається частковий розпад пересиченого твердого розчину заміщення з утворенням самарій-вмісної домішкової фази по границях зерен кераміки. Це збільшує оптичні втрати через розсіювання світла на межах розділу матричної та вторинної фаз, що мають різні коефіцієнти оптичного заломлення.

- показано, що розширення ліній поглинання в діапазоні 1050-1100 нм (6H5/2 \rightarrow 6F9/2 переходи іонів Sm³⁺) зі збільшенням концентрації іонів Sm³⁺ з 3 до 15 ат.% відбувається за рахунок підвищення інтенсивності сателітів та зростання напівширини спектральних ліній. Монофазна кераміка YAG:Sm³⁺ (9 ат.%) демонструє коефіцієнт оптичного поглинання $D=4,5 \text{ см}^{-1}$ на довжині хвилі випромінювання YAG:Nd³⁺ лазера.

- показано, що сумісне легування оптичної кераміки YAG, YAG:Sm³⁺ (3 ат.%) неізовалентними домішками Si⁴⁺+Mg²⁺ у співвідношенні C_{Si}/C_{Mg}=1,6 активує процеси протидифузії, а також сприяє ефективному ущільненню за рахунок формування дефектів в катіонній підгратці, що контролюють дифузійні процеси в сполуках зі структурою гранату.

- визначено, що формування електрично нейтральних комплексів $Mg'_{Al(octa)} + Si_{Al(tetra)}$ у сусідніх вузлах кристалічної ґратки, які не вносять вклад в підвищення дифузійної рухливості за вакансійним механізмом, має наслідком деградацію оптичної прозорості через аномальне зростання залишкової пористості керамік YAG, YAG:Sm³⁺ (3 ат.%) із C_{Si}/C_{Mg}=1.

Практичне значення отриманих результатів

Дисертаційна робота насичена результатами, що мають велике практичне значення:

- визначені та оптимізовані фізико-технологічні параметри синтезу оптичної кераміки YAG: Sm. Це відкриває прямий шлях до створення технології виробництва зазначеного матеріалу.

- на основі отриманих знань одержано монофазну високолеговану кераміку YAG: Sm (9 ат. %) з рекордним значенням коефіцієнту оптичного поглинання на довжині хвилі 1064 нм, з відносною щільністю 99,99 %, що може сприяти створенню нових потужних лазерних систем.

- визначено, що додавання до YAG: Sm комплексної домішки Mg+Si дозволяє отримувати функціональні параметри на рівні монокристалічних аналогів, це відкриває величезні перспективи до використання оптичної кераміки в практичних застосунках.

Технологічні підходи до формування оптичної кераміки YAG: Sm високої якості, запропоновані в дисертаційній роботі, можуть бути з успіхом використані для консолідації оксидної кераміки іншого складу.

Практична значимість отриманих результатів також підтверджується актами використання результатів дисертаційної роботи.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації

- в розділі 2 дисертаційної роботи, де наводиться інформація щодо умов та методології експериментів, зазначається, що початкові компоненти для синтезу оптичної кераміки мають різну чистоту та розмір частинок. Чистота початкових компонентів різниться від 5 N до 2 N, а розмір частинок- від 100 нм до 5 мкм. Як впливає чистота та розмір частинок на процеси формування оптичної кераміки та її якість?
- в 2 розділі автор вказує, що суміш початкових оксидів стехіометричного складу диспергували в спирті. В якому саме спирті проходила диспергація?
- в розділі 3 автор згадує метод дифузійного зварювання, але цей метод не описаний в розділі 2.
- в розділі 4 автор стверджує, що домішка кальцію є наслідком термічної обробки кераміки в тиглях із оксиду алюмінію чистотою 99,7 %. В роботі не наводиться домішковий склад тиглів з оксиду алюмінію, тому це має бути тільки припущення, а не затвердження.
- в розділі 4 автор дає припущення, що утворення домішкових фаз пов'язано з недостатньою швидкістю охолодження кераміки після синтезу. Це припущення потребує пояснення.
- в розділі 5 автор наводить концентрації домішок та їх співвідношення. На чому базується вибір саме таких концентрацій та саме таких їх співвідношень?
- нажаль, в роботі не наводяться порівняльні спектри поглинання зразків YAG:Sm та YAG:Sm,Si,Mg для оцінки впливу домішок на оптичні властивості матеріалу. А з сцинтиляційного матеріалознавства відомо про значний вплив домішок лужноземельних металів на зазначені вище властивості.

Однак зазначені зауваження ніяк не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. Робота виконана на дуже високому рівні. Результати повністю відповідають меті та завданням. Актуальність та практичне значення дисертації не викликають ніякого сумніву. Дисертаційна

робота Тимошенка А.Д. відповідає вимогам для присудження ступеня доктора філософії.

Відсутність порушень академічної доброчесності

У дисертації та наукових публікаціях Тимошенка Арсенія Дмитровича відсутні порушення академічної доброчесності.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертація Тимошенка Арсенія Дмитровича «Закономірності формування та структурно-фазовий стан високолегованої оптичної кераміки $YAG:Sm^{3+}$ » повністю відповідає всім вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор, Тимошенко Арсеній Дмитрович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство в галузі знань 13 Механічна інженерія.

Опонент:



Ярослав ГЕРАСИМОВ

Підпис засвідчую

Учений секретар:



Юрій Дацько