

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Інституту монокристалів НАН України,
доктору технічних наук,
старшому науковому співробітнику
відділу нелінійно-оптичних кристалів
Інституту монокристалів НАН України
Безкровній Ользі Миколаївні

ВІДГУК

рецензента, кандидата технічних наук, наукового співробітника відділу
«Оптичних та лазерних кристалів», Інституту монокристалів НАН України

Кривоногова Сергія Івановича

на дисертацію Балабанова Антона Едуардовича

«Процеси синтезу та властивості ІЧ-прозорої кераміки в системі $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ »

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.

Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлена необхідністю розроблення нових прозорих матеріалів для ІЧ-оптики, які демонструють стабільність функціональних характеристик при експлуатації в екстремальних умовах, а також мають низьку випромінювальну здатність та високу термомеханічну стійкість. Найбільш поширеними є матеріали класу *Irtran* з переважно іонним типом зв'язку, що володіють широкими вікнами прозорості. Синтез деяких з них, наприклад оксиду магнію стикається з низкою труднощів серед яких висока температура плавлення, а також високі значення парціального тиску насичених парів. Тому в системі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ було запропоновано новітній ІЧ-прозорий матеріал – композитна нанокераміка 50:50 об.% $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$, що складається із двох фаз, та не утворює твердих розчинів.

Традиційні підходи до синтезу ІЧ-прозорих кераміки не є ефективними, тому що не забезпечують необхідні механічні властивості матеріалів через

зростання розміру зерен до 100 мкм. Тому для створення композитної нанокераміки використовуються неконсервативні методи консолідації, що пригнічують дифузійний масообмін, наприклад, іскрове спікання, гаряче ізостатичне пресування, та інші.

Таким чином розвиток фізико-технологічних основ синтезу цих матеріалів, визначення особливостей процесів консолідації багатокомпонентних оксидних нанопорошків системи Y_2O_3 – MgO , розробка принципів керування мікроструктурою та фізичними властивостями керамік, прозорої в середньому ІЧ діапазоні довжин хвиль, є вкрай актуальною науково-технічною задачею, яка визначила напрямки даної дисертаційної роботи

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів.

Загальний обсяг кваліфікаційної наукової праці, що подана на рецензію, складає 170 сторінок та складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел з 118 найменування, додатку та містить 79 рисунків та 4 таблиці.

У *першому розділі* дисертаційного дослідження наведено огляд літератури, що містить 52 посилання, і в якому описано сучасний стан синтезу кераміки на основі оксиду ітрію, а також закономірності формування структури та оптичних характеристик кераміки в залежності від структурно-морфологічних характеристик порошку. Спираючись на ці літературні дані обґрунтовано отримання ІЧ-прозорої кераміки в системі MgO - Y_2O_3 , та необхідність дослідження впливу структурно-морфологічних характеристик нанопорошків на оптичні властивості та функціональні характеристики кераміки.

У *другому розділі* представлено опис обладнання та експериментальних методик, за допомогою яких отримані порошки Y_2O_3 та MgO - Y_2O_3 та виготовленні зразки ІЧ-прозорої кераміки. Наведено відомості про методи дослідження вихідних порошків, мікроструктури, морфології, елементного складу отриманих керамік, а також описано методи характеристизації мікротвердості отриманих керамік та їх спектроскопічних властивостей.

В *третьому розділі* досліджено активність до спікання нанопорошків Y_2O_3 як функцію їх структурно-морфологічних характеристик, та виявлені закономірності формування твердих розчинів заміщення $Y_2O_3:La^{3+}$.

У *четвертому розділі* наведені результати дослідження особливостей мезоструктури порошкових компактів Y_2O_3 , вплив домішок, що сприяють спіканню та умови формування кераміки Y_2O_3 . Показано, що комплексна домішка $La^{3+}+Zr^{4+}$, яка сприяє спіканню, ефективно пригнічує рухливість границь зерен та одночасно активує дифузійний транспорт по розгалуженій

системі міжзеренних границь за рахунок формування дефектів в катіонній підґратці.

В *п'ятому розділі* досліджувалися фізико-хімічні умови формування аморфних прекурсорів та нанопорошків в системі MgO–Y₂O₃.

В *шостому розділі* досліджено вплив температури спікання на процеси дифузійного масопереносу та фізичні властивості нанокompозитної кераміки MgO–Y₂O₃, а також вплив домішки іонів Ho³⁺ як домішки що сприяє спіканню. Реалізовано умови синтезу нанокompозитів 50:50 об.% MgO–Y₂O₃ методом іскрового спікання нанопорошків, які дозволяють отримати оптичну прозорість кераміки у ІЧ-діапазоні довжин хвиль.

Висновки дисертаційної роботи повністю відповідають поставленій меті дослідження та змісту представлених результатів.

Ступінь обґрунтованості та достовірності результатів, що отримані здобувачем, не викликають сумнівів, оскільки базуються на великому обсязі проведених експериментальних досліджень, виконаних на сучасному рівні з використанням високотехнологічного обладнання. Відомості про особистий внесок дисертанта повною мірою наведені в дисертації.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 6 статей та 5 тез доповідей на наукових конференціях. За змістом опублікованих наукових праць можна зробити висновок щодо достатньої повноти викладення у них основних положень дисертації. Зміст анотації у повному обсязі відповідає основним положенням дисертації.

Значимість дослідження для науки і практики.

Наукова новизна отриманих результатів ґрунтується на комплексному вивченні технологічних умов отримання ІЧ-прозорої кераміки, наприклад таких як структурно-морфологічних характеристик нанопорошків, вплив домішок, режимів спікання тощо. Зокрема:

— Досліджуючи закономірності формування твердих розчинів заміщення Y₂O₃:La³⁺, виявлено, що повне розчинення гексагонального La₂O₃ в кубічному оксиді ітрію відбувається нижче 1500°C за участі проміжних фаз, збагачених лантаном. Також показано, що відпал компактів Y₂O₃ доцільно проводити за максимальної температури, при якій не відбувається спікання зі зближенням центрів частинок, а фактор росту розміру пор не перевищує ≈1.3. Компакти, що відпалені при T=800°C, демонструють оптимальну мезоструктуру та ефективність ущільнення. Підвищення температури відпалу до 900-1000°C супроводжується усадкою та знижує вільну енергію порошкової системи, що призводить до формування пористої кераміки.

— Встановлено що комплексна домішка $La^{3+}+Zr^{4+}$ ефективно пригнічує рухливість границь зерен кераміки Y_2O_3 та одночасно активує дифузійний транспорт по розгалуженій системі міжзеренних меж. Проведена оптимізація температурно-часового маршруту спікання, дозволила отримати кераміку з високою прозорістю в видимому та ІЧ-діапазонах (83% при 5 мкм).

— Реалізовано умови синтезу новітнього нанокompозиту 50:50 об.% $MgO-Y_2O_3$ методом іскрового спікання, що дозволило отримати оптичну прозорість кераміки у ІЧ-діапазоні довжин хвиль. Лінійне оптичне пропускання композиту $T \approx 68\%$ при $\lambda = 5$ мкм може бути реалізовано за умов формування однорідної двофазної структури, просторового обмеження рекристалізації компонентів та збереження розміру зерен на рівні 200-250 нм, за якого внесок розсіювання світла на міжфазних межах є мінімальним. Для збільшення коефіцієнту оптичного пропускання кераміки $MgO-Y_2O_3$ з 68 до 75% було використано легування іонами Ho^{3+} (3-12 ат.%), що призводить до активізації дифузійного масопереносу при отриманні кераміки $MgO-Y_2O_3$ через перерозподіл електронної щільності поблизу легуючих іонів.

Практичне значення отриманих результатів

Реалізований в дисертаційній роботі комплексний підхід до синтезу оксиду ітрію на всіх етапах маршруту отримання кераміки, як ІЧ-прозорого матеріалу, дозволяє використовувати його при розробці матеріалів для екстремальних умов експлуатації, в тому числі для спеціальних застосувань.

Оптимізовано технологічні режими формування композитних нанопорошків Y_2O_3-MgO методом гліцин-нітратного синтезу та наступного прожарювання аморфної фази-попередника. Також визначені режими отримання двофазних низькоагломерованих порошків із середнім розміром частинок близько 40 нм, які задовольняють умовам, отримання оптичної кераміки.

Для збільшення оптичної прозорості у практично-значущому у ІЧ-діапазоні довжин хвиль 3-5 мкм було визначено оптимальну концентрацію домішки іонів Ho^{3+} , яка сприяє спіканню композитної кераміки Y_2O_3-MgO , що підвищує оптичні характеристики на 7% у порівнянні із нелегованою.

Безумовно, отримані результати є практично корисними при отриманні прозорої ІЧ кераміки та в подальших наукових дослідженнях при виконанні конкурсної наукової тематики Інституту монокристалів НАН України.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації.

1. Введення ізовалентних іонів лантану в Y_2O_3 супроводжується формуванням точкових дефектів заміщення La_Y . Але оскільки іон La (0,103 нм) має значно більший радіус аніж іон Y (0,090 нм), тому при входженні в решітку, виникає деформація матриці. Таким чином для зменшення такої деформації повинен виникнути механізм релаксації напружень. Чи розглядався такий механізм?

2. Кераміка Y_2O_3 з високою концентрацією іонів La^{3+} має тенденцію до розтріскування. В роботі механізмом такої поведінки розглядається фазові перетворення з переходом гексагонального La_2O_3 в кубічний, що супроводжуються збільшенням питомого об'єму майже на 6%, а також наявність фаз $La(OH)_3$, $La_2O_2CO_3$, утворених при взаємодії La_2O_3 з H_2O і CO_2 з атмосферою через високу гігроскопічність оксиду лантану.

По-перше яка концентрація вважається високою? По-друге як було встановлено наявність цих фаз? А також не є окрім зазначеного механізму більш вагомим вплив релаксації залишкової термо-пружної деформації при високотемпературному відпалі та подальшому спіканні?

3. На рис.3.15 наведено STEM-зображення кераміки, але у підпису зазначено, що границя лежить не між зернами а осторонь.

4. На цьому ж зображенні спостерігаються періодичні смуги, які переходять з одного зерна на інше. Це є артефактом прибору при зйомці, чи відображенням смуг легкого ковзання які притаманні решітці.

5. Спостерігаючи утворення границь зерна робиться висновок, що зерно Y_2O_3 і MgO може складатися з 4-5 кристалічних блоків. Чи визначалась кристалографічна орієнтація (пріоритетна) самої кераміки, а також разорієнтація цих блоків?

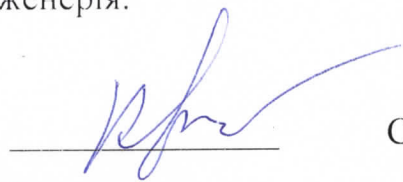
Відсутність порушень академічної доброчесності.

У дисертації та наукових публікаціях Балабанов Антон Едуардович відсутні порушення академічної доброчесності.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертація Балабанова Антона Едуардовича «Процеси синтезу та властивості ІЧ-прозорої кераміки в системі $MgO-Y_2O_3$ », повністю відповідає всім вимогам порядку присудження ступеня доктора філософії, а її автор, Балабанов Антон Едуардович, безумовно заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство в галузі знань 13 Механічна інженерія.

Рецензент:



Сергій КРИВОНОГОВ

(підпис)

Підпис засвідчую:

Учений секретар



(підпис) МП

Константин КУЛИК