

## ВІДГУК

Офіційного опонента – доктора технічних наук, старшого дослідника, провідного наукового співробітника відділу наноструктурних матеріалів імені Ю.В. Малюкіна Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної Академії Наук України Беспалової Ірини Ігорівни на кваліфікаційне дослідження *«Процеси синтезу та властивості ІЧ-прозорої кераміки в системі MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>»* Балабанова Антона Едуардовича, який здобуває науковий ступінь доктора філософії з галузі знань 13 «Механічна інженерія» за спеціальністю 132 «Матеріалознавство».

**Актуальність теми виконаної роботи.** Дисертаційна робота Балабанова Антона Едуардовича присвячена дослідженню особливостей отримання ІЧ-прозорої кераміки в системі MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та дослідженню впливу структурно-морфологічних параметрів синтезованих нанорозмірних порошоків на оптичні властивості та функціональні характеристики одержаної кераміки.

Актуальність обраної теми зумовлено наявним на сьогодні прогресом у інженерії композиційних матеріалів для сучасних галузей інфрачервоної оптики, й, як наслідок, досить активним використанням наноструктурованих матеріалів на основі оксидів рідкісноземельних елементів в пристроях, наприклад, у якості активних елементів твердотільних лазерів, прозорих люмінофорів, інспекційних вікон технологічних апаратів тощо. Отже на даний час спостерігається інтенсивний пошук та вдосконалення технологій створення матеріалів, які є прозорими у необхідному ІЧ діапазоні, мають низьку випромінювальну здатність та високу термомеханічну стійкість, що може забезпечити стабільність функціональних характеристик при експлуатації в екстремальних умовах. Стосовно актуальності дослідження функціональних параметрів композитної нанокераміки складу MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна відмітити, що за останні 5 років з'являється все більше публікацій, які присвячено процесам формування структури та дослідженню оптичних параметрів прозорих керамік аналогічного складу, й на сьогодні становить біля 100 статей у рік згідно тематичному аналізу у базі публікацій SCOPUS, що свідчить про стрімке зростання перспективності

дослідження та використання даного матеріалу як з наукової так й з технологічної точки зору.

Отже, визначення особливостей отримання ІЧ-прозорої кераміки в системі  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ , а також впливу структурно-морфологічних характеристик наноструктурованих порошків на оптичні властивості та функціональні характеристики кераміки є надзвичайно важливим завданням, яке дозволяє отримати масив даних, використання котрих дасть розуміння протікання процесів консолідації багатокомпонентних оксидних нанорозмірних системи  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , та будуть інформативним для розуміння принципів керування мікроструктурою та фізичними властивостями наноструктурованих матеріалів для одержання ІЧ-прозорих керамік.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась відповідно до затвердженої теми дисертаційної роботи, індивідуального плану аспіранта, а також науково-дослідній роботі 2018-2019 р.р. за темою «Фізико-технологічні основи створення керамічних наноконкомпозитів  $\text{MgO-RE}_2\text{O}_3$  (RE: Y, La, Lu) класу IRTRAN для середнього ІЧ-діапазону» (№ держреєстрації 0118U000327); проекту НФДУ «Новітні та традиційні ІЧ-прозорі кераміки складної архітектури для екстремальних умов експлуатації», конкурс «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (2020-2023 р.р. № держреєстрації 0123U102633); CERIC-ERIC European Consortium Program supported by the European Union (2019) “Structural and compositional homogeneity of transparent composite nanoceramics on micro- and nano-scale” Project No. 20192029.

Нові факти, отримані здобувачем та їх **наукова новизна** полягають в тому, що:

- Досліджено закономірності формування твердих розчинів заміщення  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{La}^{3+}$ . Показано, що повне розчинення гексагонального  $\text{La}_2\text{O}_3$  в кубічному  $\text{Y}_2\text{O}_3$  оксиді ітрію відбувається нижче  $1500^\circ\text{C}$  за участі проміжних фаз, збагачених лантаном. Фазові перетворення, що супроводжуються збільшенням

питомого об'єму, а також гігроскопічність оксиду лантану призводять до розтріскування кераміки  $Y_2O_3:La^{3+}$  при спіканні.

- Показано, що відпал компактів  $Y_2O_3$  доцільно проводити за максимальної температури, при якій не відбувається спікання зі зближенням центрів частинок, а фактор росту розміру пор не перевищує  $\approx 1,3$ . Компакти, відпалені при  $T=800^\circ C$ , демонструють оптимальну мезоструктуру та ефективність ущільнення. Підвищення температури відпалу до  $900-1000^\circ C$  супроводжується усадкою та знижує вільну енергію порошкової системи, що призводить до формування пористої кераміки.

- Показано, 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. В результаті оптимізації температурно-часового маршруту спікання, отримано кераміки з високою прозорістю в видимому та ІЧ-діапазонах (83% при 5 мкм).

- Реалізовано умови синтезу нанокompозитів 50:50 об.%  $MgO-Y_2O_3$  методом іскрового спікання, які дозволяють 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.

- Встановлено, що легування іонами  $Ho^{3+}$  активізує дифузійний масоперенос при отриманні монофазної кераміки  $MgO-Y_2O_3:Ho^{3+}$  (3-12 ат.%) через перерозподіл електронної щільності поблизу легуючих іонів. Це призводить до збільшення коефіцієнту оптичного пропускання кераміки  $MgO-Y_2O_3:Ho^{3+}$  (3 ат.%) з 68 до 75% у порівнянні з нелегованою.

**Обґрунтованість і достовірність** наукових положень, висновків і рекомендацій, зроблених у роботі базуються на всебічності проведених досліджень та аналізі великого масиву даних. Вони узгоджуються з відомими закономірностями і не викликають заперечень. Кожен розділ роботи закінчується

висновками, формулюванням наукових положень та практичних рекомендацій, які в достатній мірі обґрунтовані.

Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи проведено з необхідною повнотою на основі аналізу як експериментальних, так і теоретичних даних, які одержано з використанням сучасного обладнання й сучасних експериментальних методів та методик. Безумовно, сильною стороною роботи є спільне використання спектроскопічних методів, методів електронної мікроскопії та даних рентгенофазового аналізу для з'ясування взаємозв'язку між структурою та оптичними параметрами матеріалів, що досліджувались. Отримані результати мають чітку та наочну інтерпретацію, виконану з використанням сучасних уявлень у галузі матеріалознавства.

Одержані результати достатньою мірою обговорені на вітчизняних та міжнародних конференціях і висвітлені у провідних фахових наукових та міжнародних науковометричних виданнях, які входять до бази SCOPUS, а саме, *Ceramics International* (Q1), *Journal of Advanced Ceramics* (Q2), *Functional Materials* (Q3) (загальне цитування даних статей у більше ніж 100 роботах, згідно бази SCOPUS).

**Оцінка змісту дисертації, її завершеність.** Дисертаційна робота А.Е. Балабанова складається зі анотацій на українській та англійській мовах, вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку цитованих джерел із 118 найменувань та 1 додатку. Повний обсяг роботи складає 170 сторінки, містить рисунки й таблиці. Принципових зауважень до оформлення дисертації немає.

У **вступі** обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи, проаналізовано сучасний стан проблем, пов'язаних із темою дисертації, сформульовано мету і завдання роботи, представлено інформацію про об'єкти, предмети та методи досліджень, основні наукові та практичні результати, показана їх наукова новизна і практична цінність. Висвітлено особистий внесок здобувачки, відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних джерел, пов'язаних з темою дисертаційного дослідження. А саме, описано основні особливості методів отримання прозорих середовищ для сучасної інфрачервоної (ІЧ) оптики в системі MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та основних вихідних компонентів. Описано закономірності формування структури та оптичних характеристик кераміки в залежності від структурно морфологічних характеристик порошку, температурно-часових режимів та впливу домішок. Обґрунтовано необхідність визначення особливостей отримання ІЧ-прозорої кераміки в системі MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також впливу структурно-морфологічних характеристик нанорозмірних порошків на оптичні властивості та функціональні характеристики кераміки.

**Другий розділ** містить опис методик, експериментальних досліджень використаних у дисертаційній роботі для отримання порошків Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та виготовлення зразків ІЧ-прозорої кераміки за допомогою реакційного спікання у вакуумі та методом іскрового плазмового спікання. Наведено відомості про методи дослідження вихідних порошків, а також мікроструктури, морфології, елементного складу та оптичних характеристик отриманих керамік.

У **третьому розділі** досліджено активність до спікання нанорозмірних порошків Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Визначено, що комерційні порошки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> утворюють тривимірні агрегати складної ієрархії з розміром до 3-5 мікрон, які формуються з більш тонких первинних частинок розмірами біля 50 нм. Досліджено закономірності формування твердих розчинів заміщення Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:La<sup>3+</sup>. Показано, що повне розчинення La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гексагональна модифікація) в Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кубічна модифікація) відбувається за температур нижче 1500°C за участі проміжних фаз, збагачених лантаном. Фазові перетворення, що супроводжуються збільшенням питомого об'єму, а також гігроскопічність оксиду лантану призводять до розтріскування високолегованої кераміки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:La<sup>3+</sup> при спіканні.

У **четвертому розділі** досліджено особливості структури порошкових компактів Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вплив домішок та умови формування кераміки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано,

що попередній відпал компактів  $Y_2O_3$  доцільно проводити за максимальної температури. Зразки, які відпалено за температури у  $800^\circ C$ , характеризуються оптимальною структурою для застосування вакуумного спікання. Показано, що комплексна домішка  $La^{3+}+Zr^{4+}$ , ефективно пригнічує рухливість границь зерен та одночасно активує дифузійний транспорт по розгалуженій системі міжзеренних меж за рахунок формування дефектів в катіонній підґратці. Встановлено умови синтезу ІЧ-прозорої кераміки  $Y_2O_3$ , з високою прозорістю у видимому та ІЧ-діапазонах (83% при 5 мкм).

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню фізико-хімічних умов формування наноструктурованих порошків в системі  $MgO-Y_2O_3$ . Застосовуючи метод гліцин-нітратного синтезу було синтезовано композитні наноструктуровані порошки  $MgO-Y_2O_3$  у співвідношенні 1:1 за об'ємом. Встановлено, що нерівноважні умови синтезу прекурсорів сприяють утворенню продукту «коралоподібної» геометрії. Визначено термодинамічну стабільність та стійкість прекурсора до фрагментації під час кальцинації. Показано, що за температур вище  $800^\circ C$  волокна розпадаються на окремі ізольовані частинки квазісферичної морфології та є найбільш придатними для подальшого спікання у рамках керамічної технології.

**Шостий розділ** присвячено дослідженню впливу температури спікання на процеси дифузійного масопереносу та фізичні властивості кераміки  $MgO-Y_2O_3$  та впливу домішки іонів  $Ho^{3+}$  як домішки, що сприяє спіканню. Реалізовано умови синтезу нанокомпозитів  $MgO-Y_2O_3$  методом іскрового спікання наноструктурованих порошків, які дозволяють отримати оптичну прозорість кераміки у ІЧ-діапазоні довжин хвиль. Показано що лінійне оптичне пропускання композиту  $T \approx 68\%$  при  $\lambda = 5000$  нм може бути реалізовано за умов формування однорідної двофазної структури, просторового обмеження процесів рекристалізації компонентів та збереження розміру зерен на рівні 200-250 нм, за якого внесок розсіювання світла на міжфазних межах є мінімальним. Встановлено, що легування іонами  $Ho^{3+}$  активізує дифузійний масоперенос при отриманні кераміки  $MgO-Y_2O_3:Ho^{3+}$  (3-12 ат.%) через

перерозподіл електронної щільності поблизу легуючих іонів.

Це приводить до збільшення коефіцієнту оптичного пропускання кераміки  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$  (3 ат.%) з 68 до 75% у порівнянні з нелегованою керамікою  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ .

Оцінюючи оригінальні розділи дисертації, хочу відзначити, що експериментальна частина роботи добре спланована та систематизована.

**Дискусійні положення та побажання щодо вдосконалення змісту дисертації.** Зазначу, що дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні і свідчить про високу фахову та кваліфікаційну підготовку здобувача. Однак, при загальній позитивній оцінці роботи, можна висловити наступні зауваження:

1. На сторінках 71-72 вказано, що «...Наявність прозорості кераміки  $(\text{Y}_{0,86}\text{La}_{0,09}\text{Yb}_{0,05})_2\text{O}_3$  означає, що її відносна щільність перевищує 99,5 %. Мікрофотографії кераміки  $(\text{Y}_{0,9}\text{La}_{0,1})_2\text{Yb}^{3+}$  приведена на рис. 3.6. Після вакуумного спікання при фіксованій температурі  $1750^\circ\text{C}$  кераміки виходять на стадію формування закритої пористості ( $\rho \geq 95\%$ ). Можна бачити, що всі кераміки мають щільну тонку структуру, розмір зерен лежить в діапазоні від 10 до 30 мкм...». На мою думку, дане твердження потребує уточнення. А саме, яким чином було встановлено автором, що відносна щільність керамік становить 99,5%? Яким методом було виміряно або розраховано значення відносної щільності та закритої пористості у даних випадках? До того ж розмір зерен не може бути мірою відносної щільності кераміки? Також тут необхідно зазначити, чи йдеться про однаковий склад кераміки, а саме про вміст рідкісноземельних елементів:  $(\text{Y}_{0,86}\text{La}_{0,09}\text{Yb}_{0,05})_2\text{O}_3$  та  $(\text{Y}_{0,9}\text{La}_{0,1})_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ ? До того ж у виводах до розділу 3 склад кераміки зазначено, як  $(\text{Y}_{0,9}\text{La}_{0,1})_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ . Який вміст іонів Ітербію у даному складі?

2. У розділі 2.3 «Методи компактування і дослідження сумішей нанопорошків  $\text{Y}_2\text{O}_3$ » вказано, що «...суміші ущільнювали в сталевій прес-формі одноісним пресом під тиском 50 МПа з використанням олеїнової кислоти...». Чому саме така кислота була обрана, а не низькомолекулярні спирти, які досить

широко використовуються у методах компактування та мають значно нижчі температури розкладення?

3. На сторінці 92 вказано, що «Широкий пік ДТГ при 85°C пов'язаний із видаленням поглиненої води, тоді як пік з максимумом при 315°C відноситься до розкладу органічної домішки (олеїнової кислоти), а також вивільнення CO<sub>2</sub>, поглинутого з атмосфери. Варто зазначити, що зразок відновлює 2,1% втрати ваги протягом 24 годин після проведення вимірювань ТГА-ДТГ. Цей факт підтверджує незворотне видалення залишкових органічних речовин.» Що є джерелом органічних речовин у досліджуваних зразках (виключаючи олеїнову кислоту)?

4. На мою думку позначення кераміки складу (Y<sub>0.93</sub>Yb<sub>0.05</sub>La<sub>0.005</sub>Zr<sub>0.015</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> як Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup> (стор. 102) у розділі 4.3 є не досить вдалим, адже у роботі вище також зустрічаються аналогічні позначення дещо іншого складу кераміки (наприклад, стор. 64, розділ 3.1).

5. У тексті дисертації згадується «відношення Холла-Петча» (стр. 138) та «зміцнення Холла-Петча» (стр. 151). Вважаю, що тут необхідно пояснити різницю між даними термінами та навести мінімальне пояснення стосовно «моделі Холла-Петча», допущення якої використано у дисертаційній роботі.

6. Текст дисертаційної роботи має деяку кількість друкарських помилок (пропущені/зайві букви, символи, крапки тощо) та має не дуже зручне розташування рисунків у тексті, деякі рисунки є не досить чіткими. Також присутні розбіжності у введенні та використанні скорочень, наприклад, DLS та ДЛС тощо.

Однак відзначені недоліки не знижують актуальності, достовірності й оригінальності одержаних в дисертаційній роботі результатів, їхнього практичного значення, не ставлять під сумнів достовірність і обґрунтованість основних положень, які виносяться на захист.

**Відсутність порушення академічної доброчесності.** Кваліфікаційне дослідження є самостійною науковою працею авторки. Висновки, рекомендації та пропозиції, що характеризують наукову новизну кваліфікаційного дослідження, одержані автором особисто. При використанні праць інших вчених



для аргументації актуальних положень дослідження обов'язково вказано посилання на відповідні праці.

**Загальний висновок.** Кваліфікаційна наукова робота «Процеси синтезу та властивості ІЧ-прозорої кераміки в системі  $MgO-Y_2O_3$ » Балабанова Антона Едуардовича за актуальністю, науковою новизною, загальним переліком отриманих результатів, а також їх взаємозв'язком та повнотою їх викладу в публікаціях та апробацією цілком відповідає 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 №44 від 12 січня 2022 року №44 зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України №341 від 21 березня 2022 року, а також "Вимогам до оформлення дисертації", затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України №40 від 12 січня 2017 року, а автор кваліфікаційної наукової роботи заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 «Механічна інженерія» за спеціальністю 132 «Матеріалознавство».

**Офіційний опонент:**

Провідний науковий співробітник  
відділу наноструктурних матеріалів  
ім. Ю.В. Малюкіна  
Інституту сцинтиляційних матеріалів  
НАН України,  
д.т.н., ст.досл.



Ірина БЕСПАЛОВА

підпис Беспалової І.І. засвідчую:

Учений секретар  
Інституту сцинтиляційних матеріалів  
НАН України,  
к. т. н., ст.досл.



Юрій ДАЦЬКО