

Інститут монокристалів
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Тимошенко Арсеній Дмитрович

УДК [666.3-128:621.375.826]:546.66'62'21'65

ДИСЕРТАЦІЯ

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ВИСОКОЛЕГОВАНОЇ ОПТИЧНОЇ КЕРАМІКИ $YAG:Sm^{3+}$

Спеціальність – 132 Матеріалознавство

Галузь знань – 13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А.Д. Тимошенко
(Підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник
Явецький Роман Павлович,
професор, доктор технічних наук

Харків 2023

АНОТАЦІЯ

Тимошенко А.Д. Закономірності формування та структурно-фазовий стан високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm³⁺. – Кваліфікаційна робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство». – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2023.

Дисертацію присвячено дослідженню процесів формування, структурно-фазового стану, оптичних та люмінесцентних властивостей високолегованої кераміки YAG:Sm³⁺, отриманої консолідацією нанопорошків в умовах фазових перетворень. Визначено основні фізико-технологічні параметри синтезу високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm³⁺. Реалізовано умови отримання кераміки YAG:Sm³⁺ з використанням комплексної домішки MgO+SiO₂, що має функціональні параметри на рівні монокристалічних аналогів.

В першому розділі описано оптичні властивості іона Sm³⁺ в кераміці YAG та показано перспективність використання YAG:Sm³⁺ в якості поглинача вимушеної спонтанного випромінювання YAG:Nd³⁺ лазерів. Наведено данні щодо методів отримання та властивостей YAG:Sm³⁺. Розглянуто фізичні принципи отримання кераміки YAG методом твердофазного реакційного спікання. Описано закономірності формування структури та вплив домішок, що сприяють спіканню, на структуру та властивості оптичної кераміки ітрій-алюмінієвого гранату. На основі літературних даних обґрунтовано необхідність дослідження закономірностей формування, структурно-фазового стану та властивостей високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm³⁺.

В другому розділі описано експериментальні методики компактування порошків та виготовлення зразків оптичної кераміки шляхом реакційного спікання порошкових сумішей стехіометричного складу граната у вакуумі. Приведено опис методів дослідження мікроструктури, морфології та

елементного складу отриманої кераміки. Описано методи характеристики спектроскопічних властивостей та розрахунку оптичних втрат на основі вимірних коефіцієнтів пропускання.

В третьому розділі досліджено вплив умов консолідації на оптичні властивості та структурно-фазовий стан кераміки YAG:Sm^{3+} (5 ат.%). Наведено результати детального дослідження закономірностей формування мікроструктури та оптичних властивостей кераміки YAG:Sm^{3+} (5 ат.%), спеченої в інтервалі температур 1700–1800°C. Показано що, за температури консолідації 1700°C не завершується ущільнення кераміки не дивлячись на високу розгалуженість системи границь зерен. Встановлено, що бімодальний рост зерен в кераміці YAG:Sm^{3+} (5 ат.%), що фіксується за температури 1800°C, пов'язаний із одночасним співіснуванням двох або більше типів границь зерен із різною рухливістю, що може бути обумовлено сегрегацією частини іонів самарію по границях зерен. Визначено оптимальні умови консолідації ($T=1725^\circ\text{C}$, 10 годин), що забезпечують повне видалення пор та формування кераміки YAG:Sm^{3+} (5 ат.%) з оптичними втратами $0,08 \text{ см}^{-1}$ на довжині хвилі 808 нм, середнім розміром зерен $\approx 20 \text{ мкм}$ та коефіцієнтом оптичного поглинання $\alpha \approx 2,25 \text{ см}^{-1}$ на довжині хвилі 1064 нм.

В четвертому розділі проаналізовано вплив концентрації іонів Sm^{3+} на структурно-фазовий стан та оптичні властивості реакційно-спеченої прозорої кераміки YAG:Sm^{3+} (3-15 ат.%). Встановлено умови формування високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm^{3+} із вмістом іонів самарію ≤ 9 ат.%. В кераміці YAG:Sm^{3+} з концентрацією легування 11, 15 ат.% відбувається утворення домішкової фази по границях зерен внаслідок часткового розпаду пересиченого твердого розчину заміщення $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AG}$ на перовскіт $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AlO}_3$ та Al_2O_3 . Показано, що твердий розчин заміщення $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ формується у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій. Параметр решітки кераміки YAG:Sm^{3+} лінійно збільшується зі збільшенням концентрації активатора від 3 до 15 ат.% у відповідності до правила Vegarda.

Встановлено, що інтенсивність сателітів основних спектральних ліній, які відповідають найближчим NN парам іонів RE³⁺ у додекаедричній позиції, зростає зі збільшенням концентрації іонів Sm³⁺. Підвищення інтенсивності сателітів призводить до розширення спектральних ліній поглинання в діапазоні 1060-1070 нм. Коефіцієнт поглинання іонів Sm³⁺ при 1064 нм зростає зі збільшенням концентрації Sm³⁺ від 1,27 см⁻¹ для 3 ат. % до 7,91 см⁻¹ для 15 ат.%. Монофазна високолегована кераміка YAG:Sm³⁺ (9 ат.%) характеризується коефіцієнтом оптичного поглинання $\alpha_{1064\text{нм}}=4,5 \text{ см}^{-1}$ і оптичними втратами $\alpha_{808\text{нм}}=0,07 \text{ см}^{-1}$.

В п'ятому розділі досліджено взаємний вплив різних концентрацій іонів Si⁴⁺ та Mg²⁺ на особливості консолідації, формування мікроструктури та оптичні властивості кераміки YAG, YAG:Sm³⁺. Досліджено процеси ущільнення модельної системи YAG (Si⁴⁺,Mg²⁺), що забезпечує керування процесами твердотілого спікання за рахунок зміни концентрації дефектів як в аніонній, так і катіонній підгратці. Показано, що відношення концентрацій C_{Si}/C_{Mg} може бути використане як ефективний критерій процесів ущільнення кераміки YAG (Si⁴⁺,Mg²⁺). Формування електрично-нейтральних комплексів $Mg'_{Al(octa)}+Si_{Al(tetra)}$ у сусідніх вузлах кристалічної ґратки за рівної концентрації іонів Si⁴⁺, Mg²⁺ призводить до суттєвого зменшення коефіцієнту дифузії, гальмує процеси ущільнення та супроводжується захопленням пор в об'єм зерен. Визначено оптимальний склад комплексної домішки Si⁴⁺+Mg²⁺, що мінімізує концентрацію оптично-активних дефектів у структурі YAG, і одночасно підвищує протидифузю складових іонів під час консолідації. Показано, що використання комплексної домішки MgO+SiO₂ оптимізованого складу забезпечує зниження оптичних втрат кераміки YAG:Sm³⁺ у три рази у порівнянні із традиційною домішкою SiO₂ та дозволяє отримувати кераміку на рівні монокристалічних аналогів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. Оптимізовано технологічний маршрут отримання оптичної кераміки $YAG:Sm^{3+}$ (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.
2. Реалізовано умови отримання монофазної високолегованої кераміки $YAG:Sm^{3+}$ 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.
3. Показано, що розширення ліній поглинання в діапазоні 1050-1100 нм (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ переходи іонів Sm^{3+}) зі збільшенням концентрації іонів Sm^{3+} з 3 до 15 ат.% відбувається за рахунок підвищення інтенсивності сателітів та зростання напівширини спектральних ліній. Монофазна кераміка $YAG:Sm^{3+}$ (9 ат.%) демонструє коефіцієнт оптичного поглинання $\alpha=4,5 \text{ см}^{-1}$ на довжині хвилі випромінювання $YAG:Sm^{3+}$ лазера.
4. Показано, що сумісне легування оптичної кераміки YAG , $YAG:Sm^{3+}$ (3 ат.%) неізовалентними домішками $Si^{4+}+Mg^{2+}$ 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.
5. 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 , $YAG:Sm^{3+}$ (3 ат.%) із $C_{Si}/C_{Mg}=1$.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Оптимізовано базовий підхід та визначено основні фізико-технологічні параметри синтезу оптичної кераміки YAG:Sm^{3+} для поглиначів паразитного випромінювання неодимових лазерів методом реакційного спікання. Елементи розробки використовувалися при виконанні договірної тематики Інституту монокристалів, що підтверджено відповідними актами використання.
2. Одержано монофазну високолеговану оптичну кераміку YAG:Sm^{3+} (9 ат.%) із рекордним значенням коефіцієнту оптичного поглинання $\alpha \approx 4,5 \text{ см}^{-1}$ на довжині хвилі 1064 нм, відносною щільністю вище 99,9% та середнім розміром зерен близько 20 мкм.
3. Визначено кількісний вміст комплексної домішки $\text{Si}^{4+}+\text{Mg}^{2+}$, що сприяє спіканню (0,071 ат.% Si^{4+} , 0,044 ат.% Mg^{2+}), який забезпечує зниження оптичних втрат кераміки YAG:Sm^{3+} у три рази у порівнянні із такою, отриманою з традиційною домішкою Si^{4+} . Функціональні параметри синтезованої кераміки YAG:Sm^{3+} знаходяться на рівні монокристалічних аналогів.

Ключові слова: високолегована оптична кераміка; YAG:Sm^{3+} ; домішки, що сприяють спіканню; консолідація; рентгенівська дифракція; оптична спектроскопія; коефіцієнт поглинання.

SUMMARY

A. Tymoshenko. Regularities of formation and structural-phase state of highly-doped YAG:Sm³⁺ optical ceramics. – Qualification scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 132 "Materials Science." – Institute for Single Crystals of the National Academy of Science of Ukraine, Kharkiv, 2023.

The dissertation is dedicated to the investigation of the formation processes, structural-phase state, optical and luminescent properties of highly doped YAG:Sm³⁺ ceramics obtained through the consolidation of nano powder under the phase transformation conditions. The fundamental physical-technological parameters of the synthesis of optical highly doped YAG:Sm³⁺ ceramics were determined. The conditions for obtaining YAG:Sm³⁺ ceramics by using a complex dopant MgO+SiO₂ with functional parameters at the single crystal analog level were implemented.

In the first chapter, the optical properties of Sm³⁺ ions in YAG ceramics are described, the potential use of YAG:Sm³⁺ as a sensitizer for forced spontaneous emission in YAG:Nd³⁺ lasers is highlighted. The data on the obtaining methods and properties of YAG:Sm³⁺ are presented. The physical principles of obtaining YAG ceramics by the solid-phase reactive sintering method are discussed. The regularities of structure formation and the influence of sintering aids on the structure and properties of yttrium aluminum garnet optical ceramics are described. Basing on the literature review, the necessity of investigating the formation routes, structural-phase state, and properties of highly doped YAG:Sm³⁺ optical ceramics are substantiated.

In the second chapter, the experimental methodologies for powder compaction and fabrication of optical ceramic samples through reactive sintering of powder mixtures with a stoichiometric composition of the garnet are described. The methods for studying the microstructure, morphology, and elemental composition of the

obtained ceramics are presented. The techniques for characterizing spectroscopic properties and calculating optical losses based on measured transmittance coefficients are described.

In the third chapter, the influence of consolidation conditions on the optical properties and structural-phase state of YAG:Sm³⁺ (5 at.%) ceramics is studied. The results of a detailed study of the formation patterns of microstructure and optical properties of YAG:Sm³⁺ (5 at.%) ceramics sintered in the temperature range of 1700–1800°C are presented. It is shown that at the consolidation temperature of 1700°C, the densification of ceramics is not complete despite the highly-developed system of grain boundaries. It is established that the bimodal grain growth in YAG:Sm³⁺ (5 at.%) ceramics observed at the temperature of 1800°C is connected with the simultaneous coexistence of two or more grain boundaries types with different mobility, which may be attributed to the segregation of some samarium ions along the grain boundaries. Optimal consolidation conditions (T=1725°C, 10 hours) are determined, ensuring complete removal of pores and the formation of YAG:Sm³⁺ (5 at.%) ceramics with optical losses of 0.08 cm⁻¹ at the wavelength of 808 nm, an average grain size of ~20 μm, and the optical absorption coefficient $\alpha \approx 2.25$ cm⁻¹ at the wavelength of 1064 nm.

In the fourth chapter, the influence of Sm³⁺ ion concentration on the structural-phase state and optical properties of reactively sintered transparent YAG:Sm³⁺ ceramics (3-15 at.%) are analyzed. The formation conditions of highly doped optical ceramics YAG:Sm³⁺ with a samarium ion content ≤ 9 at.% are established. In YAG:Sm³⁺ ceramics with doping concentrations of 11 and 15 at.%, the secondary phase formation at grain boundaries occurs due to the partial decomposition of the supersaturated substitutional solid solution Y_{1-x}Sm_xAG into perovskite Y_{1-x}Sm_xAlO₃ and Al₂O₃. It is shown that the substitutional solid solution (Y_{1-x}Sm_x)₃Al₅O₁₂ is formed throughout the entire concentration range under investigation. The YAG:Sm³⁺ ceramics lattice parameter linearly increases along with the activator concentration increase from 3 to 15 at.% according to Vegard's rule.

The satellite intensity of the main spectral lines, corresponding to the NN pairs of RE^{3+} ions in the dodecahedral position, increases with the Sm^{3+} ions concentration. The satellite intensity enhancement leads to the broadening of absorption spectral lines in the range of 1060-1070 nm. The Sm^{3+} ions absorption coefficient at 1064 nm increases with the concentration of Sm^{3+} from 1.27 cm^{-1} for 3 at.% to 7.91 cm^{-1} for 15 at.%. Single-phase highly-doped $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ ceramics (9 at.%) are characterized by the optical absorption coefficient $\alpha_{1064\text{nm}}=4.5 \text{ cm}^{-1}$ and optical losses $\alpha_{808\text{nm}}=0.07 \text{ cm}^{-1}$.

In the fifth chapter, the mutual influence of Si^{4+} and Mg^{2+} ions different concentrations on the consolidation features, microstructure formation, and optical properties of YAG and $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ ceramics is studied. The consolidation processes in the YAG (Si^{4+} , Mg^{2+}) model system are investigated to control solid-state sintering processes by changing the concentration of defects in both the anionic and cationic sublattices. It is demonstrated that the concentration ratio $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}$ can be used as an effective criterion for the densification processes of YAG (Si^{4+} , Mg^{2+}) ceramics. The formation of electrically neutral complexes $\text{Mg}'_{\text{Al}(\text{octa})}+\text{Si}^{\cdot}_{\text{Al}(\text{tetra})}$ in adjacent positions of the crystal lattice with equal concentrations of Si^{4+} and Mg^{2+} ions leads to a significant reduction in the diffusion coefficient, hinders the densification processes, and is accompanied by the entrapment of pores within the grain volume. The optimal composition of the $\text{Si}^{4+}+\text{Mg}^{2+}$ complex dopant is determined, which minimizes the concentration of optically active defects in the YAG structure and simultaneously enhances the interdiffusion of constituent ions during consolidation. It is shown that the use of optimized the $\text{MgO}+\text{SiO}_2$ complex dopant concentration reduces the optical losses of $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ ceramics by three times compared to the traditional SiO_2 dopant, allowing the production of ceramics comparable to single-crystal counterparts.

The scientific novelty of the obtained results is as follows:

1. The technological route for obtaining optical YAG:Sm³⁺ ceramic (5 at.%) has been optimized, eliminating abnormal grain growth during consolidation and ensuring efficient removal of residual pores along the developed system of grain boundaries with a characteristic crystallite size of approximately 20 μm.
2. The conditions for obtaining a monophasic highly-doped YAG:Sm³⁺ ceramic with a samarium ion content ≤9 at.% have been implemented. At higher concentrations, there is a partial decomposition of the supersaturated substitutional solid solution with the formation of a samarium-containing secondary phase along the grain boundaries of the ceramics. This increases optical losses due to light scattering at the interfaces between the matrix and the secondary phase, which have different refractive indices.
3. It is shown that the broadening of absorption lines in the range of 1050-1100 nm (⁶H_{5/2}→⁶F_{9/2} transitions of Sm³⁺ ions) with an increase in the concentration of Sm³⁺ ions from 3 to 15 at.% occurs due to the enhanced satellite intensity and an increase in the linewidth of the spectral lines. Single-phase YAG:Sm³⁺ ceramic (9 at.%) demonstrates an optical absorption coefficient $\alpha=4.5 \text{ cm}^{-1}$ at the wavelength of YAG:Nd³⁺ laser emission.
4. It is demonstrated that simultaneous doping of optical ceramics YAG, YAG:Sm³⁺ (3 at.%) with non-isovalent impurities Si⁴⁺+Mg²⁺ in the ratio $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}=1.6$ activates interdiffusion processes and contributes to effective consolidation by forming defects in the cation sublattice that controls diffusion processes in compounds with a garnet structure.
5. It is determined that the formation of electrically neutral complexes $Mg'_{Al(octa)}+Si''_{Al(tetra)}$ in neighboring nodes of the crystal lattice, which do not contribute to the increase in diffusion mobility through the vacancy mechanism, results in the degradation of optical transparency due to abnormal growth of residual porosity in YAG ceramics, YAG:Sm³⁺ (3 at.%) with $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}=1$.

The practical significance of the obtained results is as follows:

1. The basic approach has been optimized, and the main physical-technological parameters for synthesizing YAG:Sm³⁺ optical ceramics for absorbers of parasitic radiation of neodymium lasers using the reactive sintering method have been determined. The elements of the development were used in the execution of the contractual topics of the Institute for Single Crystals NASU, as it is confirmed by relevant utilization reports.
2. A single-phase high-doped optical ceramic YAG:Sm³⁺ (9 at.%) has been obtained with a record coefficient of optical absorption $\alpha \approx 4.5 \text{ cm}^{-1}$ at the wavelength of 1064 nm, a relative density exceeding 99.9%, and the average grain size of about 20 μm .
3. The quantitative content of the complex sintering aids Si⁴⁺+Mg²⁺ (0.071 at.% Si⁴⁺, 0.044 at.% Mg²⁺), which provides a three-fold reduction in optical losses of YAG:Sm³⁺ ceramics compared to that obtained with a traditional admixture of Si⁴⁺, was determined. The functional parameters of the synthesized YAG:Sm³⁺ ceramics are at the level of monocrystalline analogues.

Keywords: highly-doped optical ceramics; YAG:Sm³⁺; sintering aids; consolidation; X-ray diffraction; optical spectroscopy; absorption coefficient.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати:

1. **A.D. Timoshenko**, A.G. Doroshenko, S.V. Parkhomenko, I.O. Vorona, O.S. Kryzhanovska, N.A. Safronova, O.O. Vovk, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, I. Matolínová, R.P. Yavetskiy, (INVITED) Effect of the sintering temperature on microstructure and optical properties of reactive sintered YAG:Sm³⁺ ceramics, *Opt. Mater.:* X 13 (2022) 100131 (Q2), <https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100131>.
2. I.O. Vorona, R.P. Yavetskiy, S.V. Parkhomenko, A.G. Doroshenko, O.S. Kryzhanovska, N.A. Safronova, **A.D. Timoshenko**, A.E. Balabanov, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, Effect of complex Si⁴⁺+Mg²⁺ additive on sintering and properties of undoped YAG ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 6104-6109 (Q1), <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.017>.
3. **A.D. Timoshenko**, O.O. Matvienko, A.G. Doroshenko, S.V. Parkhomenko, I.O. Vorona, O.S. Kryzhanovska, N.A. Safronova, O.O. Vovk, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, I. Matolínová, S. Hau, C. Gheorghe, R.P. Yavetskiy, Highly-doped YAG:Sm³⁺ transparent ceramics: Effect of Sm³⁺ ions concentration, *Ceram. Int.* (2023) (Q1), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.257>.

Наукові праці апробаційного характеру:

4. Microstructure and optical properties of Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ (3-15 at.%) transparent ceramics / **A. Tymoshenko**, V. Baumer, I. Vorona, A. Doroshenko, O. Kryzhanovska, S. Parkhomenko, I. Matolínová, D. Cherkashin, A. Tolmachev, R. Yavetskiy // Book of Abstracts VIIIth International Samsonov Conference “Materials Science of Refractory Compounds” (MSRC-2022), 2022. – May 24-27 – Kyiv, Ukraine – P. 10.
5. Мікроструктура та оптичні властивості прозорої кераміки Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ (3-9 ат.%) / **А.Д. Тимошенко**, В.Н. Баумер, І.О. Ворона, А.Г. Дорошенко, О.С. Крижановська, С.В. Пархоменко, А.В. Толмачев, Р.П. Явецький //

Матеріали III всеукраїнської конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології СММТ-2021», 2021. – 19-20 Жовтня – Київ, Україна – С. 40.

6. Вплив способу введення добавки MgO на мікроструктуру та оптичні властивості кераміки YAG:Cr⁴⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ / **А.Д. Тимошенко**, А.Г. Дорошенко, С.В. Пархоменко, А.В. Толмачов, Р.П. Явецький, // Abstracts Book of International Workshop for Young Scientists "Functional Materials for Technical and Biomedical Applications", 2020. – September 7-10. – Kharkiv, Ukraine – P. 42.
7. Effect of Mg²⁺+Si⁴⁺ complex additive on consolidation features, microstructure and optical properties of YAG, YAG:Sm³⁺ ceramics / **A. Tymoshenko**, I. Vorona, R. Yavetskiy, S. Parkhomenko, A. Doroshenko, O. Kryzhanovska, N. Safronova, O. Tolmachev // International Young Scientists Conference on Modern Problems of Materials Science: MSSE2023 Proceedings, MSSE2023, 2023. – 27-29 September – Lviv, Ukraine – P. 93-95.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
SUMMARY	7
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	12
ЗМІСТ.....	14
СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	25
1.1 Кристалічна структура та властивості прозорої кераміки YAG.....	25
1.2 Деякі області практичного застосування YAG:Sm ³⁺	28
1.3 Оптичні властивості іона Sm ³⁺ в кераміці YAG.....	31
1.4 Межа розчинності іонів Sm ³⁺ кристалічній структурі YAG.....	34
1.5 Методи отримання YAG:Sm ³⁺	36
1.6 Фізичні принципи отримання кераміки YAG методом твердофазного реакційного спікання.....	41
1.7 Закономірності формування структури кераміки YAG.....	44
1.7.1 Вплив добавок Mg ²⁺ та Si ⁴⁺ на структуру та властивості оптичної кераміки YAG.....	46
1.8 Висновки до розділу 1.....	50
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	52
2.1. Методи отримання кераміки YAG:Sm ³⁺	52
2.1.1 Метод приготування вихідних порошкових сумішей.....	52
2.1.2 Метод компактування сумішей нанопорошків.....	53
2.1.3 Метод консолідації прозорої кераміки YAG:Sm ³⁺	53
2.2. Методи характеристики оптичної кераміки.....	54
2.2.1 Метод дослідження параметрів кристалічної структури кераміки методом рентгенівської дифракції.....	54
2.2.2 Дослідження мікроструктури кераміки методами електронної мікроскопії	55
2.2.3 Метод дослідження фізико-механічних властивостей кераміки....	56

2.2.4	Метод дослідження оптичних та люмінесцентних властивостей кераміки.....	57
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ СПІКАННЯ ВИСОКОЛЕГОВАНОЇ ОПТИЧНОЇ КЕРАМІКИ YAG:Sm ³⁺		
59		
3.1	Вплив температури консолідації на формування мікроструктури кераміки YAG:Sm ³⁺	60
3.2	Структурно-фазовий стан високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm ³⁺	66
3.3	Залежність оптичних властивостей кераміки YAG:Sm ³⁺ від умов консолідації.....	68
3.4	Отримання комбінованої кераміки YAG:Sm ³⁺ /YAG:Nd ³⁺ /YAG:Sm ³⁺ методом дифузійного зварювання.....	72
3.5	Висновки до розділу 3.....	80
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІОНІВ САМАРІЮ НА МІКРОСТРУКТУРУ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ YAG:Sm ³⁺		
81		
4.1	Структурно-фазовий стан кераміки YAG:Sm ³⁺ (3-15 ат.%).....	81
4.2	Вплив концентрації іонів самарію на мікроструктуру оптичної кераміки YAG:Sm ³⁺	85
4.3	Фізико-механічні властивості високолегованої кераміки YAG:Sm ³⁺ (3-15 ат.%).....	92
4.4	Спектроскопічні властивості кераміки YAG:Sm ³⁺ (3-15 ат.%).....	93
4.4.1	Спектри поглинання високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm ³⁺ (3-15 ат.%).....	93
4.4.2	Люмінесцентні властивості високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm ³⁺ (3-15 ат.%).....	99
4.4.3	Лінійні оптичні втрати високолегованої кераміки YAG:Sm ³⁺ (3-15 ат.%).....	101
4.5	Висновки до розділу 4.....	104

РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОЇ ДОМІШКИ $\text{Si}^{4+}+\text{Mg}^{2+}$ НА ОСОБЛИВОСТІ КОНСОЛІДАЦІЇ, ФОРМУВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ YAG , $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$	106
5.1 Вплив комплексної домішки $\text{Si}^{4+},\text{Mg}^{2+}$ на оптичні властивості кераміки YAG	106
5.2 Вплив комплексної домішки на процеси спікання кераміки YAG	109
5.3 Розчинність іонів кремнію та магнію в кераміці $\text{YAG}:\text{Si}^{4+},\text{Mg}^{2+}$	114
5.4 Вплив комплексної домішки на процеси спікання кераміки $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$	116
5.5 Висновки до розділу 5.....	119
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	121
ПЕРЕЛІК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	123
Додаток А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.....	134
Додаток Б. Акт 1 використання результатів дисертаційної роботи в Інституті монокристалів НАН України.....	136
Додаток В. Акт 2 використання результатів дисертаційної роботи в Інституті монокристалів НАН України.....	137

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

SEM – скануюча електронна мікроскопія

ASE – посилене спонтанне випромінювання

EDS – енергодисперсійний аналіз

FESEM – скануюча польова електронна мікроскопія

FWHM – повна ширина на піввисоті

HRTEM – просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності

I – інтенсивність фотолюмінесценції

L – довжина зразку в напрямку поширення світла

R – відбиття Френеля

SmAP – самарій алюмінієвий перовскіт SmAlO_3

T – лінійний коефіцієнт оптичного пропускання

TEOS – тетраетилортосилікат

XRD, РФА – рентгенофазовий аналіз

YAG – ітрій-алюмінієвий гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

a – параметр решітки

α – оптичні втрати

σ – переріз поглинання

τ_{av} – середні значення часу життя люмінесценції

ВСТУП

Ефективність традиційних лазерних систем на основі YAG:Nd^{3+} при використанні селективної накачки напівпровідниковими діодами на сьогодні наближається до теоретичної межі. Вдосконалення матеріалів активних середовищ не видається можливим в досяжній перспективі. Підвищення потужності традиційних лазерних систем можливо лише шляхом збільшення поздовжнього розміру активного середовища та відповідними масштабуванням його накачки, що призводить до збільшення розмірів, споживаної потужності такого лазера, виникненню паразитних коливань і посиленого спонтанного випромінювання. Одним з найперспективніших методів вирішення цієї проблеми є використання активних середовищ з супресором. Прозора кераміка YAG:Sm^{3+} , з огляду на її оптичні властивості, вважається найкращим кандидатом для придушення паразитних коливань у потужних лазерах YAG:Nd^{3+} . Використання YAG:Sm^{3+} в якості супресора YAG:Nd^{3+} лазера забезпечує пригнічення паразитних коливань, посиленого спонтанного випромінювання та більш ефективного відведення тепла. Це дозволяє спростити і мініатюризувати принципову схему лазера без помітних втрат світла накачки завдяки спектральним властивостям іонів Sm^{3+} . Для забезпечення максимально ефективного поглинання необхідно досягти максимальної оптичної якості кераміки при високих концентраціях легування. На початок виконання роботи особливості синтезу оптичної кераміки YAG:Sm^{3+} методом твердофазного реакційного спікання майже не було описано в літературі, були відомі лише поодинокі роботи по отриманню кераміки YAG:Sm^{3+} . Повідомлялось про отримання кераміки YAG:Sm^{3+} (5 ат.%) за температури спікання 1700°C , що має оптичні втрати $3,6 \text{ см}^{-1}$ та $0,1 \text{ см}^{-1}$ на довжинах хвиль 1064 нм та 808 нм, відповідно. Особливості спікання високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm^{3+} визначено не було. Питання впливу концентрації іонів Sm^{3+} на еволюцію мікроструктури та оптичні

властивості кераміки $YAG:Sm^{3+}$ на сьогодні залишаються відкритими. Межа розчинності іонів самарію у кристалічній структурі YAG залишалась невизначеною. Вплив домішок що сприяють спіканню на особливості формування структурно-фазового стану та оптичні властивості кераміки $YAG:Sm^{3+}$ досліджено не було. Визначення закономірностей формування високолегованої оптичної кераміки $YAG:Sm^{3+}$ є важливою матеріалознавчою задачею, яка і визначила основні напрямки досліджень цієї дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась відповідно до затвердженої теми дисертаційної роботи, індивідуального плану аспіранта, а також: цільової наукової програми Відділення ФТПМ НАН України «Фундаментальні проблеми створення матеріалів з наперед заданими властивостями, методів їх з'єднання і обробки» за темою «Наукові основи технології отримання лазерних керамічних композитів для створення сучасних малогабаритних джерел випромінювання» (2017-2021 р.р. № держреєстрації 0112U000777); Конкурсу НФДУ «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» за темою «Новітні та традиційні ІЧ-прозорі кераміки складної архітектури для екстремальних умов експлуатації» (2020-2022 р.р. № держреєстрації 2020.02/0293); програми Підтримка пріоритетних для держави наукових досліджень і науково-технічних (експериментальних) розробок Відділення фізико-технічних проблем матеріалознавства НАН України за темою «Розробка нового покоління лазерної кераміки $YAG:Nd$ для потужних лазерних джерел спеціального призначення» (2020-2021 р.р. № держреєстрації 0116U008004с); проекту доступу до Центрально-європейської науково-дослідницької інфраструктури (CERIC) CERIC-ERIC Project No. 20202040 “Structural and compositional homogeneity of transparent ceramics $YAG:Sm$ on micro- and nano-scale”, 2020.

Мета роботи: Визначення закономірностей формування фазового складу, структури, оптичних властивостей високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm^{3+} , а також оптимізація фізико-технологічних умов її синтезу.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі вирішувалися такі **основні задачі:**

1. Визначення особливостей спікання високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm^{3+} в умовах фазових перетворень.
2. Встановлення впливу концентрації іонів самарію на структурно-фазовий стан, спектроскопічні властивості кераміки YAG:Sm^{3+} .
3. Визначення умов отримання монофазної високолегованої кераміки YAG:Sm^{3+} .
4. Встановлення впливу комплексної домішки $\text{Mg}^{2+}+\text{Si}^{4+}$ на особливості консолідації, формування мікроструктури та оптичні властивості кераміки YAG та YAG:Sm^{3+} .

Об'єкт дослідження – процеси формування, формування мікроструктури та властивості високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm^{3+} , отриманої консолідацією в умовах фазових перетворень.

Предмет дослідження – структурно-фазовий стан, морфологія, оптичні та люмінесцентні властивості високолегованої кераміки YAG:Sm^{3+} .

Методи дослідження. Порошкові суміші отримували методом високоенергетичного помелу вихідних оксидів. Компакти формували методом одновісного та холодного ізостатичного пресування. Консолідація компактів у високощільну прозору кераміку здійснювали методом реакційного спікання у вакуумі. Фазовий склад кераміки YAG:Sm^{3+} досліджували методом рентгенфазового аналізу. Мікроструктуру отриманої кераміки досліджували методом оптичної мікроскопії. Морфологію та елементний склад зразків кераміки досліджували методами автоемісійної скануючої електронної мікроскопії (FESEM) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX). Люмінесцентні та оптичні властивості визначали методом оптичної та люмінесцентної спектроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів.

В дисертаційній роботі отримані такі нові наукові результати:

1. Оптимізовано технологічний маршрут отримання оптичної кераміки $YAG:Sm^{3+}$ (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.

2. Реалізовано умови отримання монофазної високолегованої кераміки $YAG:Sm^{3+}$ 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.

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

4. Показано, що сумісне легування оптичної кераміки YAG , $YAG:Sm^{3+}$ (3 ат.%) неізовалентними домішками $Si^{4+}+Mg^{2+}$ 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.

5. 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 , $YAG:Sm^{3+}$ (3 ат.%) із $C_{Si}/C_{Mg}=1$.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Оптимізовано базовий підхід та визначено основні фізико-технологічні параметри синтезу оптичної кераміки $YAG:Sm^{3+}$ для поглиначів паразитного випромінювання неодимових лазерів методом реакційного спікання. Елементи розробки використовувалися при виконанні договірної тематики Інституту монокристалів, що підтверджено відповідними актами використання.

2. Одержано монофазну високолеговану оптичну кераміку $YAG:Sm^{3+}$ (9 ат.%) із рекордним значенням коефіцієнту оптичного поглинання $\alpha \approx 4,5 \text{ см}^{-1}$ на довжині хвилі 1064 нм, відносною щільністю вище 99,99% та середнім розміром зерен близько 20 мкм.

3. Визначено кількісний вміст комплексної домішки $Si^{4+}+Mg^{2+}$, що сприяє спіканню (0,071 ат.% Si^{4+} , 0,044 ат.% Mg^{2+}), який забезпечує зниження оптичних втрат кераміки $YAG:Sm^{3+}$ у три рази у порівнянні із такою, отриманою з традиційною домішкою Si^{4+} . Функціональні параметри синтезованої кераміки $YAG:Sm^{3+}$ знаходяться на рівні монокристалічних аналогів.

Особистий внесок здобувача полягає в участі в постановці мети досліджень та обговоренні отриманих результатів, оптимізації умов синтезу кераміки $YAG:Sm^{3+}$; вивченні структури, фазового складу та оптичних властивостей отриманої кераміки; встановленні впливу температури спікання та концентрації іонів самарію на структурно-фазовий стан та оптичні властивості кераміки $YAG:Sm^{3+}$ та визначенні умов отримання монофазної високолегованої кераміки $YAG:Sm^{3+}$. Одержання експериментальних зразків проводилось з допомогою к.т.н. А.Г. Дорошенка, к.т.н. С.В. Пархоменка і к.т.н. І.О. Ворони. Дослідження мікроструктури кераміки методом EDX та FESEM здійснювались з допомогою І. Matolínova, визначення фазового складу методом РФА – к.х.н. В.М. Баумером. Люмінесцентні властивості визначені спільно з Dr. S. Nau, Dr. C. Gheorghe. Здобувачем разом з науковим

керівником і співавторами проводився аналіз та інтерпретація отриманих результатів.

Апробація роботи. Основні результати досліджень були представлені на International Workshop for Young Scientists “Functional Materials for Technical and Biomedical Applications”, 2020. – September 7-10. – Kharkiv, Ukraine; Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології СММТ-2021, 2021. – 19-20 жовтня, м. Київ; VIIIth International Samsonov Conference “Materials Science of Refractory Compounds” 2022. – May 24-27. – Kyiv, Ukraine; Modern Problems of Materials Science, MSSE2023, 2023. – 27-29 September – Lviv, Ukraine, та опубліковані в збірниках тез доповідей вищезазначених конференцій.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 7 робіт у тому числі 3 статті у фахових наукових виданнях та 4 тез доповідей наукових конференцій.

Список публікацій здобувача:

1. **A.D. Timoshenko**, A.G. Doroshenko, S.V. Parkhomenko, I.O. Vorona, O.S. Kryzhanovska, N.A. Safronova, O.O. Vovk, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, I. Matolínová, R.P. Yavetskiy, (INVITED) Effect of the sintering temperature on microstructure and optical properties of reactive sintered YAG:Sm³⁺ ceramics, Opt. Mater.: X 13 (2022) 100131 (Q2), <https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100131>.
2. I.O. Vorona, R.P. Yavetskiy, S.V. Parkhomenko, A.G. Doroshenko, O.S. Kryzhanovska, N.A. Safronova, **A.D. Timoshenko**, A.E. Balabanov, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, Effect of complex Si⁴⁺+Mg²⁺ additive on sintering and properties of undoped YAG ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 6104-6109 (Q1), <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.017>.
3. **A.D. Timoshenko**, O.O. Matvienko, A.G. Doroshenko, S.V. Parkhomenko, I.O. Vorona, O.S. Kryzhanovska, N.A. Safronova, O.O. Vovk, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, I. Matolínová, S. Hau, C. Gheorghe, R.P. Yavetskiy, Highly-doped YAG:Sm³⁺ transparent ceramics: Effect of Sm³⁺ ions concentration, Ceram. Int. (2023) (Q1), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.257>.

4. Microstructure and optical properties of $Y_3Al_5O_{12}:Sm^{3+}$ (3-15 at.%) transparent ceramics / **A. Tymoshenko**, V. Baumer, I. Vorona, A. Doroshenko, O. Kryzhanovska, S. Parkhomenko, I. Matolínová, D. Cherkashin, A. Tolmachev, R. Yavetskiy // Book of Abstracts VIIIth International Samsonov Conference “Materials Science of Refractory Compounds” (MSRC-2022), 2022. – May 24-27 – Kyiv, Ukraine – P. 10.
5. Мікроструктура та оптичні властивості прозорої кераміки $Y_3Al_5O_{12}:Sm^{3+}$ (3-9 ат.%) / **А.Д. Тимошенко**, В.Н. Баумер, І.О. Ворона, А.Г. Дорошенко, О.С. Крижановська, С.В. Пархоменко, А.В. Толмачев, Р.П. Явецький // Матеріали III всеукраїнської конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології СММТ-2021», 2021. – 19-20 Жовтня – Київ, Україна – С. 40.
6. Вплив способу введення добавки MgO на мікроструктуру та оптичні властивості кераміки $YAG:Cr^{4+},Ca^{2+},Mg^{2+}$ / **А.Д. Тимошенко**, А.Г. Дорошенко, С.В. Пархоменко, А.В. Толмачов, Р.П. Явецький, // Abstracts Book of International Workshop for Young Scientists "Functional Materials for Technical and Biomedical Applications", 2020. – September 7-10. – Kharkiv, Ukraine – P. 42.
7. Effect of $Mg^{2+}+Si^{4+}$ complex additive on consolidation features, microstructure and optical properties of YAG, $YAG:Sm^{3+}$ ceramics / **A. Tymoshenko**, I. Vorona, R. Yavetskiy, S. Parkhomenko, A. Doroshenko, O. Kryzhanovska, N. Safronova, O. Tolmachev // International Young Scientists Conference on Modern Problems of Materials Science: MSSE2023 Proceedings, MSSE2023, 2023. – 27-29 September – Lviv, Ukraine – P. 93-95.

Структура та обсяг роботи.

Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку літературних джерел та 3 додатків. Загальний об'єм роботи складає 133 сторінки, містить 62 рис., 7 табл., 101 посилання на літературні джерела та 3 додатки.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Кристалічна структура та властивості прозорої кераміки YAG

Відкриття нового класу лазерних кристалів зі структурою гранату дало поштовх у розробці та вдосконаленні лазерних матеріалів. Елементарна комірка сполук структурного типу граната (просторова група $Ia3d$) містить вісім формульних одиниць (всього 160 атомів) [1]. Загальну формулу гранатів можна представити як $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$. Тривалентні іони A , такі як Y^{3+} , Lu^{3+} , займають додекаедричні позиції (D_2). Атоми B (Ga^{3+}, Al^{3+}) знаходяться в октаедричних положеннях (C_{3i}), атоми C – тетраедричні положення (S_4). Унікальний потенціал гранатів для легування функціональними іонами визначається великим розміром елементарної комірки та наявністю трьох різних катіонних позицій. Більшість елементів з групи лантановидів можуть частково заміщувати позиції A без необхідності здійснення зарядової компенсації. Гранати є одними з найкращих матеріалів для сучасних активних лазерних середовищ завдяки ізотропності фізичних властивостей, кубічній симетрії решітки та великій ізоморфній ємності для легування рідкісноземельними іонами. Наявність широкої забороненої зони в межах 5-6 еВ забезпечує прозорість в оптичному діапазоні починаючи з 200-250 нм [2].

Найбільш яскравим представником класу гранатів є алюмоітрієвий гранат YAG, структуру якого приведено на рисунку 1.1. Параметр решітки YAG складає $a=12,00911 \text{ \AA}$, густина $\rho=4,55 \text{ г/см}^3$, об'єм елементарної комірки $V=1731,93851 \text{ \AA}^3$, [3]. На сьогодні ітрієво-алюмінієвий гранат є одним з найбільш широко використовуваних матеріалів для виготовлення лазерних середовищ.

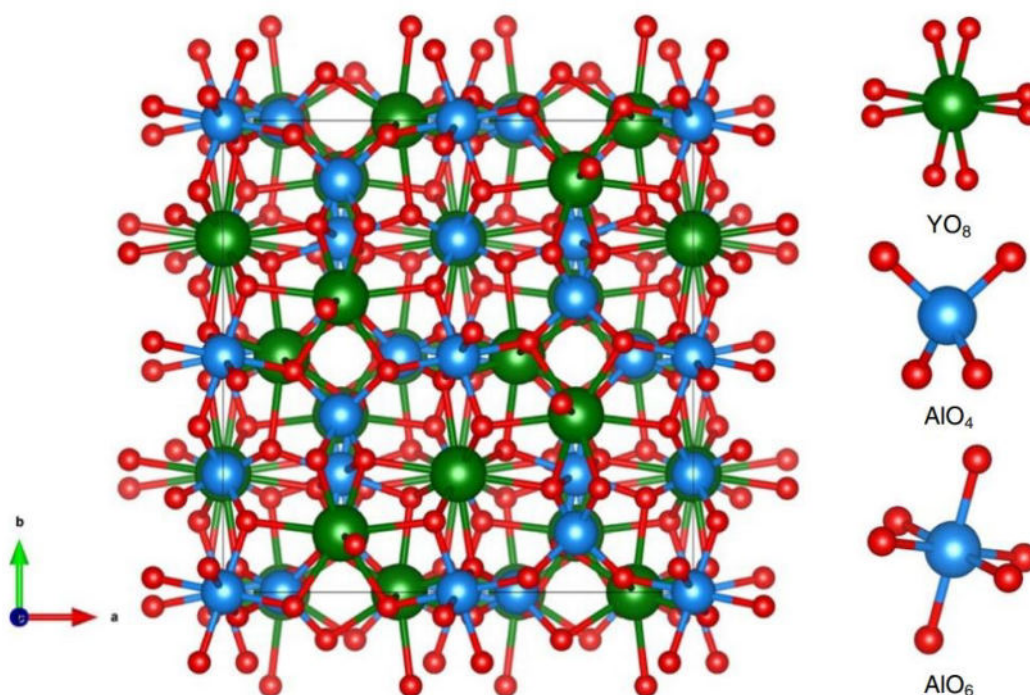


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура YAG [4]

Монокристали YAG оптичної якості можуть бути отримані методами вирощування з розплаву або за допомогою методів кристалізації з розчину в розплаві. Найбільш розповсюдженим методом отримання монокристалів YAG є метод Чохральського, вирощування проводиться з іридієвих тиглів у печах індукційного типу за температур вище 1950°C [5]. Але технічні труднощі та високі енергетичні витрати обмежують прогрес отримання кристалів гранату для лазерних застосувань. Наприклад, вирощування великих монокристалів YAG:Nd³⁺ відбувається при температурах близько 2000°C та займає 30–40 днів. Максимальний діаметр вирощуваних монокристалів YAG:Nd³⁺ складає до 10 см, довжина до 25 см, а концентрація іонів неодиму збільшується к кінцю кристалу приблизно на 30%. При цьому <25% вирощеного монокристалу можна використовувати для виготовлення лазерного середовища, що суттєво обмежує розміри готового виробу [5]. Крім того, розчинність іонів Nd³⁺ в монокристалах YAG обмежена концентрацією приблизно 1 ат.%. Таким чином, ефективне поглинання збуджуючого світла обмежене, і важко створити лазер компактного розміру, що має високу ефективність [6]. Нерівномірне

легування (зональність кристалічних буль та ін.) призводить до неоднорідності оптичних характеристик, тим більших, чим більші розміри оптичних елементів. Незважаючи на чудові характеристики монокристалів YAG для їх застосування як активних лазерних середовищ, необхідно вирішити безліч технічних завдань для отримання матеріалу, придатного для виготовлення компактних лазерів високої потужності.

Використання керамічних технологій отримання полікристалічних прозорих керамік дозволяє вирішити більшість обмежень, притаманних монокристалам. Оптична кераміка складається з щільно упакованих кристалічних зерен, що мають довільну орієнтацію, та характеризується вкрай низькою концентрацією залишкових пор, що визначає її прозорість (рис. 1.2). Існують наступні типові дефекти прозорої кераміки: границі зерен, залишкова пористість, межі зерен, що містять домішкові фази, подвійне променезаломлення, включення та розсіювання світла поверхнею [7]. В [8, 9] було показано, що для кераміки щільністю $<99,9\%$ подвійне променезаломлення та розсіювання світла на межах зерен є незначними порівняно з розсіюванням на порах. Використовуючи YAG:Nd³⁺ як модельну систему Ikesue et al. [10] використовуючи YAG:Nd³⁺ як модельну систему показали, що для забезпечення оптичного пропускання на рівні монокристалів відповідного складу щільність прозорої кераміки повинна становити не менше 99,985%.

В [11, 12] здійснено аналіз оптичних втрат світла внаслідок розсіювання та визначено лазерні характеристики монокристалів і кераміки з різною концентрацією пор. Було встановлено, що для досягнення такої ж ефективності лазерної генерації, як у монокристалах, пористість кераміки не повинна перевищувати 10^{-4} об.%. Традиційні керамічні технології дозволяють здійснювати синтез матеріалу за температур, що на 200-400°C нижчі, ніж температура плавлення сполуки. Вони відрізняються високою технологічною ефективністю і характеризуються високим рівнем відтворюваності. Керамічні

матеріали зазвичай мають значно більші розміри, ніж монокристали відповідного складу. Крім того, кераміка може бути синтезована у формі, що наближена до готового виробу та може бути виготовлена у вигляді композитних структур або структур з регульованим розподілом легуючої домішки [13, 14].

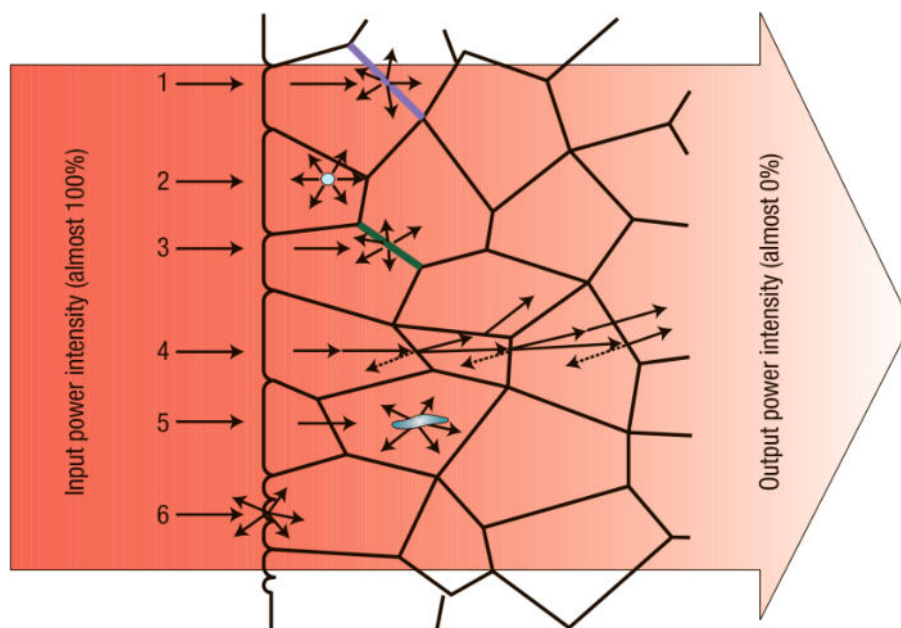


Рисунок 1.2 – Мікроструктура та центри розсіювання світла в прозорій кераміці: границі зерен (1), залишкові пори (2), домішкові фази (3), д подвійне променезаломлення (4), включення (5) та розсіювання на дефектах поверхні (6) [7]

1.2 Деякі області практичного застосування YAG:Sm³⁺

З моменту перших досліджень кераміки на основі ітрій-алюмінієвого гранату, допованого іонами рідкоземельних елементів (YAG:RE³⁺), було досягнуто значного прогресу з точки зору покращення оптичної прозорості [15, 16, 17], термічної стійкості [18, 19], механічної міцності [20] тощо. Кераміка YAG:RE³⁺ є перспективною для використання у якості активного середовища компактних високоефективних твердотілих лазерів з високою потужністю та квантовою ефективністю завдяки поєднанню високого

перетину випромінювання з довгим часом життя спонтанного випромінювання, низьких оптичних втрат на довжинах хвиль лазерних іонів (Nd^{3+} , Yb^{3+} , тощо), малого теплового викривлення лазерного пучку, низької вартості виготовлення тощо [20, 21, 22, 23, 24, 25]. Лазерні середовища YAG:Nd^{3+} з діодною накачкою, що працюють в режимі модуляції добротності, знаходять застосування в медицині, наукових дослідженнях, обороні. Не дивлячись на значні успіхи, на шляху практичної реалізації таких керамічних матеріалів все ще існує ряд перешкод. Підвищення потужності лазерів при використанні традиційних активних середовищ можливо лише шляхом збільшення поздовжнього розміру активного середовища лазера та відповідним масштабуванням його накачки, що має наслідком збільшення розмірів та споживаної потужності такого лазера в цілому. Ефективність оптичного перетворення таких лазерів обмежена квантовим дефектом, паразитними коливаннями й посиленням спонтанним випромінюванням [26, 27, 28]. Хоча вплив паразитних осциляцій може бути зменшений шляхом зниження концентрації RE^{3+} у кераміці, формування композитної лазерної кераміки з зовнішніми шарами, що здатні поглинати паразитне випромінювання, є більш ефективним способом придушення паразитних коливань і посиленого спонтанного випромінювання [25, 28, 29, 30, 31].

У таких середовищах, що складаються з активного елемента, оточеного допоміжними сполучними шарами, оболонка може використовуватися у якості оптичного хвилеводу для накачування активного середовища. Таким чином, матеріал оболонки повинен бути прозорим на довжині хвилі накачування 808 нм і одночасно мати відповідне поглинання на 1064 нм, щоб пригнічувати паразитне випромінювання іонів Nd^{3+} [26, 27, 28]. Також, використання композиційних елементів дозволяє на порядок знизити термічне напруження та запобігти наведеному подвійному променезаломленню, а також істотно поліпшити вихідні характеристики лазерного пучка. Механічна міцність, ефективне придушення паразитних коливань, прозорість на довжині

хвилі накачування, а також можливість бездефектного склеювання – основні критерії, що висуваються до матеріалу зовнішньої оболонки.

Нещодавно було запропоновано нову структуру підсилюючого середовища, що забезпечує високу енергію лазерних імпульсів в режимі модуляції добротності [26]. Композитний елемент довжиною 70 мм було виготовлено з кристалів YAG:Nd^{3+} (0,1 ат.%), YAG:Sm^{3+} (3 ат.%) і нелегованого YAG за допомогою дифузійного зварювання (рис. 1.3). Він був розроблений для підвищення ефективності перетворення за рахунок придушення паразитного випромінювання та посилення спонтанного випромінювання за допомогою шару YAG:Sm^{3+} , який оточує активне середовище.

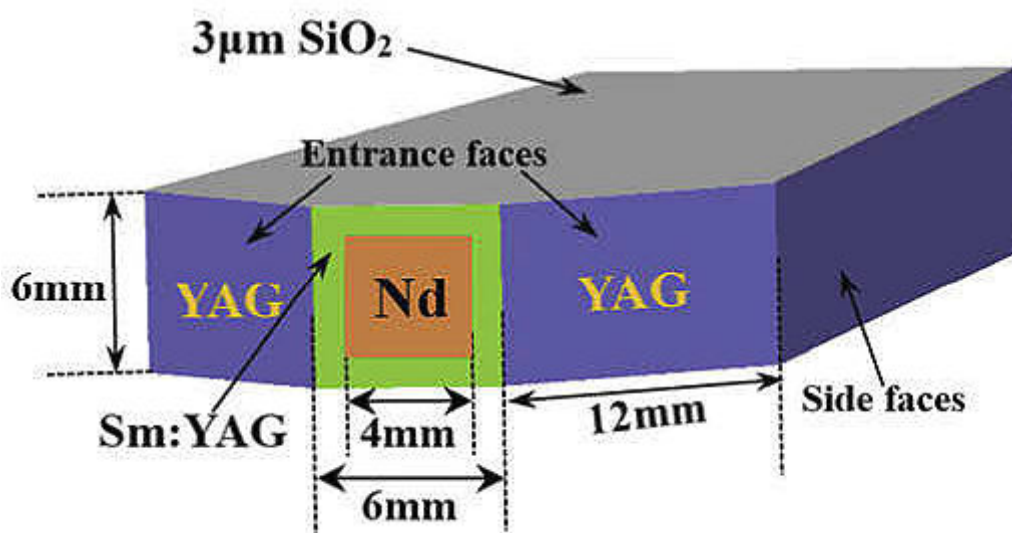


Рисунок 1.3. – Структура композитного активного лазерного середовища $\text{YAG:Sm}^{3+}/\text{YAG:Nd}^{3+}/\text{YAG:Sm}^{3+}$ [26]

Було отримано вихідні імпульси генерації з енергією 104 мДж (частота повторення імпульсів 5 Гц) та тривалістю імпульсу 26 нс. Ефективність оптико-оптичного перетворення та динамічно-статичне співвідношення становили 30,5% і 91,2% відповідно, що значно вище середнього рівня [32, 33, 34, 35]. Гібридна конструкція накачування, що базується на схемі з

накачуванням під кутом, ефективно збільшує поглинання накачування та одночасно пригнічує посилення спонтанного випромінювання та паразитного випромінювання. Однак шар YAG:Sm³⁺ (3 ат.%) товщиною 1 мм занадто тонкий, щоб повністю поглинути посилене спонтанне випромінювання, що може обмежувати вихідну енергію генеровації [26]. Для повного поглинання паразитного випромінювання необхідно або збільшувати товщину поглинаючого шару, або збільшувати концентрацію іонів Sm³⁺, зберігаючи при цьому високу оптичну якість матеріалу.

1.3 Оптичні властивості іона Sm³⁺ в кераміці YAG

Порівняння властивостей іонів Sm³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Cr³⁺, Cr⁴⁺ в якості супресора лазерів на основі YAG:Nd³⁺, проведені в [24], показали, що поглинання при 1064 нм YAG:Cr³⁺ (0,1 ат.%) та YAG:Co²⁺ (0,02 ат.%) є занадто малим. Перспективними матеріалами для поглинання паразитних коливань YAG:Nd³⁺ лазера є YAG, легований іонами Co³⁺ (0,02 ат.%), Cr⁴⁺ (0,5 ат.%) або Sm³⁺ (5 ат.%). Параметри досліджуваних матеріалів наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Коефіцієнт поглинання іонів Sm³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Cr³⁺, Cr⁴⁺ [24]

Wavelength	Absorption coefficient cm ⁻¹				
	Co ³⁺	Co ²⁺	Sm ³⁺	Cr ³⁺	Cr ⁴⁺
1064 nm	2,0	0,39	3,6	0,6	4,5
808 nm	0,26	0,22	0,1	0,18	1,8
γ	7,7	1,8	36	3,3	2,5

$$\gamma = \alpha_{1064 \text{ nm}} / \alpha_{808 \text{ nm}}$$

Зокрема, YAG:Cr⁴⁺ (0,5 ат.%) і YAG:Sm³⁺ (5 ат.%) демонструють високий коефіцієнт оптичного поглинання при 1064 нм. Коефіцієнт поглинання YAG:Cr⁴⁺ (0,5 ат.%) при 1064 нм становить 4,5 см⁻¹ і є найвищим серед усіх досліджених зразків. Однак його поглинання при 808 нм також дуже

високе ($1,8 \text{ см}^{-1}$), що значно знижує ефективність накачки лазера. Кераміка YAG:Co^{3+} (0,02 ат.%) має відносно низьке поглинання на довжині хвилі генерації YAG:Nd^{3+} лазера (2 см^{-1}) та достатньо високі оптичні втрати на довжині хвилі 808 нм для її використання в якості оптичного хвилеводу для накачування активного середовища. Окрім того, велика різниця іонних радіусів Co^{3+} та Al^{3+} перешкоджає виготовленню кераміки YAG:Co^{3+} з високою концентрацією легування. Кераміка YAG:Sm^{3+} (5 ат.%) має високе поглинання при 1064 нм ($\alpha_{1064 \text{ нм}}=3,6 \text{ см}^{-1}$) та невелике поглинання при 808 нм ($\alpha_{808 \text{ нм}}=0,1 \text{ см}^{-1}$). Таким чином, YAG:Sm^{3+} є найбільш перспективним матеріалом для використання в якості супресора YAG:Nd^{3+} лазерів.

У спектрах поглинання кераміки YAG:Sm^{3+} в інфрачервоному діапазоні переважають лінії, що відповідають поглинанню іонів Sm^{3+} , що розташовані у позиціях D_2 , причому найбільш інтенсивні лінії знаходяться в ближньому ІЧ-діапазоні та відповідають ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ та ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$ переходам (рис. 1.4) [27].

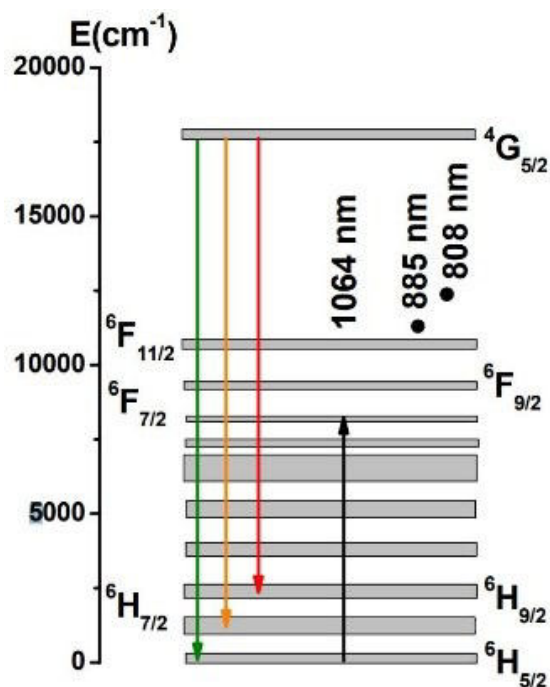


Рисунок 1.4 – Схема енергетичних рівнів Sm^{3+} в кераміці YAG [27]

Найбільш інтенсивні лінії поглинання іонів Sm^{3+} спостерігаються в діапазоні 1050–1100 нм та відповідають переходу ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$. Спектри поглинання іонів Sm^{3+} в цій області перекриваються зі спектром випромінювання іонів Nd^{3+} (~1064 нм) (рис. 1.5) [27]. Кожна з п'яти основних ліній оточена слабкими сателітами. Хоча основна лінія випромінювання $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ на 1064 нм не є резонансною з електронною лінією поглинання D_2 -центру Sm^{3+} , але є набагато ближчою до сателітної, тому ефективно придушення паразитних коливань вимагатиме високих концентрацій легування іонами Sm^{3+} [36].

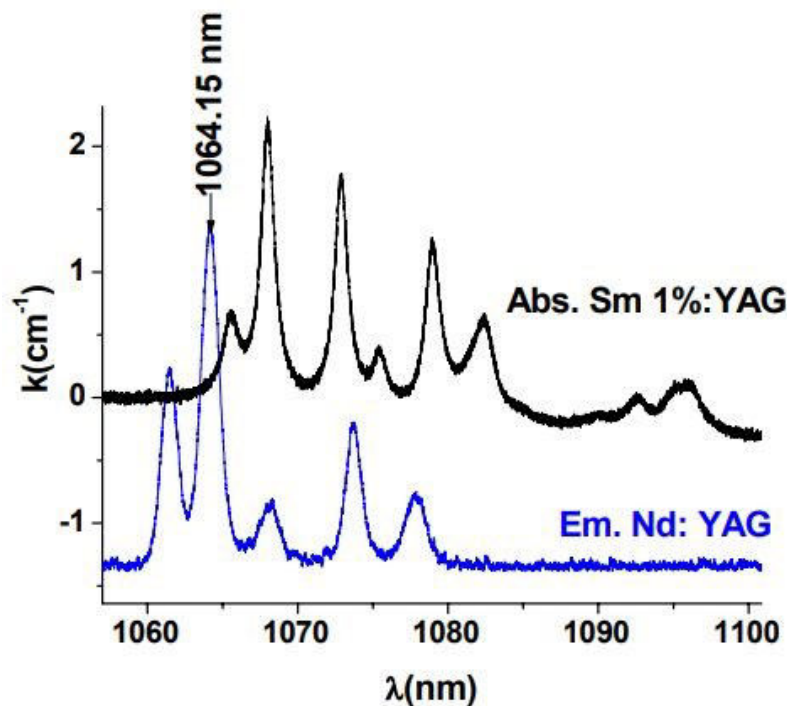


Рисунок 1.5 – Перекриття випромінювання $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ з поглинанням $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ (1 ат. %) при 300 К [27]

Оскільки немає великих відмінностей між показниками заломлення YAG , легованого різними іонами RE^{3+} , композитні матеріали: $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}/\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ можуть бути використані як супресори для придушення посиленого спонтанного випромінювання Nd^{3+} . Керамічні

технології дозволяють виготовляти монолітні композитні матеріали на основі легованої кераміки YAG:Nd^{3+} , оточеною оболонкою YAG:Sm^{3+} [37].

1.4 Межа розчинності іонів Sm^{3+} в кристалічній структурі YAG

Рівноважна діаграма стану псевдобінарної системи $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – $\text{Sm}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ на сьогодні не відома. Межа розчинності іонів самарію у кристалічній структурі YAG також не визначена. В роботі [38] на основі даних термодинамічних розрахунків для систем $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ було побудовано поверхню ліквідусу потрійної системи $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (рис 1.6). Нажаль, ці данні не дозволяють оцінити межу розчинності іонів Sm^{3+} в кристалічній структурі YAG.

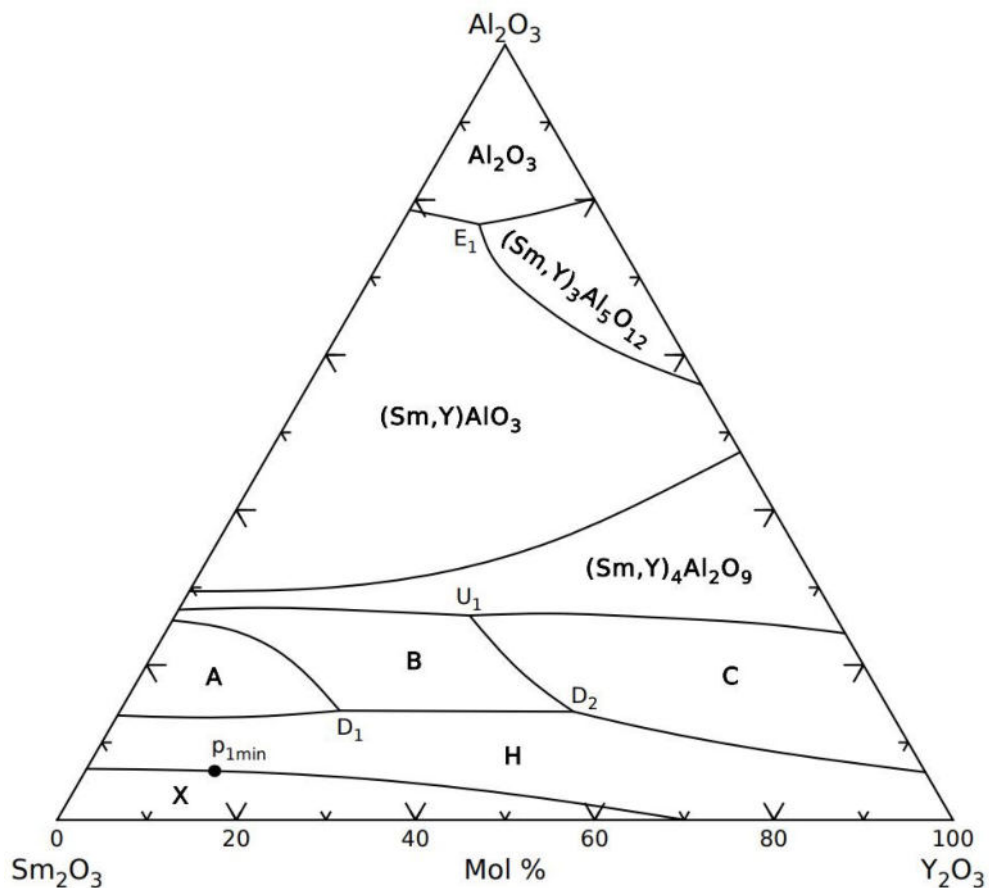


Рисунок 1.6 – Розрахована поверхня ліквідусу системи $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [38]

Вплив концентрації іонів Sm^{3+} на структурно-фазовий стан кераміки YAG:Sm^{3+} дотепер залишається не дослідженим. Алі та ін. [39] вивчали вплив

концентрації іонів Sm^{3+} на властивості нанокристалічних порошків YAG:Sm^{3+} , отриманих методом співосадження. В діапазоні концентрацій іонів Sm^{3+} від 0,5 до 8 мол.% утворення вторинних фаз у нанопорошках YAG:Sm^{3+} виявлено не було. У [40] повідомляється, що структурна однорідність YAG:Sm^{3+} , отриманого золь-гель методом, зберігається до концентрацій ≈ 30 ат.% іонів Sm^{3+} . Подальше збільшення концентрації легування призводить до утворення включень фази перовскіту SmAlO_3 (SmAP). Таким чином, $\text{Sm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ є термодинамічно нестабільним, і розчинність іонів Sm^{3+} у додекаедричній позиції YAG , за прогнозами, становить менше 100%.

Нёмес та ін. [41] повідомляли про вирощування та оптичні властивості монокристалів YAG:Sm^{3+} , легованих різними концентраціями іонів Sm^{3+} від 1 ат.% до 20 ат.% (у вихідній шихті). Було показано, що за концентрації 15 ат.% відбувається суттєву погіршення оптичної якості монокристалів та їх оптичних властивостей. Однак, даним про межу розчинності іонів самарію в кристалах Sm^{3+} уваги приділено не було. Оцінити межу розчинності можливо із використанням даних по коефіцієнтам сегрегації домішок рідкісноземельних іонів в структурі YAG . Згідно рис. 1.7, ефективний коефіцієнт розподілу іонів самарію між рідкою та твердою фазою становить приблизно 0,35. За конценпрації іонів самарію у шихті 15 ат.% відбувається погіршення оптичної якості монокристалів YAG:Sm^{3+} [41]. З урахуванням коефіцієнту розподілу 0,35 [6, 42], межу розчинності іонів самарію в монокристалах алюмоітрієвого гранату можна грубо оцінити як 5 ат. %. Це узгоджується з тим фактом, що комерційні монокристали зазвичай мають концентрацію самарію менше 3 ат.%. Вірогідно, що ефект концентраційного переохолодження ускладнює отримання однорідних високолегованих монокристалів YAG:Sm^{3+} .

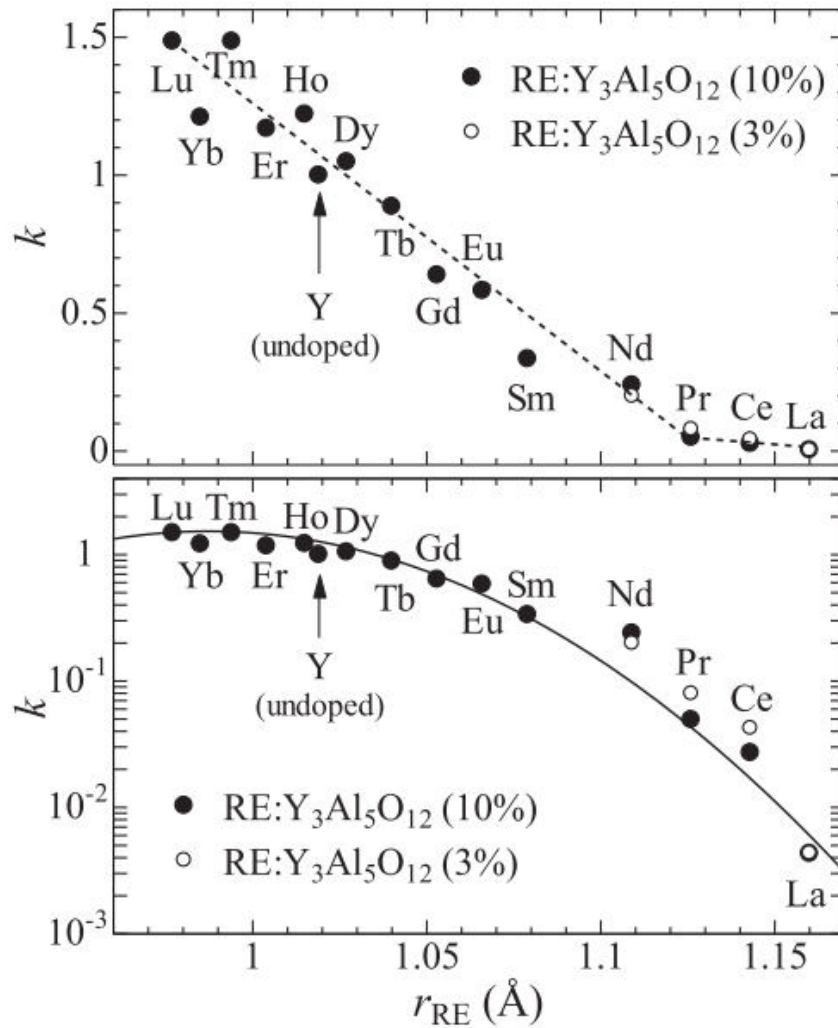


Рисунок 1.7 – Коефіцієнт розподілу k як функція іонного радіуса тривалентної легуючої домішки RE для YAG:RE [6, 42]

1.5 Методи отримання YAG:Sm³⁺

У роботі [41] повідомляється про вирощування кристалів YAG:Sm³⁺ методом EFG (Edge-defined, Film-fed Growth) з концентраціями самарію 1-20 ат.% в розплаві (рис. 1.8). Було досліджено спектроскопічні властивості (поглинання, флуоресценцію та час життя) іона самарію в матриці ітрій алюмінієвого гранату. Досліджено оптичні характеристики в спектральному діапазоні 185-3100 нм з детальними вимірюваннями поглинання в ближньому інфрачервоному діапазоні від 1058 до 1125 нм, що відповідає ⁶H_{5/2}→⁶F_{9/2} переходам іонів Sm³⁺. Показано що, коефіцієнт поглинання кристалу YAG:Sm³⁺ зростає зі збільшенням концентрації іонів самарію в матриці YAG.

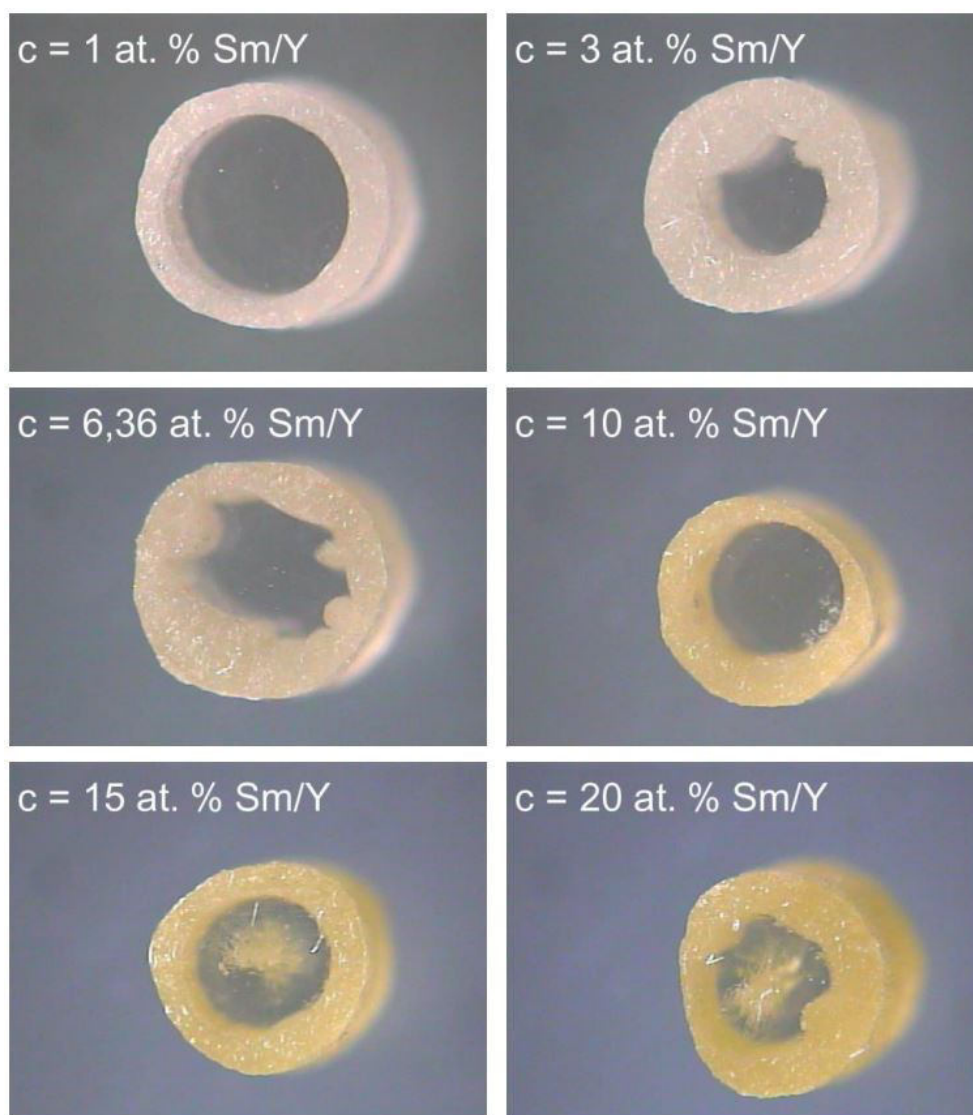


Рисунок 1.8 – Фотографії граней кристалів YAG:Sm³⁺ [41]

Монокристали YAG, леговані іонами Sm³⁺, були вирощені на підкладках YAG:Nd³⁺ за допомогою методики гідротермального вирощування кристалів в роботі [43]. Вирощування проводили в автоклавах, оснащених срібними вкладками з використанням водних розчинів K₂CO₃, на підкладках з орієнтацією {100} та {111}. Швидкість росту епітаксіальних шарів, як правило, слідує тенденції: [100] > [111] > [110], та коливалась від 25 до 100 мікрон на день. На орієнтованих кристалах {111} і {100} були вирощено шари YAG:Sm³⁺ товщиною 1 мм і 1,6 мм відповідно (рис. 1.9). Дослідження шарів YAG:Sm³⁺ за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) показали, що рівень легування іонами Sm³⁺ становив 13-18%, що є

однією з найбільших концентрацій, що повідомлялися в літературі. Незважаючи на високий вміст легуючої домішки, метод потребує складного апаратного оформлення, а також має суттєві обмеження на розмір та товщину отриманих матеріалів. Окрім того, процес формування шарів характеризується низькою технологічністю, наприклад, вирощування епітаксимального шару гранату товщиною 1,6 мм триває протягом приблизно 2 місяців. Таким чином, для отримання високолегованих матеріалів доцільніше використовувати керамічну технологію.

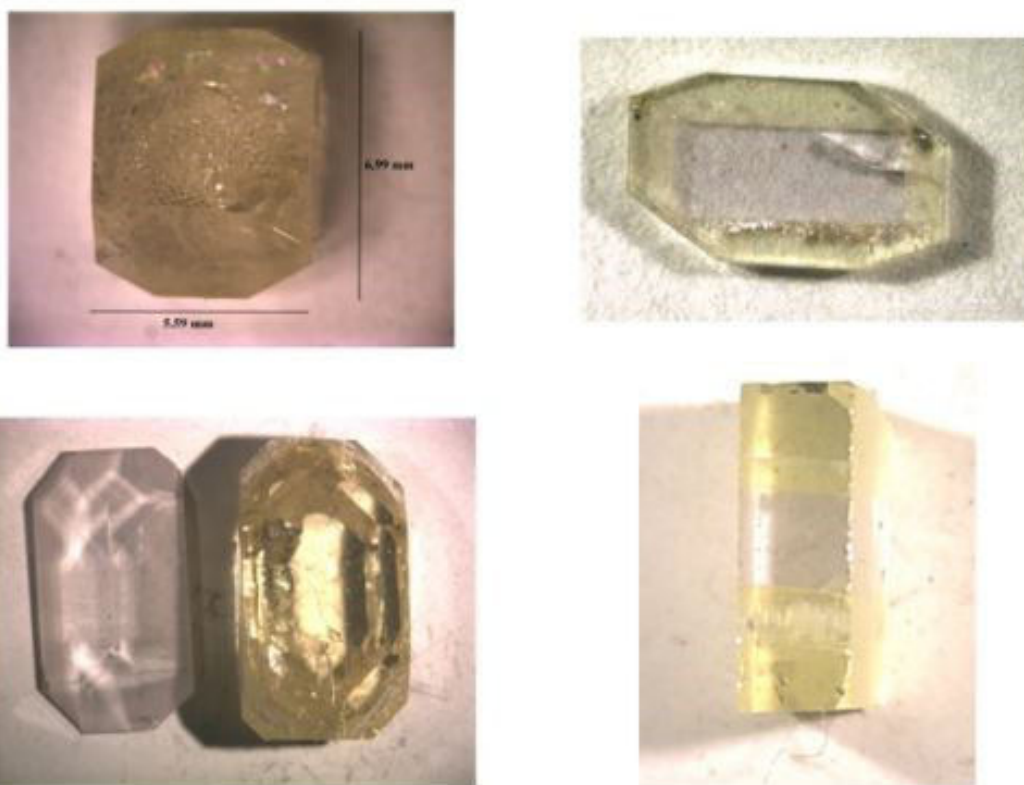


Рисунок 1.9 – Кристали $YAG:Sm^{3+}$ вирощені на підкладці $YAG:Nd^{3+}$ з орієнтацією $\{100\}$ (вгорі) та $\{111\}$ (внизу) [43]

Оптична кераміка зазвичай може мати високу концентрацію легування, що вкрай перспективно для досягнення більш високої вихідної потужності твердотільних лазерів. Технологія реакційного спікання дозволяє отримувати керамічні матеріали на основі YAG з контрольованою концентрацією

домішок, яка обмежена лише відповідними діаграмами стану (наприклад, для іонів Nd^{3+} це концентрація ≥ 9 ат.% [44], для Yb^{3+} – 100% [45] без порушення монофазності).

В [24] було одержано оптичну кераміку YAG:Sm^{3+} (5 ат.%) методом шлікерного лиття та вакуумного спікання за температури ізотермічної витримки 1700°C протягом 10 годин. Кераміка, отримана за таких умов, має коефіцієнти поглинання $3,6 \text{ cm}^{-1}$ при довжині хвилі 1064 нм і $0,1 \text{ cm}^{-1}$ при 808 нм (рис. 1.10).

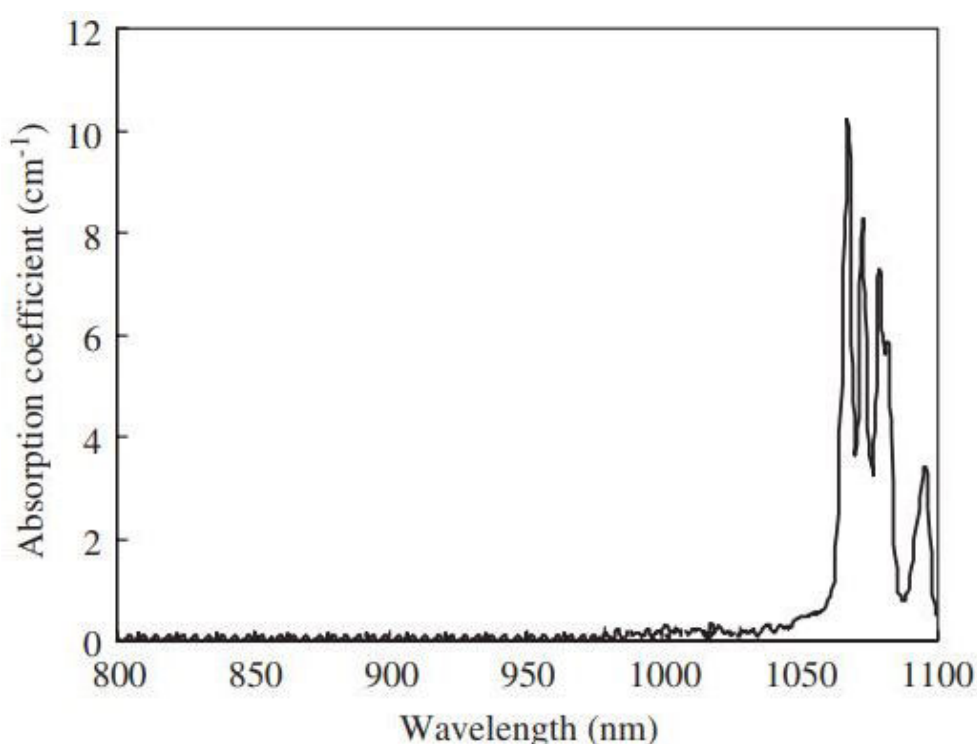


Рисунок 1.10 – Спектр поглинання кераміки YAG:Sm^{3+} (5 ат.%) [24]

Авторами було досліджено оптичні характеристики кераміки YAG:Sm^{3+} в якості матеріалу, придатного для поглинання випромінювання на довжині хвилі легованого неодимом ітрієвого алюмінієвого гранату. На основі спектроскопічних досліджень зроблено висновок, що YAG:Sm^{3+} є перспективним поглиначем випромінювання неодимових лазерів. Створення композитної кераміки, що складається з активної області, оточеної

поглиначем, може розглядатися як перспективний підхід для виготовлення високопотужних твердотільних лазерів з високою ефективністю. Він дозволяє ефективно пригнічувати паразитні коливання та зменшити посилене спонтанне випромінювання [24].

В роботі [27] методом твердофазного синтезу було отримано кераміку YAG:Sm³⁺ (1 ат.%). На основі аналізу спектрів поглинання та випромінювання авторами було отримано вдосконалену схему енергетичних рівнів для Sm³⁺ в кераміці YAG. Положення штарківських рівнів іонів самарію в кераміці подібні (в межах кількох см⁻¹) до таких для монокристалів, з більшими розбіжностями для рівнів ⁶H_{11/2}, ⁶F_{7/2} (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Декілька рівнів енергії кераміки YAG:Sm³⁺ в ІЧ-діапазоні [27]

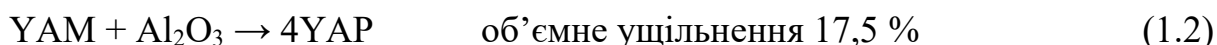
Manifold	Stark Levels (cm ⁻¹)
⁶ H _{5/2}	0, 141, 252
⁶ H _{7/2}	1020, 1239, 1369, 1416
⁶ H _{9/2}	2256, 2403, 2468, 2570, 2621
⁶ H _{11/2}	3559, 3645, 3759, 3827, 3874, 3 943
⁶ F _{7/2}	8155, 8148, 8162, 8256
⁶ F _{9/2}	9266, 9297, 9319, 9362, 9383
⁶ F _{11/2}	10601, 10622, 10675, 10707, 10742, 10767

Окрім основних ліній поглинання іонів Sm³⁺ в позиціях D₂, при низьких температурах спостерігалися невеликі супутні лінії, зміщені на ~1 нм в сторону короткохвильової області. Пікова відносна інтенсивність цього сателіту становить ~0,2 до основної лінії. При 300 К основна лінія випромінювання Nd³⁺ (1064,15 нм) поглинається лише на хвості лінії поглинання Sm³⁺ 1065,5 нм, а оцінений коефіцієнт поглинання для 1 ат.% Sm³⁺ становить ~0,15 см⁻¹. Таким чином, незважаючи на великий інтерес до кераміки YAG:Sm³⁺, як поглинача паразитних коливань YAG:Nd³⁺ лазеру, особливості її синтезу в літературі практично не описано.

1.6 Фізичні принципи отримання кераміки YAG методом твердофазного реакційного спікання

Метод твердофазного реакційного спікання кераміки заснований на синтезі цільової сполуки шляхом реакцій у твердій фазі з використанням вихідних нанопорошкових компонентів. Під час термічної обробки при температурі приблизно 0,7-0,9 від температури плавлення сполуки відбувається одночасне формування полікристалічної структури та ущільнення. Для синтезу кераміки на основі ітрій-алюмінієвого гранату $Y_3Al_5O_{12}$ в якості вихідних компонентів зазвичай використовують високочисті порошки оксиду ітрію та оксиду алюмінію стехіометричного складу $5Al_2O_3+3Y_2O_3$ [46, 47].

В ході експериментальних досліджень системи $Y_2O_3-Al_2O_3$ було виявлено наявність трьох стабільних сполук: зі структурою перовскиту $YAlO_3$ (YAP), моноклінного $Y_4Al_2O_9$ (YAM) та зі структурою гранату $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) (рис. 1.11) [48]. Фаза YAG під час реакційного спікання утворюється шляхом послідовних твердофазних реакцій оксиду алюмінію з оксидом ітрію та проміжними фазами $Y_4Al_2O_9$ і $YAlO_3$, відповідно [49]:



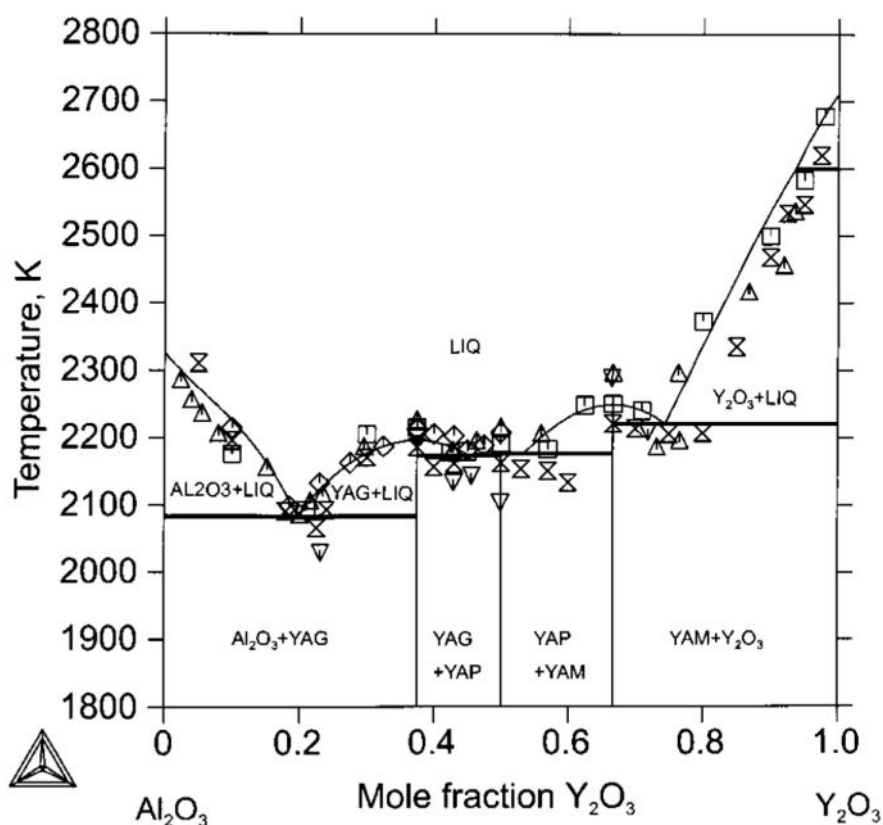


Рисунок 1.11 – Фазова діаграма системи $Y_2O_3-Al_2O_3$ [48]

Рушійна сила спікання визначається прагненням порошкової системи до зниження вільної поверхневої енергії. Згідно з [50], вільну енергію системи можна розглядати як добуток γA , де γ – питома енергія поверхні, A – площа поверхні.

Отже, у межах перетворень однофазної системи можна визначити два основні механізми зниження γA . Перший механізм передбачає зменшення загальної площі поверхні за умови постійної маси системи, що призводить до збільшення розмірів зерен. Другий механізм включає зниження питомої енергії поверхні, наприклад, шляхом перетворення вільної поверхні на міжзеренні границі через зближення та ущільнення частинок (зерен). Загальне зниження поверхневої енергії може бути виражено таким чином:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A \quad (1.4)$$

Порогові енергії активації процесів рекристалізації які відповідають за зменшення площі поверхні та ущільнення частинок, для більшості

керамічних систем, зазвичай є приблизно однаковими за величиною. Таким чином, процес спікання в таких системах можна розглядати як суперпозицію обох вказаних механізмів (рис. 1.12).

Для отримання прозорої кераміки важливо забезпечити два основних аспекти. По-перше, необхідно сформувати монофазну структуру, яка складається з оптично ізотропної сполуки. По-друге, необхідно практично повністю видалити залишкові пори, створивши щільно упаковану полікристалічну структуру кераміки. Отже, головне завдання технології лазерної кераміки полягає у створенні умов, при яких процес ущільнення (зменшення γ) переважає над рекристалізацією. У випадку реакційного спікання кераміки YAG, формування кінцевої фази супроводжується збільшенням питомого об'єму, що сповільнює ущільнення на проміжних етапах процесу спікання [51].

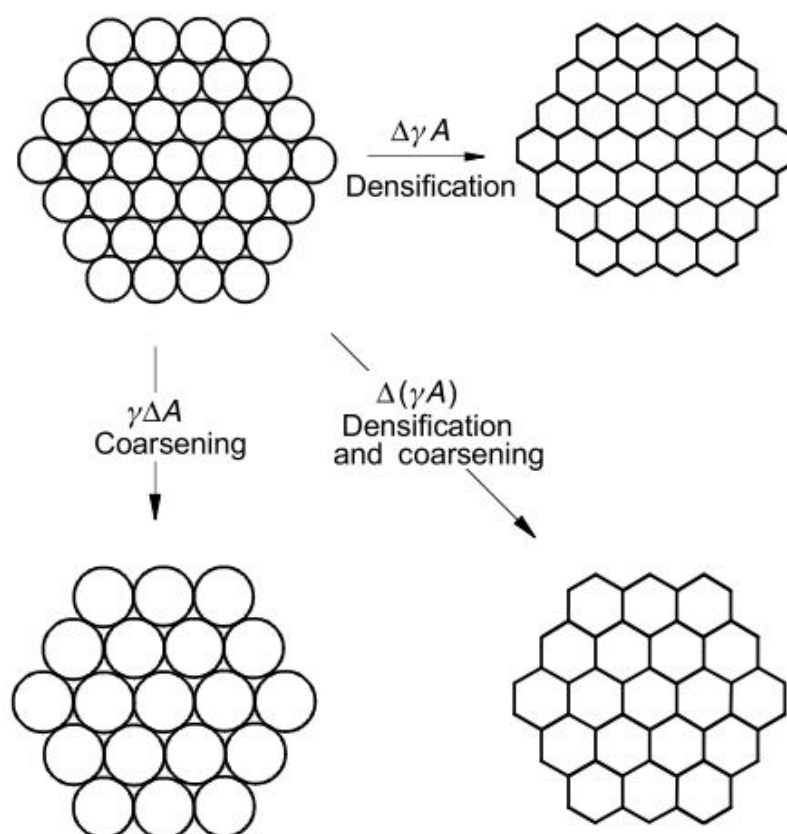


Рисунок 1.12 – Основні термодинамічно-обумовлені маршрути спікання [50]

Порошки, які використовуються в якості вихідних для одержання прозорої кераміки, повинні мати сферичну форму, низьку ступінь агломерації та високу активність к спіканню. Для досягнення оптимальної морфології порошки відпалюють та гомогенізують. Оптимізація порошоків набуває особливо важливе значення при масштабуванні процесів отримання керамік для відтворюваності технології та отримання виробів з рівномірним розподілом властивостей.

1.7 Закономірності формування структури кераміки YAG

Виготовлення прозорої лазерної кераміки вимагає її консолідації до щільного стану з об'ємною часткою залишкової пористості менше 10 ppm. В [52] показано, що відношення швидкості росту зерен до швидкості ущільнення, припускаючи конкретні моделі для ущільнення та росту зерна, можна описати як:

$$\Gamma = \frac{3}{176} \frac{D_s \delta_s \gamma_{gb}}{D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv}} \xi \quad (1.5)$$

де D_s і D_{gb} – поверхневий і зернограничний коефіцієнти дифузії відповідно, δ_s і δ_{gb} – ефективна ширина для поверхневої та зернограничної дифузії відповідно, γ_{sv} і γ_{gb} – поверхнева та зерногранична енергії відповідно, ξ – функція пористості.

На рисунку 1.13 показані результати розрахунків для різних значень Γ , припускаючи ущільнення за рахунок дифузії по границях зерен і рост зерен за рахунок поверхневої дифузії. Якщо $\Gamma > 1$, рост зерен домінує, а підхід до кінцевої щільності є асимптотичним, тому висока щільність може бути недосяжною протягом реалістичного часу. З іншого боку, якщо $\Gamma < 1$, під час ущільнення відбувається невеликий ріст зерна, і теоретична щільність є досяжною [53]. Використання функціональних домішок дозволяє вибірково

інтенсифікувати дифузійні процеси при спіканні, створюючи умови, коли ущільнення кераміки переважає над рекристалізацією [52].

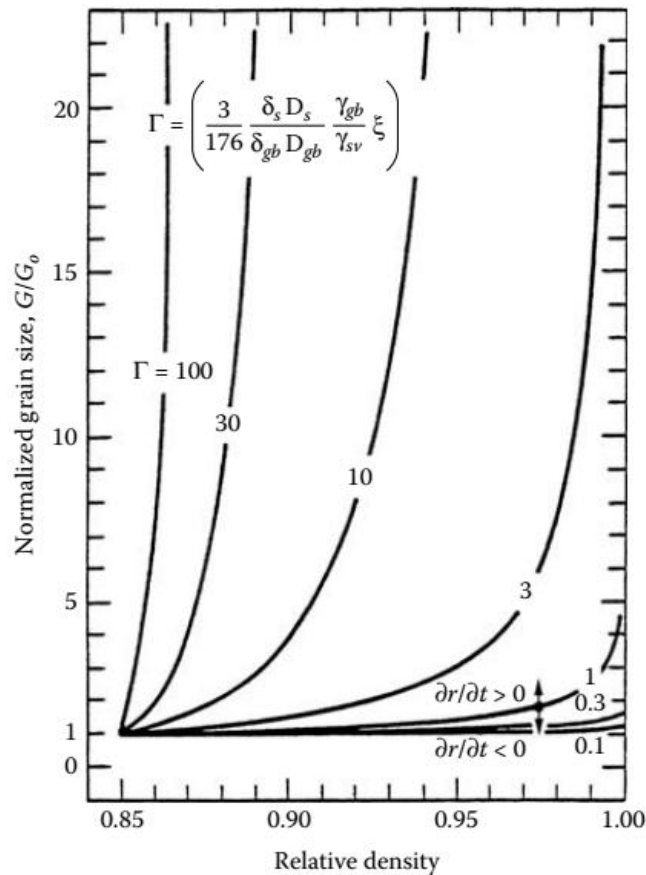


Рисунок 1.13 – Еволюція розміру зерна та щільності під час спікання на кінцевій стадії спікання для різних значень відношення швидкості рекристалізації до швидкості ущільнення Γ

Результати розрахунків для модельної системи Al_2O_3 [54], де ущільнення контролюється об'ємною дифузією, а ріст зерна опором пор, контрольованим поверхневою дифузією, показано на рис. 1.14. Показано, що домішка MgO сприяє підвищенню коефіцієнта поверхневої дифузії у 4 рази, зменшенню коефіцієнта дифузії ґратки у 2 рази та зменшенню рухливості меж зерен у 34 рази. Ці умови призводять до ефективного видалення залишкових пор та до спікання кераміки з досягненням майже 100% щільності, що неможливо для однофазної системи, що не містить домішок.

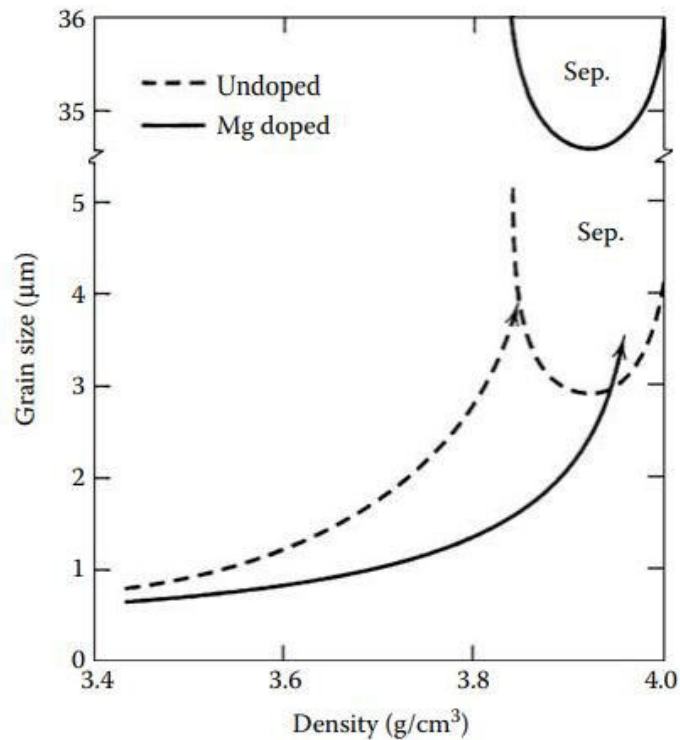


Рисунок 1.14 – Траєкторія спікання для чистої та легованої кераміки Al_2O_3 [52]

1.7.1 Вплив добавок Mg^{2+} та Si^{4+} на структуру та властивості оптичної кераміки YAG

Використання допоміжних речовин для спікання, таких як SiO_2 або MgO , необхідне для отримання високощільної прозорої кераміки YAG шляхом видалення мікроструктурних неоднорідностей, таких як пори та вторинні фази [55]. З того часу, як Ikesue [56] продемонстрував отримання лазерної кераміки YAG:Nd^{3+} шляхом реакційного спікання нанопорошків з використанням добавки SiO_2 , ця домішка залишається найбільш використовуваною для виготовлення прозорої кераміки YAG.

Вплив іонів Si^{4+} на процеси консолідації детально описано в літературі. Домішка іонів кремнію знижує енергію активації процесів спікання [57] та компенсує збільшення питомого об'єму, що супроводжує утворення фази гранату, забезпечуючи позитивну динаміку ущільнення кераміки впродовж реакційного спікання. Додавання SiO_2 у суттєво покращує кінетику спікання і швидкість ущільнення при спіканні ілюмоїтрієвого гранату за рахунок

утворення рідкої фази [51]. Відомо, що в системі $Y_3Al_5O_{12}-SiO_2$ за температур вище 1660 К утворюється рідка фаза (рис. 1.15), яка суттєво покращує процеси ущільнення. Механізм дії рідкофазного спікання пов'язаний із прискоренням дифузійного транспорту на 4-5 порядків у порівнянні із традиційним спіканням у твердій фазі твердотільним. Типові концентрації домішки SiO_2 складають 0,09 ваг.% поверх стехіометрії. Це значно менше у порівнянні із традиційним спіканням за участі рідкої фази, але все одно призводить до прискорення спікання за рахунок так званого «квазі-рідкофазного спікання», коли рідка фаза утворюється лише у невеликій кількості, верогідно, по границях зерен.

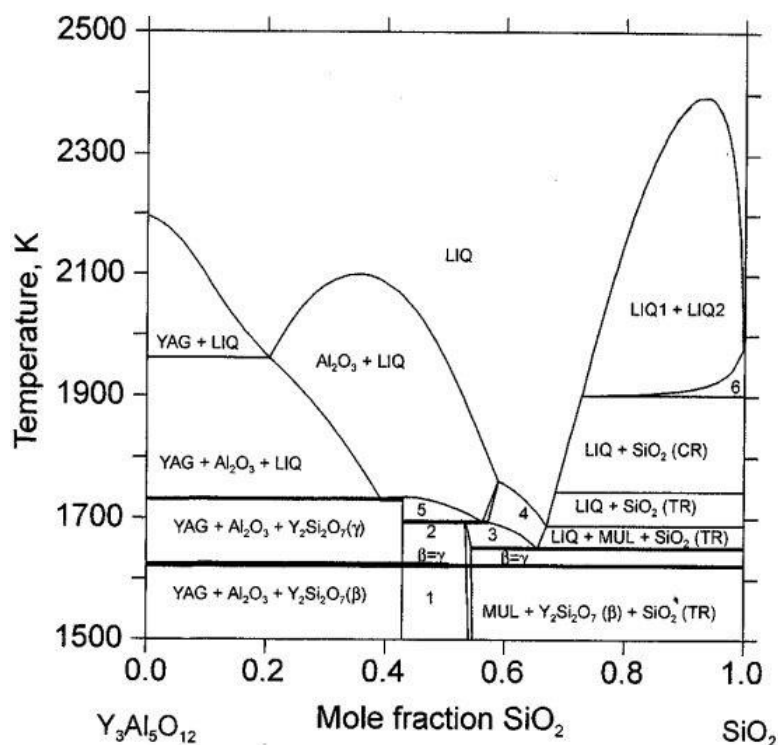
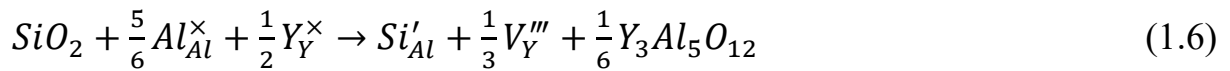


Рисунок 1.15 – Фазова діаграма системи $Y_3Al_5O_{12}-SiO_2$ [48]

Окрім того, на фінальній стадії спікання SiO_2 взаємодіє з матрицею YAG, що призводить до розчинення іонів Si^{4+} в кристалічній структурі YAG шляхом заміщення тетраедричних позицій алюмінію [58]. Порівнюючи розраховані енергії реакцій можна зробити висновок, що найбільш ймовірне

включення Si^{4+} в ґратку YAG пов'язане з катіонними вакансіями у позиціях ітрію (реакція 1.6) [59].



Катіони ітрієвої підґратки в кераміці YAG (власне ітрій, а також рідкоземельні іони-активатори – Nd^{3+} , Yb^{3+} тощо) характеризуються найменшою дифузійною рухливістю у сполучі внаслідок значно вищої атомної маси у порівнянні з Al та O. Таким чином, вакансії ітрію, що утворюються при розчиненні іонів Si^{4+} в матриці гранату, призводять до інтенсифікації дифузії при спіканні кераміки YAG [60].

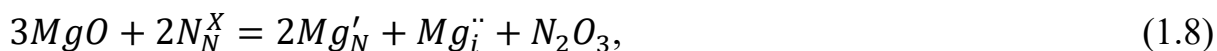
Водночас, збільшення концентрації домішки Si^{4+} призводить до прискорення процесів рекристалізації та збільшення розміру зерен отриманої кераміки [61]. Це може призвести до збільшення довжини дифузійного шляху вакансій уздовж меж зерен і, як наслідок, до зниження швидкості видалення пор. Крім того, утворення катіонних вакансій шляхом введення Si^{4+} може призвести до обмеження дифузійної рухливості аніонними вакансіями. Ці фактори призводять до значного зниження оптичної якості кераміки розміром більше кількох міліметрів.

На відміну від діоксиду кремнію, основні властивості іонів Mg^{2+} в якості домішки, що сприяє спіканню YAG, вивчені недостатньо. Теоретична модель [59] передбачає безліч способів входження іонів магнію в структуру гранату, що призводить до утворення різних точкових дефектів. Перший механізм – заміщення катіону N з утворенням вакансії кисню для нейтралізації заряду решітки:



де N – додекаедричне (Y^{3+}), октаедричне (Al^{3+}) або тетраедричне (Al^{3+}) положення катіонів в YAG.

Другий механізм – це самокомпенсація, яка передбачає зайняття місця катіону та формування міжвузельного іону:

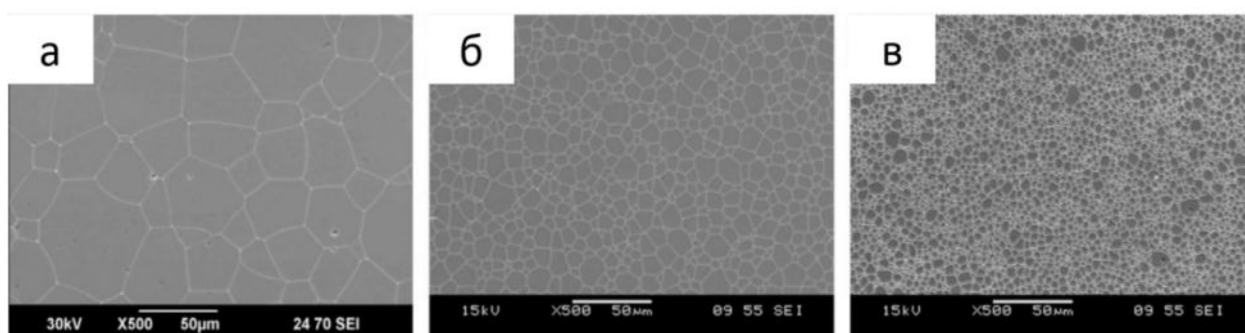


де нижній індекс i позначає міжвузельний іон $Mg_i^{\cdot\cdot}$. В реакції (1.8) міжвузельний іон забезпечує компенсацію заряду гетеровалентного заміщення, тобто вакансії кисню не потрібні. Розраховані енергії утворення дефектів свідчать, що іони Mg^{2+} переважно входять до октаедричної позиції Al^{3+} з утворенням $V_O^{\cdot\cdot}$ [60].

В [62] показано, що іони магнію гальмують ріст зерна під час спікання кераміки і забезпечують отримання в YAG кераміці принаймні помірної прозорості. Іони Mg^{2+} заміщують октаедричні позиції Al^{3+} з утворенням $V_O^{\cdot\cdot}$ та можуть частково сегрегувати по границях зерен. Це призводить до більш однорідної рухливості меж зерен більш та має наслідком вузький розподіл зерен за розмірами та низьку залишкову пористість кераміки. Тим не менш, використання лише MgO як добавки для спікання мало впливає на дифузійну рухливість іонів Y^{3+} , що лімітують процеси дифузійного масопереносу.

В [63, 64, 65, 66, 67] була продемонстрована перспективність використання комплексної домішки, що сприяє спіканню $Si^{4+}+Mg^{2+}$. Додавання $Si^{4+}+Mg^{2+}$ забезпечує керування процесами твердотілого спікання за рахунок зміни концентрації дефектів як в аніонній, так і катіонній підгратці. Іони кремнію та магнію займають тетраедричні та октаедричні позиції алюмінію в структурі гранату, що викликає утворення катіонних та аніонних вакансій, відповідно. Зміна концентрації кремнію або магнію дає змогу змінювати переважний тип дефектів. Було показано, що додавання невеликих кількостей MgO та SiO_2 підвищувало швидкість ущільнення, а

також пригнічувало аномальний ріст зерна під час спікання, порівняно з керамікою легованою лише SiO_2 або MgO (рис. 1.16) [64]. Розрахунки, проведені в [60], показують, що співлегуння SiO_2 та MgO може зменшити енергію формування твердих розчинів заміщення. Також при спільному легуванні можливо утворення комплексних дефектів Si^{4+} та Mg^{2+} , тобто використання MgO і SiO_2 як модифікаторів спікання призведе до утворення Mg- та Si-вмісної рідкої фази, яка може збільшити швидкість ущільнення. Наскільки відомо, немає комплексних досліджень впливу добавки $\text{Si}^{4+}+\text{Mg}^{2+}$, що прискорює спікання прозорої кераміки YAG, на процеси ущільнення та фізичні властивості кераміки.



Рисунко 1.16 – Мікрофотографії полірованої поверхні кераміки $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ з SiO_2 (а), $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ (б) та MgO (в) [64]

1.8 Висновки до розділу 1

Прозора кераміка $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$, з огляду на її оптичні властивості, вважається перспективним кандидатом для пригнічення паразитних коливань у потужних лазерах $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$. Важливою задачею є забезпечення максимально ефективного поглинання $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$, що можливо за умови високої концентрації легування зі збереженням максимальної оптичної якості кераміки. На початок виконання роботи в літературі майже не описано особливості синтезу оптичної кераміки $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ методом твердофазного реакційного спікання. Вплив концентрації іонів Sm^{3+} на структуру, оптичні властивості кераміки, а також межа розчинності іонів самарію у кристалічній

структурі YAG залишається відкритими питаннями. Встановлення закономірностей формування оптичної кераміки YAG:Sm³⁺ є важливою матеріалознавчою задачею, яка й визначила напрямки досліджень даної дисертаційної роботи.

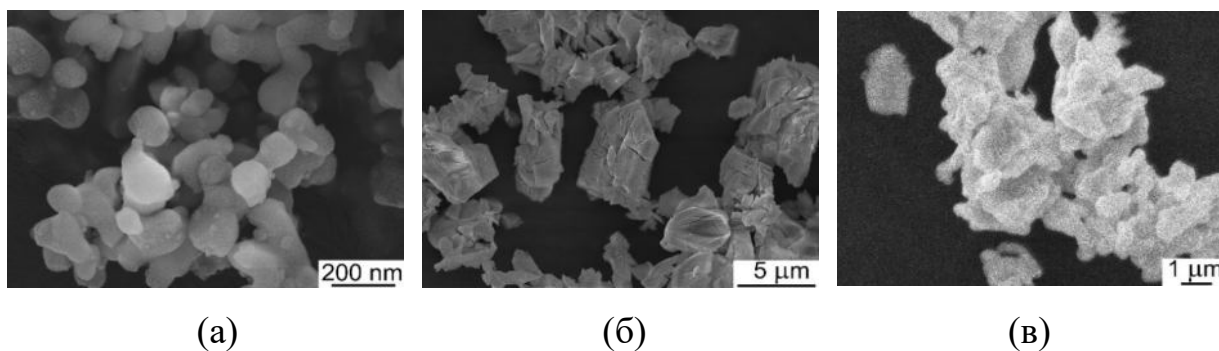
РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методи отримання кераміки YAG:Sm³⁺

2.1.1 Метод приготування вихідних порошкових сумішей

Для виготовлення експериментальних зразків кераміки в якості вихідних компонентів були використані комерційні високочисті порошки індивідуальних оксидів Al₂O₃ (чистота >99,99%, Baikowski, Франція, d=0,15-0,3 мкм), Y₂O₃ (чистота >99,999%, Alfa Aesar REacton; d~3÷5 мкм), Sm₂O₃ (>99,99%, d≈5 мкм, Alfa Aesar, США) (рис. 2.1). Порошки вихідних оксидів змішували відповідно до стехіометрії ітрій-алюмінієвого гранату 3-xY₂O₃-xSm₂O₃-5Al₂O₃ (x=0,03-0,15). MgO (чистота >99%, Alfa Aesar, d≈100 нм) та тетраетилортосилікат (>99,999 %, Sigma-Aldrich, США) використовували в якості домішки, що модифікує процеси дифузійного масопереносу. Усі компоненти зважували на аналітичних вагах з похибкою 0,0001 г. Суміш порошків оксидів стехіометричного складу диспергували в спирті, та піддавали гомогенізації у планетарному кульовому млині Pulverisette 5/4 (Fritsch GmbH, Germany) з кулями з високочистого Al₂O₃ впродовж 15 годин. Отриману суспензію сушили протягом 24 годин в повітряній атмосфері при температурі 60-70°C, та гранулювали шляхом протирання через сито з фактичним середнім розміром отворів 76 мкм для запобігання неконтрольованої агломерації нанопоршків. Видалення органічних домішок та адсорбованої води відбувалося шляхом відпалу порошкових сумішей на повітрі за температури 600°C впродовж 4 годин.



Рисунко 2.1 – SEM фотографії вихідних комерційних порошків Al_2O_3 (а), Y_2O_3 (б) і Sm_2O_3 (в)

2.1.2 Метод компактування сумішей нанопорошків

Компактування нанопорошків здійснювали спочатку методом холодного пресування при тиску 50 МПа, а потім холодного ізостатичного пресування під тиском 250 МПа. Одновісне пресування проводили на пресі Maassen MP150 в металевій прес-формі. Зважування нанопорошків проводили на аналітичних вагах з точністю $\pm 0,002$ г. Для ізостатичного пресування, попередньо спресовані методом одновісного пресування компакти поміщали в латексну капсулу та вакуумували та пресували методом ізостатичного пресування. Отримані компакти мали форму штапиків розміром $23 \times 5 \times 5$ мм³. Відносна щільність компактів YAG:Sm^{3+} становила 50% від щільності відповідної фази. Після пресування компакти відпалювали на повітрі при 800°C для видалення органічних домішок.

2.1.3 Метод консолідації прозорої кераміки YAG:Sm^{3+}

Консолідація компактів нанопорошків у високощільну прозору кераміку здійснювалося шляхом реакційного спікання у вакуумі при температурі 1700-1800°C з ізотермічною витримкою при максимальній температурі впродовж 10 годин. Спікання проводилося у вакуумній печі СНВЕ 1.3.1/20 з вольфрамовими нагрівачами, для загрузки зразків використовували вольфрамові тиглі. Тиск у камері складав $P=10^{-3}$ Па. З метою створення сталого парціального тиску компонентів та ізоляції від летючих домішок

оснастки печі під час процесу спікання кераміки було використано низькодисперсний порошок з розміром частинок 10 мікрон, який мав такий же хімічний склад, що й порошкові компакти. Після спікання отримані зразки кераміки додатково відпалювали на повітрі за температури 1300°C впродовж 15 годин для відновлення стехіометрії за киснем та повного зняття залишкових механічних напружень.

2.2. Методи характеризації оптичної кераміки

2.2.1 Метод дослідження параметрів кристалічної структури кераміки методом рентгенівської дифракції

Фазовий аналіз та вимірювання параметрів кристалічної решітки в експериментальних зразках кераміки проводили методом рентгенівської дифракції (XRD) на рентгенівському дифрактометрі SIEMENS D-500 за схемою Бреґґа-Брентано в інтервалі кутів $5 < 2\Theta < 90$ ($\text{Cu}_{K\alpha}$ – випромінювання, Ni-фільтр, сканування із кроком, час накоплення 3 сек у кожній крапці, горизонтальна розходимість первинного пучка 1° , приймальна щілина $0,1^\circ$). Ідентифікація фаз була проведена за допомогою рентгенівської бази даних PDF-1 JCPDS пошукової системи EVA, що входить до складу програмного забезпечення дифрактометру. Уточнення Рітвельда проводили за допомогою програми FullProf. Середній розмір кристалітів розраховували в програмі FullProf використовуючи порошкову дифрактограму LaB_6 для визначення інструментальної функції профілю лінії.

Розміри області когерентного розсіювання визначено з рівняння Селякова-Шерера:

$$L = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

де λ – середня довжина хвилі Cu $K_{\alpha 1}$, β – повна ширина на половині максимуму, θ – кут відбиття. Вважається, що форма ліній при розрахунках описується функцією Гауса.

2.2.2 Дослідження мікроструктури кераміки методами електронної мікроскопії

Мікроструктурні спостереження проводили за допомогою скануючої польової електронної мікроскопії (FESEM, SU8220, Hitachi, Японія) та оптичним мікроскопом Zeiss Primotech у режимах прохідного та відбитого світла зі збільшенням до $\times 1600$. Використана в роботі методика визначення середнього розміру зерна зразків лазерної кераміки YAG:Sm³⁺ була доповненим варіантом мікроскопічної методики, і включала: виготовлення шліфа (полірування зразків лазерної кераміки YAG:Sm³⁺ з обох сторін з використанням 3 та 1 мкм алмазних суспензій), отримання видимого зображення зеренної структури (термічне травлення в атмосфері повітря при 1300°C протягом 15 годин), вибір на зображенні характерної області, на яку була нанесена група паралельних рівновіддалених січних (крок визначався дослідним шляхом). Довжину відрізків вибирали з розрахунком, щоб кожен з них перетинав не менше 5 зерен, при цьому збільшення підбирали так, щоб на досліджуваному SEM-знімку було не менше 20 зерен. Зерна на кінцях прямих, не пересічені їю цілком, у розрахунок не брали. Визначали сумарну довжину відрізків L та сумарне число пересічених зерен N . Вимірювання проводили не менше ніж для 500 зерен, точність визначення розміру зерен складала 0,1 мкм в залежності від використовуваного збільшення). Побудова гістограм розподілу зерен за розміром, а також визначення середнього еквівалентного діаметра зерна (G) проводилися при врахуванні величини масштабування SEM-знімків. Середній розмір зерен кераміки YAG:Sm³⁺ визначали методом січних [20] з використанням рівняння:

$$G = \frac{1.56 \cdot L}{N \cdot MAG} \quad , \quad (2.2)$$

де G — розмір зерна; L – довжина лінії, N – кількість зерен, MAG – збільшення.

Морфологію та елементний склад зразків кераміки досліджували методами автоемісійної скануючої електронної мікроскопії (FESEM) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX). Мікроскоп (Tescan Mira3) був оснащений детектором Bruker XFlash, що працює при енергії первинних електронів 30 кеВ (робоча відстань 16 мм і розмір плями 4 нм). Щоб уникнути ефекту заряджання зразків кераміки під час вимірювання, їх поверхню покривали шаром вуглецю товщиною 6–8 нм методом магнетронного напилення. Точковий аналіз EDX проводили для моніторингу змін у складі об’ємної та вторинної фаз, відповідно. Концентрації елементів у даній пробі розраховуються з похибкою близько 10%.

2.2.3 Метод дослідження фізико-механічних властивостей кераміки

Механічні характеристики отриманих керамік досліджували методом мікроіндентування, в основу якого покладено спосіб деформування зосередженим навантаженням. Випробування мікротвердість проводили на приладі ПМТ-3. При випробуваннях на мікротвердість пірамідальний алмазний індентор впроваджується в досліджуваний матеріал під певним навантаженням. Число твердості визначається як відношення навантаження (P) до площі бічної поверхні відбитка (S):

$$H_{\mu} = P/d^2, \quad (2.3)$$

Метод мікроіндентування дозволяє отримати інформацію не лише про пластичні властивості матеріалу, що характеризуються параметром мікротвердості, але і про його опір процесам руйнування - за довжиною радіальних тріщин, які утворюються поряд з відбитком. Аналіз поля напруг,

загальних закономірностей утворення тріщин поряд з відбитками дозволив отримати залежність, що пов'язує такий показник матеріалу, як коефіцієнт інтенсивності напруг, із навантаженням на індентор, мікротвердістю та розміром тріщини [68]. В'язкість руйнування визначали за формулою:

$$K_c = \frac{NH\sqrt{a}}{1,48} (H/E)^{-0,4} \quad (2.4)$$

де a – Довжина напівдіагоналі відбитка, H – мікротвердість, E – модуль Юнга, N – коефіцієнт, значення якого вибирається в залежності від довжини тріщини c поряд з отриманим при індентуванні відбитком.

2.2.4 Методи дослідження оптичних та люмінесцентних властивостей кераміки

Для визначення оптичних властивостей зразки кераміки були відшліфовані та відполіровані. Спектри лінійного оптичного пропускання кераміки YAG:Sm³⁺ вимірювали за допомогою спектрофотометра Lambda-35 (Perkin-Elmer, США) в діапазоні довжин хвиль 200-1100 нм. Коефіцієнт лінійно-оптичних втрат k розраховували на основі лінійного оптичного пропускання з урахуванням подвійного Френелівського відбиття R за законом Ламберта-Бера:

$$k = \frac{1}{h} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right), \quad (2.5)$$

де h – товщина вимірюваних зразків, R – коефіцієнт відбиття розрахований за формулою Френеля для випадку нормального падіння світла:

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2, \quad (2.6)$$

де n_1 – показник заломлення зовнішнього середовища, n_2 – показник заломлення кераміки.

Для спектроскопічних досліджень, як джерела збудження, використовувалися галогенна лампа, ртутна лампа та налаштований лазер OPOTEK RADIANT 355 LD з оптичним осцилятором (ОРО) в діапазоні 410–2500 нм, що працював із частотою 10 Гц. Для реєстрації сигналів використовувалися германієвий детектор та фотоумножувач S20, приєднані до монохроматорів Horiba Jobin Yvon та Jarrell-Ash Czerny відповідно для відокремлення різних довжин хвиль. Для вимірювання кривих затухання використовувався осцилограф Tektronix 2024В зі частотою дискретизації 2 GS/s, вертикальною роздільною здатністю 8 біт і аналоговою пропускною здатністю 200 МГц. Затухання емісії фіксувалось при довжині хвилі 617 нм під збудженням лазера ОРО з довжиною хвилі 465 нм.

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ СПІКАННЯ ВИСОКОЛЕГОВАНОЇ ОПТИЧНОЇ КЕРАМІКИ $YAG:Sm^{3+}$

Для досягнення високого рівня оптичного пропускання необхідно виготовити безпористу, високощільну, однофазну кераміку. На структурно-фазовий стан та оптичні властивості прозорої кераміки суттєвий вплив мають такі параметри спікання, як температура, час витримки та швидкості нагріву/охолодження [69, 70, 71, 72]. Відомо, що на завершальному етапі спікання (після досягнення стадії закритої пористості) відбувається конкуренція між двома процесами: повакансійним розчиненням залишкових пор і укрупненням зерна. Якщо перший механізм супроводжується усадкою, то другий не призводить до ущільнення матеріалу. При фіксованості всіх інших параметрів траєкторія спікання буде визначатися кінетикою процесів, які перераховано вище, та значною мірою залежить від температури ізотермічної стадії процесу спікання. Докладне дослідження кінетики консолідації та спікання дозволяє встановити оптимальні умови спікання, які забезпечують отримання високощільних прозорих полікристалічних матеріалів. Тому перший етап вибору відповідних умов спікання полягає у дослідженні впливу температури спікання на властивості кераміки.

Раніше повідомлялося, що прозору кераміку $YAG:Sm^{3+}$ одержували спіканням нанопорошків у вакуумній атмосфері при температурі близько $1700^{\circ}C$ протягом 10 годин [71]. Вплив температури спікання на оптичні властивості кераміки $YAG:Sm^{3+}$ поки не вивчено. Метою даного розділу є визначення впливу температури синтезу на мікроструктуру та оптичні властивості прозорої кераміки $YAG:Sm^{3+}$, що виготовлено методом реактивного спікання окремих оксидів.

3.1 Вплив температури консолідації на формування мікроструктури кераміки YAG:Sm³⁺

Фінальна мікроструктура кераміки значною мірою залежить від умов її синтезу – розміру частинок і ступеня агломерації вихідних нанопорошків [73, 74], однорідності упаковки частинок при ущільненні [75], а також від технологічних параметрів спікання [76]. Навіть для оксидних матеріалів з відносно простою кристалічною структурою (Al₂O₃, Lu₂O₃ та ін.) задача видається складною через конкуренцію різних механізмів спікання (поверхнева дифузія, дифузія вздовж границь зерен, об’ємна дифузія, газофазна дифузія, дифузія пластичної течії тощо) зі зміною температури [24].

Для дослідження впливу умов спікання на мікроструктуру, фазовий склад та оптичні властивості кераміки YAG:Sm³⁺ (5 ат.%) використовували зразки отримані методом реакційного спікання в інтервалі температур 1700-1800°C. На рис. 3.1 представлені фотографії полірованої кераміки YAG:Sm³⁺ (5 ат.%) товщиною 3,1 мм, що було спечено при 1700°C, 1725°C, 1750°C, 1775°C та 1800°C. Можливо побачити, що отримані кераміки, як правило, характеризуються достатньо високим рівнем однорідності і оптичної прозорості.

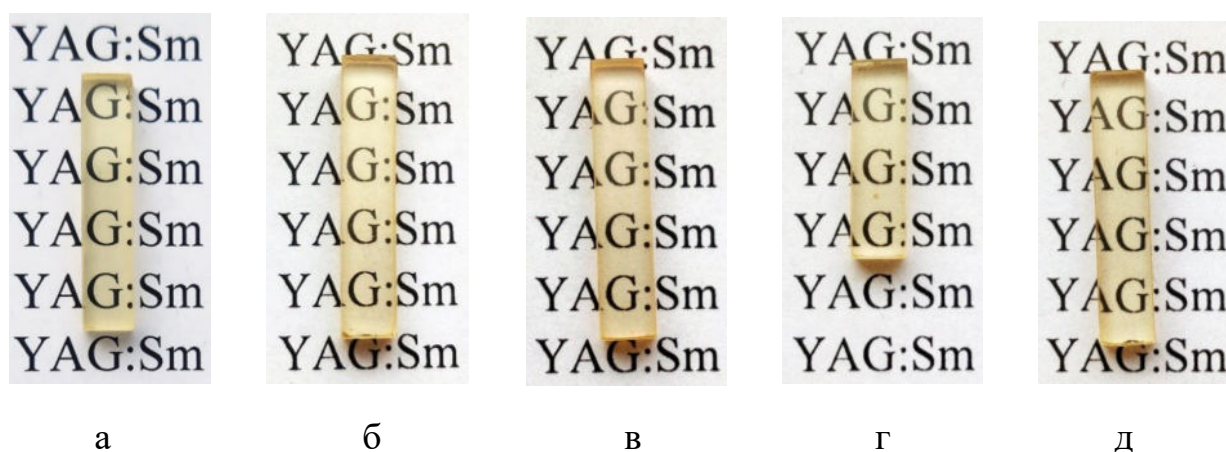


Рисунок 3.1 – Фотографії кераміки YAG:Sm³⁺, яку отримано при температурі спікання 1700°C (а), 1725°C (б), 1750°C (в), 1775°C (г) та 1800°C (д)

На рис. 3.2 та 3.3 представлена морфологія поверхні кераміки YAG:Sm^{3+} , отриманої за різних температур спікання, а також відповідні розподіли зерен за розмірами. Із підвищенням температури спікання від 1700 до 1775°C спостерігається незначне збільшення середнього розміру зерен кераміки від 20 до 25 мкм. Зразки мають однорідну мікроструктуру та чітко виражені границі зерен. З іншого боку, у кераміці, що синтезована при температурі 1800°C , можна виявити дві фракції розміру зерен (рис. 3.3).

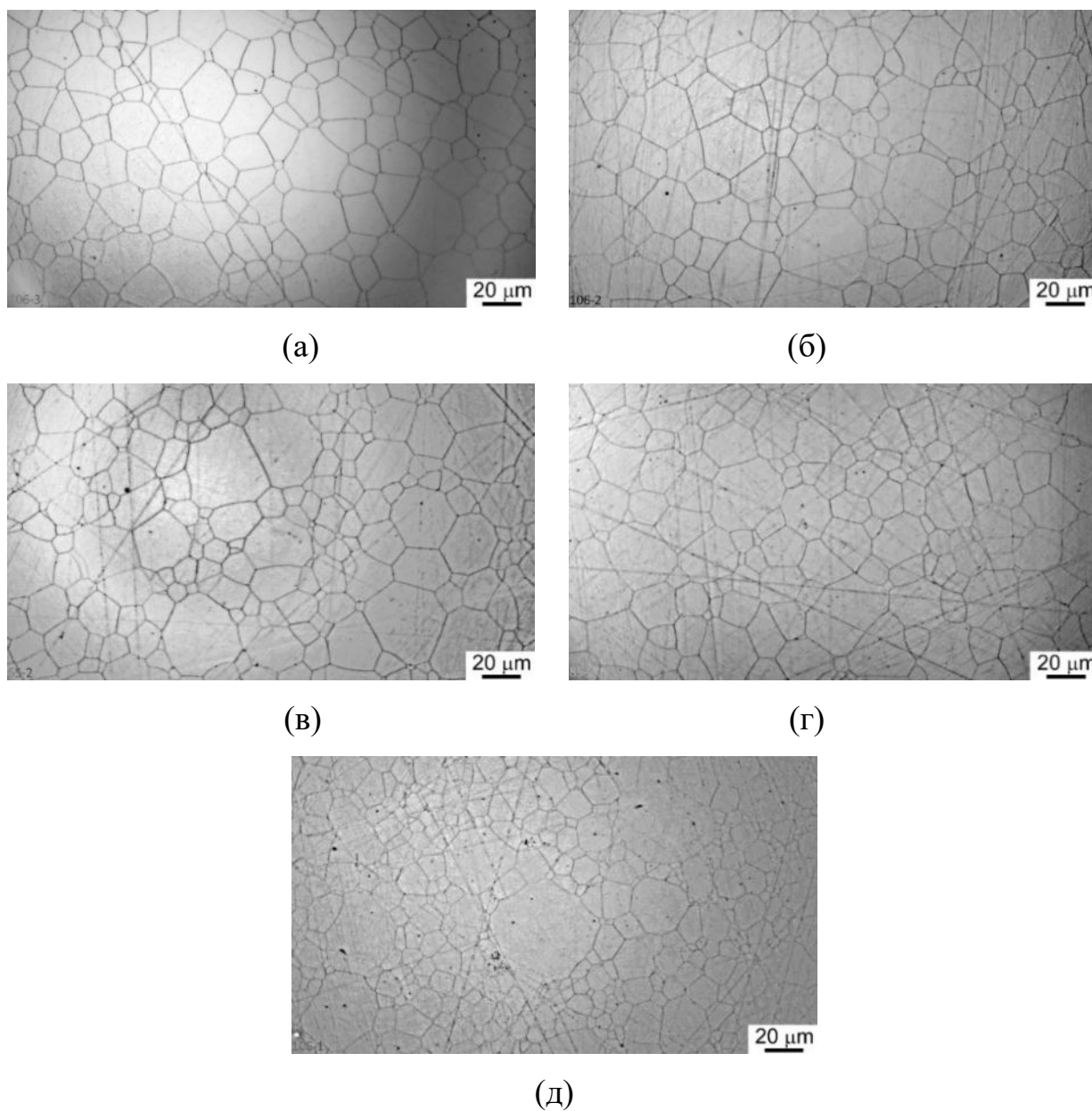


Рисунок 3.2 – Мікрофотографії поверхонь кераміки YAG:Sm^{3+} , спеченої при 1700°C (а), 1725°C (б), 1750°C (в), 1775°C (г) та 1800°C (д) протягом 10 годин

Основна фракція зерен знаходиться в діапазоні 1-55 мкм, а друга фракція, що має менший вміст, характеризується розміром зерен в діапазоні 70-90 мкм. Кераміка YAG:Sm³⁺, що отримана при 1800°C, характеризується середнім розміром зерна 19 мкм. Зменшення середнього розміру зерна у порівнянні з іншими зразками пов'язано зі збільшенням кількості дрібних зерен при підвищенні температури спікання, що притаманно початку процесу бімодального росту зерен [77, 78]. Морфологія та гранулометричний склад кераміки, спеченої при 1800°C, добре узгоджуються з раніше опублікованими даними [77]; окрім того, бімодальний ріст зерна може призвести до аномального росту зерна при більш високих температурах спікання. Атрибути початку бімодального росту зерен можуть бути пов'язані зі зміною енергій границь зерен при підвищенні температури консолідації [79].

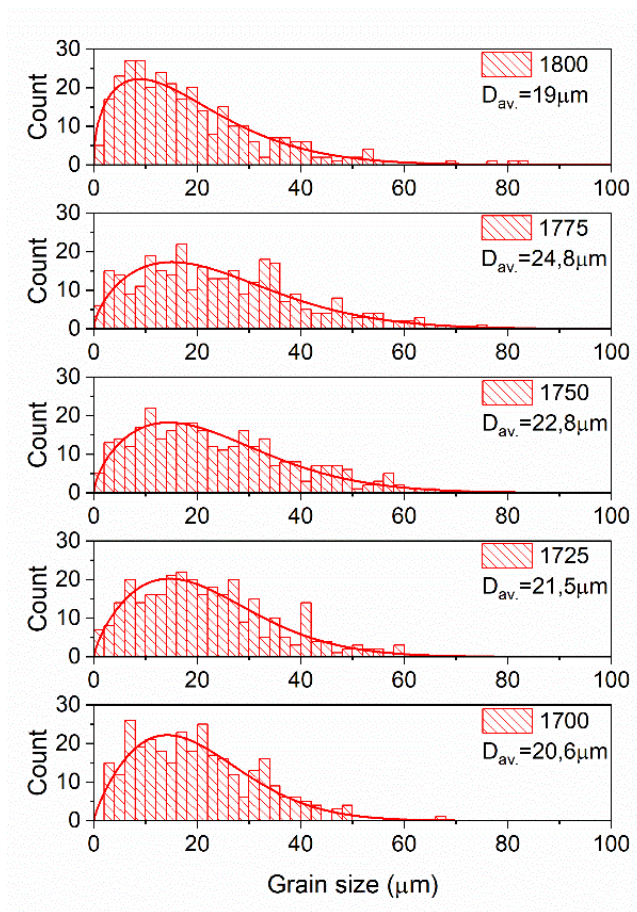


Рисунок 3.3 – Розподіл зерен за розмірами у кераміці YAG:Sm³⁺, яку отримано за різних температур спікання

Незважаючи на відносно низькі зміни середнього розміру зерен кераміки YAG:Sm^{3+} , спеченої за різних температур, профіль розподілу зерен за розмірами стає ширшим (рис. 3.3). Відмінність розподілу розмірів зерен, що виникає при збільшенні температури спікання, може бути пов'язана з різною рухливістю границь зерен [80]. Таким чином, введення іонів самарію може призводити до часткової сегрегації іонів самарію по границях зерен, як це спостерігалось для кераміки $\text{YAG:Cr}^{4+}, \text{Ca}^{2+}$ [81].

Існує імперічна модель, яка стверджує, що тенденція до сегрегації домішкових іонів по границях зерен кераміки є схожа до процесу відтиснення домішки фронтом кристалізації при вирощуванні монокристалів. Тому для оцінки схильності до сегрегації можна використовувати загальні відомості про коефіцієнти сегрегації, доступні для кристалів гранату, вирощених кристалізацією із розплаву [82]. На рис. 3.4а проілюстровано процеси утворення кристалів з рідкої (ліворуч) та твердої (праворуч) фази. В обох випадках на межі росту перший сусідній шар вихідної речовини є невпорядкованим щодо зростаючого зерна. У випадку кристалізації за участі рідкої фази другий шар все ще є не впорядкованим, в той час як у випадку кристалізації з твердої речовини другий шар утворений атомами, оточеними

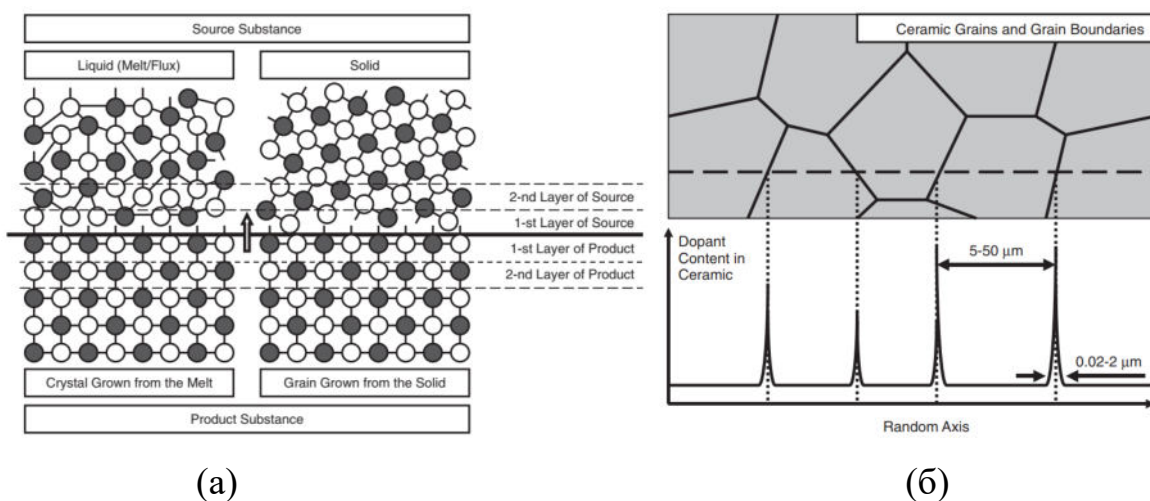


Рисунок 3.4 – Схематична діаграма зв'язку кристала з частинками першого сусіднього шару вихідної речовини (а), розподіл легуючої домішки в кераміці YAG у випадку коефіцієнта сегрегації $k < 1$ (б) [82]

більш-менш впорядкованими сусідами. Однак зчеплення атомів, розташованих на межах зерен, з їх сусідами (рис. 3.4а, праворуч) є відносно слабким у порівнянні з атомами, розташованими всередині кристалічних зерен. Тому їхня рухливість відносно висока, що можна порівняти з такою в рідинах. Як наслідок, прикордонні шари поведуться подібно до рідкої фази з підвищеною здатністю атомів/іонів до міграції та сегрегації [82].

Експериментальні дослідження продемонстрували, що легуючі іони в керамічних гранатах здебільшого розташовані поблизу меж зерен (рис. 3.4б) [83, 84]. Відомо, що вірогідність сегрегації тим вища чим менший ефективний коефіцієнт розподілу між твердою та рідкою фазами в процесі вирощування монокристалів з розплаву [82]. За запропонованою [6] лінійною залежністю коефіцієнта розподілу k і розміром допantu RE коефіцієнт розподілу Sm^{3+} в матриці YAG становить 0,4 (рис. 3.5а). У роботі [42] було проведено систематичне дослідження коефіцієнт розподілу k для всього діапазону легуючих речовин RE в кристалах YAG та встановлено, що коефіцієнт розподілу Sm^{3+} в матриці YAG складає 0,3 (рис. 3.5б) Це означає, що ймовірність часткової сегрегації катіонів самарію на границях зерен видається достатньо високою.

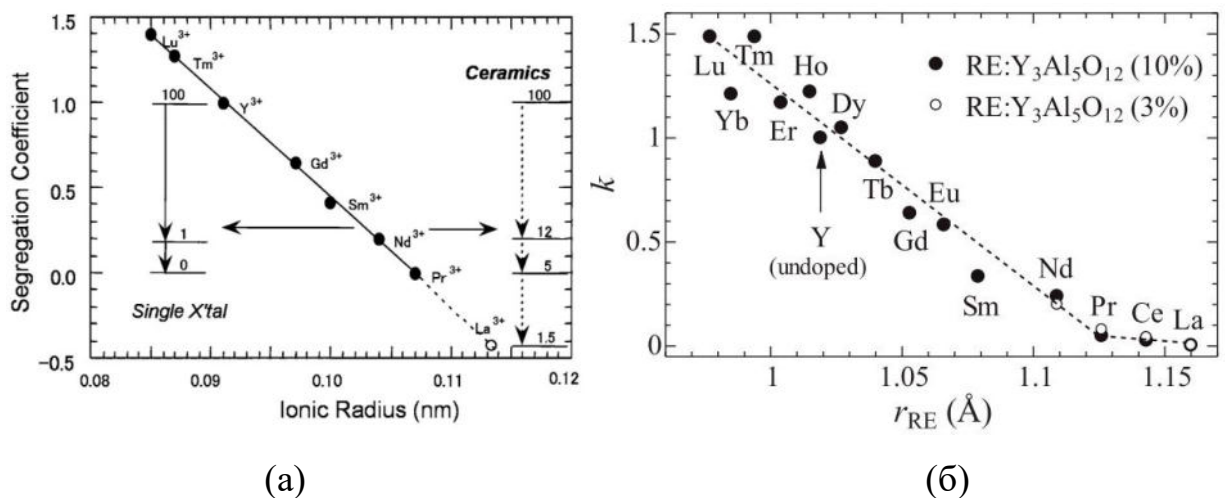


Рисунок 3.5 – Коефіцієнт розподілу рідкоземельних іонів у монокристалах YAG [6, 42]

Сегрегація легуючої домішки на границях зерен призводить до зміни енергії границь зерен та їх рухливості. Ймовірність утворення комплексів границь зерен з різною енергією збільшується як зі зростанням температури отримання, так і з ростом концентрації легуючої домішки на межі зерен, яка збільшується з розміром зерен у зразку постійного об'єму. Зміна енергії меж зерен опосередковано впливає на розподіл меж зерен у зразку. З досліджень [85] відомо, що існує обернений зв'язок між енергією зерна та популяцією границь зерен в полікристалах. Це означає, що під час росту зерна границі з вищою енергією переважно усуваються на користь меж з низькою енергією [86, 87]. Це пояснює зменшення середнього розміру зерна при бімодальному рості зерен. Початок бімодального росту зерен в кераміці, отриманій за температури 1800°C, може бути результатом співіснування двох або більше типів границь зерен, так званих «комплексонів», що мають різну рухливість. На рис. 3.6 схематично показано, що неупорядковані та більш рухливі комплексони оточують зерна, схильні до аномального росту, тоді як більш упорядковані комплексони знаходяться на границях зерен, що зростають за нормальним механізмом. Границі зерен, що ростуть нормально, мають у середньому одношарову структуру, тоді як зерна, що ростуть аномально, мають багатшарову структуру та більшу рухливість.

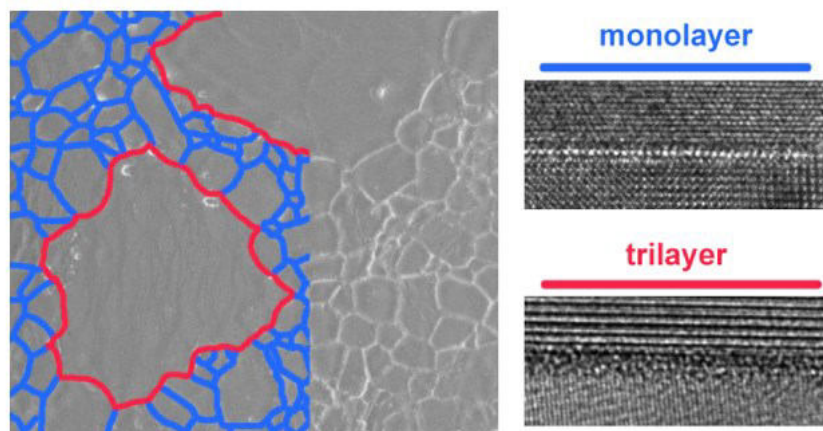
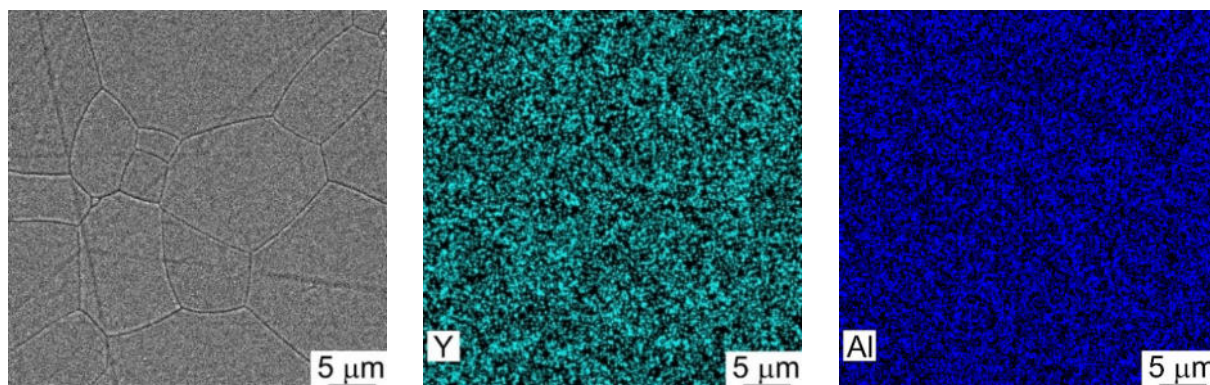


Рисунок 3.6 – Схематична діаграма, яка показує, що аномальні зерна оточені більш неупорядкованими границями (наприклад, тришаровими) з більшою

рухливістю (позначені червоним коліром), тоді як нормальні зерна мають більш упорядковані границі (наприклад, одношарові) з меншою рухливістю (позначені синім коліром) [80]

3.2 Структурно-фазовий стан високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm³⁺

Для вивчення однорідності кераміки YAG:Sm³⁺ на мікрорівні, було проведено енерго-дисперсійну рентгенівську спектроскопію (EDS) кераміки, що спечена за різних температур. В якості прикладу, на рис. 3.7 наведено SEM-зображення та карти розподілу елементів кераміки, синтезованої при 1725°C. Результати демонструють, що кераміка характеризується високою однорідністю хімічного складу незалежно від температури синтезу. Розподіл складових елементів та іонів Sm³⁺ ідентичні як у межах об'єму зерна, так і вздовж границь зерен. Випадання вторинних фаз або сегрегації домішкових іонів вздовж границь зерен не спостерігалось (в межах похибки методу). При цьому локальність методу EDS становить приблизно 1 мкм². Для визначення можливої сегрегації активатора вздовж границь зерен на нанорозмірі необхідні додаткові дослідження методами просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності (HRTEM) та EDS.



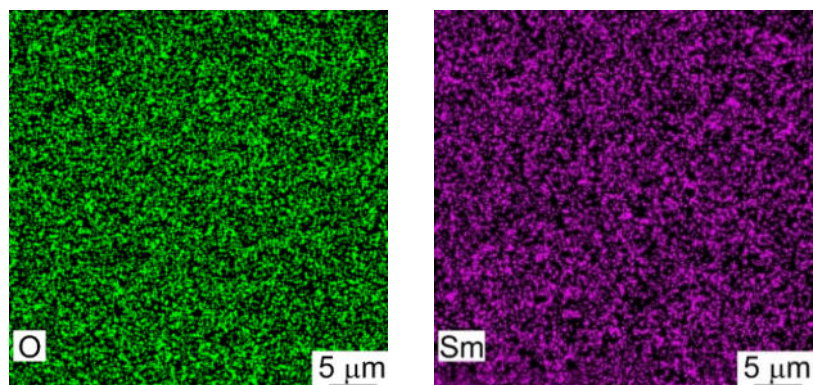


Рисунок 3.7 – FESEM зображення та просторовий розподіл елементів в кераміці YAG:Sm^{3+} , спеченої при 1725°C протягом 10 годин

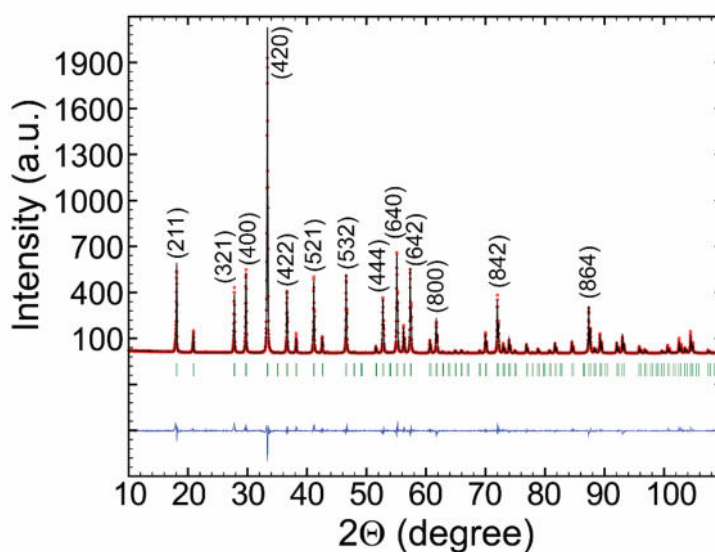


Рисунок 3.8 – Рентгенограма кераміки YAG:Sm^{3+} , спеченої при 1725°C протягом 10 годин. Рядки вертикальних смуг показують положення бреггівських рефлексів

Рентгенофазовий аналіз кераміки YAG:Sm^{3+} (5 ат.%), синтезованої при температурі 1725°C , показує, що вона належить до кубічної структури, яка відповідає однофазному ітрій-алюмінієвому гранату (рис. 3.8). У межах похибки методу XRD додаткових фаз виявлено не було. Параметр решітки YAG:Sm^{3+} (5 ат.%) становить $a=12,01380(4)$ Å, що вище, ніж у нелегованого матеріалу (картка JCPDS № 33-40 показує, що стала решітки монокристала YAG дорівнює $a=12,0091(2)$ Å). Це пов'язано з відмінностями в іонних радіусах іонів ітрію та самарію для координаційного числа $\text{CN}=8$: $r(\text{Y}^{3+})=0,116$

нм, $r(\text{Sm}^{3+})=0,122$ нм. Таким чином, введення більших іонів самарію в решітку ітрій-алюмінієвого гранату супроводжується утворенням твердого розчину заміщення $\text{Y}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{AG}$, який характеризується більшим параметром елементарної комірки.

3.3 Залежність оптичних властивостей кераміки $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ від умов консолідації

На рис. 3.9 показано спектри лінійного оптичного пропускання кераміки $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ (товщина 3,1 мм), а також теоретична межа пропускання для YAG , що враховує втрати на Френелівське відбиття світла з урахуванням дисперсії показника заломлення. Оптичний коефіцієнт пропускання кераміки, що отримана при різних температурах спікання, досить високий: 81-82,5% на довжині хвилі 808 нм, але все ще нижче теоретичного (84,3%). Коефіцієнт пропускання спочатку збільшується, а потім дещо зменшується при підвищенні температури отримання від 1700°C до 1800°C. Як правило, спікання кераміки здійснюється при найнижчій температурі, що забезпечує найбільш повне ущільнення за фіксований час витримки [52]. Як видно зі вставки на рис. 3.9, температура спікання 1700°C не забезпечує повного ущільнення не дивлячись на розвинену систему межзеренних меж. Зниження прозорості кераміки $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ при підвищенні температури ізотермічної витримки вище 1725°C пояснюється конкуренцією між процесами ущільнення (усадкою через видалення пор) та неущільнюючими механізмами (рекристалізацією). З підвищенням температури спікання швидкість усадки збільшується, але при цьому прискорюється і рекристалізація (рис. 3.2, 3.3). Таким чином, оптимальна температура спікання для кераміки $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ становить 1725°C – зразок, синтезований при цій температурі, демонструє оптичний коефіцієнт пропускання 82,5%. Кераміка, синтезована в дослідженому діапазоні температур, має відносно низьку пористість (у полі зору оптичного мікроскопа спостерігаються поодинокі пори з характерним розміром до 5 мкм (рис. 3.10)). Єдиним винятком є зразок, отриманий при

1800°C, який має набагато більшу концентрацію пор і велику частку субмікронних пор. При підвищенні температури спікання залишкова пористість дещо збільшується. Слід зазначити, що високолегована кераміка YAG:Sm³⁺ (5 ат.%) характеризується низькою швидкістю рекристалізації у дослідженому інтервалі температур (розмір зерна змінюється лише на 5 мкм), що може свідчити про слабкий вплив іонів самарію на рухливість границь зерен кераміки YAG.

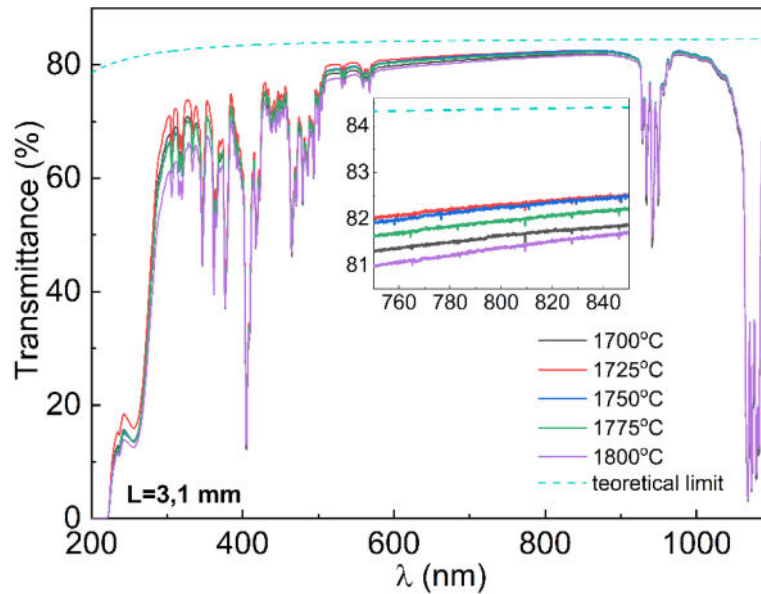


Рисунок 3.9 – Лінійне оптичне пропускання кераміки YAG:Sm³⁺, отриманої за різних температур спікання. На вставці показано оптичне пропускання кераміки поблизу довжини хвилі накачування 808 нм

Оптичні втрати α було розраховано на основі виміряного коефіцієнта пропускання, враховуючи поверхневе відбиття з обох сторін і зворотнє двічі відбите світло:

$$\alpha = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{(1-R)^2 * (1+R)^2}{T} \right) \quad (3.1)$$

де T – вимірний коефіцієнт пропускання, L – довжина зразку в напрямку поширення світла, R – відбиття Френеля (нормальний випадок падіння).

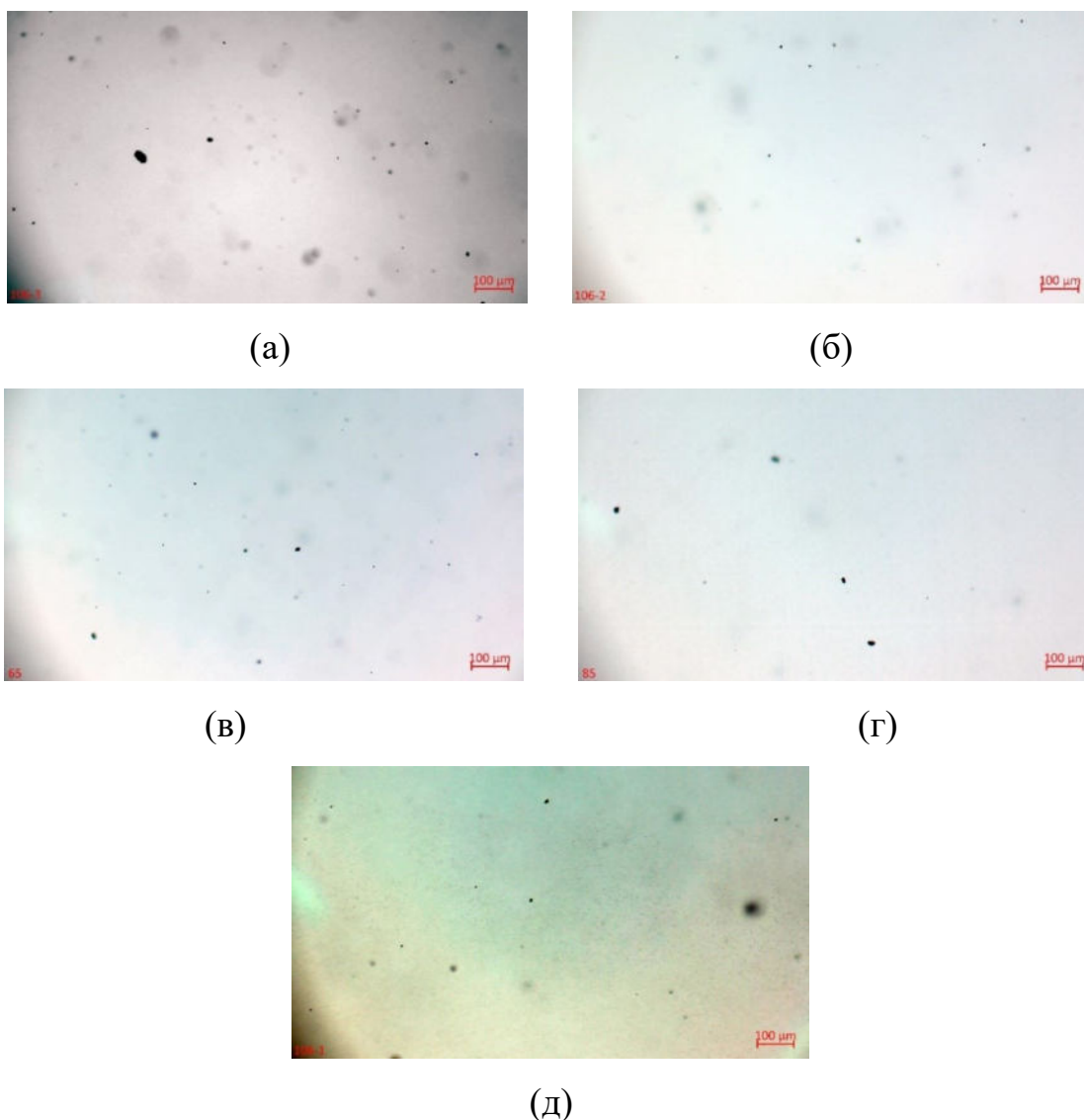
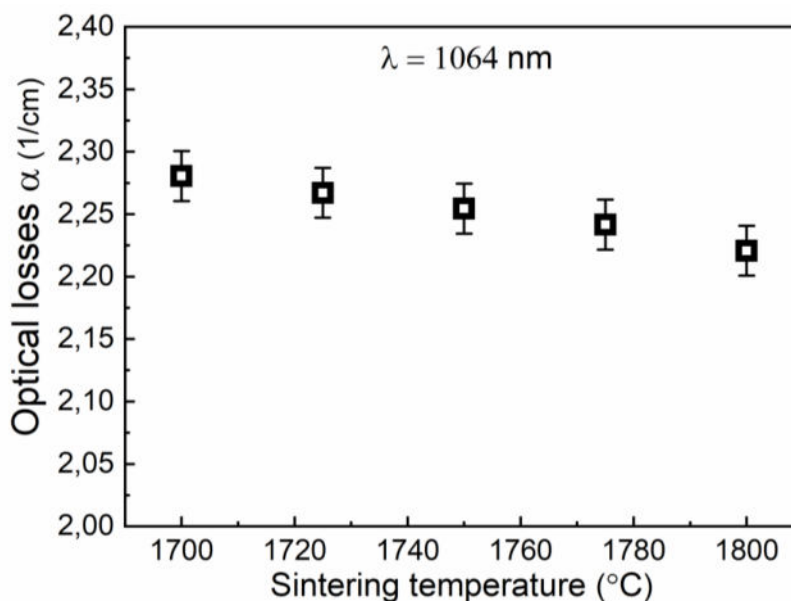


Рисунок 3.10 – Мікрофотографії керамік $YAG:Sm^{3+}$, що отримані при температурах спікання $1700^{\circ}C$ (а), $1725^{\circ}C$ (б), $1750^{\circ}C$ (в), $1775^{\circ}C$ (г) та $1800^{\circ}C$ (д)

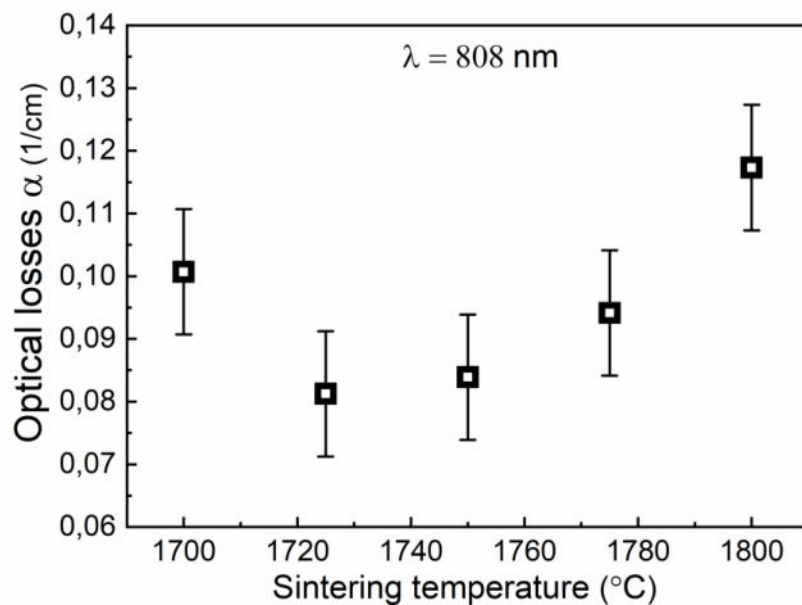
На рис. 3.11 наведено розрахункові значення оптичних втрат у кераміці $YAG:Sm^{3+}$, що отримано при різних температурах спікання, у двох діапазонах довжин хвиль, які представляють найбільший інтерес – 1064 нм та 808 нм. Оптичні втрати при 1064 нм в основному визначаються поглинанням іонів Sm^{3+} і практично не залежать від температури спікання. Коефіцієнт поглинання кераміки $YAG:Sm^{3+}$ на 1064 нм становить $\alpha_{1064} \approx 2,25 \text{ см}^{-1}$, це

означає, що близько 50% падаючого світла буде поглинено на товщині матеріалу 3 мм. Цього достатньо для ефективного інгібування паразитного випромінення при використанні отриманої кераміки у якості зовнішнього шару композитних лазерних середовищ на базі іонів Nd^{3+} .

Незначне зниження α_{1064} зі збільшенням температури спікання, ймовірно, викликано зменшенням оптичних втрат на розсієння за рахунок збільшення діаметра залишкових пор. У свою чергу, лінії поглинання іонів Sm^{3+} на 808 нм не спостерігаються. Таким чином, оптичні втрати, виявлені на цій довжині хвилі (α_{808}), обумовлені розсіюванням світла залишковими порами та іншими дефектами, що дозволяють використовувати його як індикатор оптичної якості кераміки. Як видно з рис. 3.11б, кераміка YAG:Sm^{3+} , яку спечено при 1725°C , має найменші втрати на розсіювання $\alpha_{808} \approx 0,08 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає втратам накачування менше 3% у 3 мм шарі цієї кераміки.



(a)



(б)

Рисунок 3.11 – Оптичні втрати на 1064 нм (а) та 808 нм (б) в кераміці YAG:Sm³⁺, які отримано при різних температурах спікання

3.4 Отримання комбінованої кераміки YAG:Sm³⁺/YAG:Nd³⁺/YAG:Sm³⁺ методом дифузійного зварювання

У композитному лазерному середовищі, що складається з легованої серцевини та зв'язаних шарів, необхідно забезпечити придушення паразитних коливань із збереженням їх прозорості для довжини хвилі накачування. Розглянемо процеси отримання комбінованої кераміки YAG:Sm³⁺/YAG:Nd³⁺/YAG:Sm³⁺ методом дифузійного зварювання. У якості вихідних керамік для одержання комбінованого елемента YAG:Sm³⁺/YAG:Nd³⁺/YAG:Sm³⁺ використовувалась кераміка YAG:Nd³⁺ (1 ат.%) та YAG:Sm³⁺ (5 ат.%), синтезована методом реакційного спікання у вакуумі. Зразки кераміки мали форму паралелепіпедів розмірами 22,7×4,45×3 мм, грані 22,7×4,45 мм були поліровані (рис. 3.12).

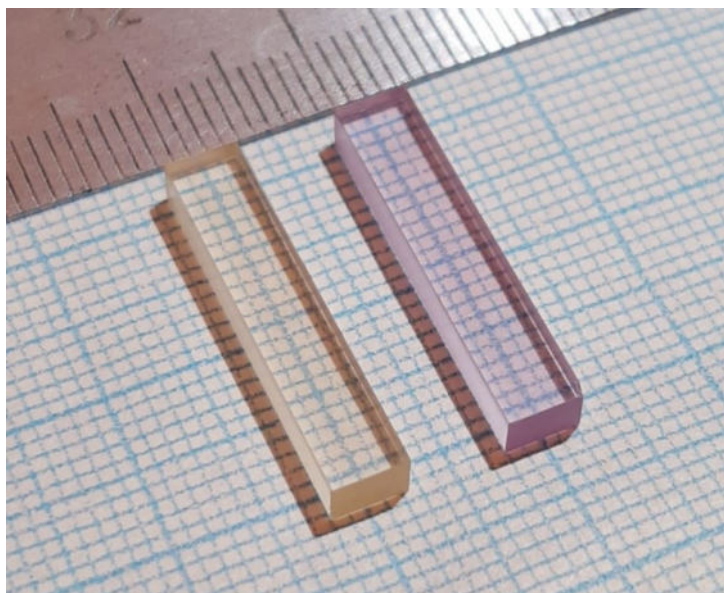


Рисунок 3.12 – Зовнішній вигляд вихідних зразків кераміки YAG:Sm^{3+} (зліва) та YAG:Nd^{3+} (справа)

Композитну кераміку $\text{YAG:Sm}^{3+}/\text{YAG:Nd}^{3+}/\text{YAG:Sm}^{3+}$ було отримано за допомогою традиційної техніки дифузійного з'єднання. Отриману збірку відпалювали у вакуумі при температурі 1800°C впродовж 5 годин. Разом зі збіркою відпал проходили 2 зразки-свідки, ідентичні до зразків кераміки YAG:Nd^{3+} та YAG:Sm^{3+} , використаних для з'єднання. Після вакуумного відпалу зразки піддавалися релаксаційному відпалу на повітрі за температури 1400°C впродовж 15 годин. Стан полірованих поверхонь зразків суттєво деградував під час відпалу внаслідок рекристалізації, тому отримані зразки проходили повторне відновлювальне полірування. Отриманий комбінований елемент зображено на рис. 3.13.

В поточному експерименті сумісно з отриманням композитного елемента $\text{YAG:Sm}^{3+}/\text{YAG:Nd}^{3+}/\text{YAG:Sm}^{3+}$ здійснено характеристизацію та відпал в умовах дифузійного зварювання зразків-свідків кераміки відповідних сполук, що переслідувало дві мети. По-перше, це необхідно для отримання репрезентативних референтних спектрів для оцінки обумовлених інтерфейсом оптичних втрат у композитному елементі. По-друге, вплив повторного відпалу

порівнянні з вихідною керамікою викликане видаленням або коалесценцією

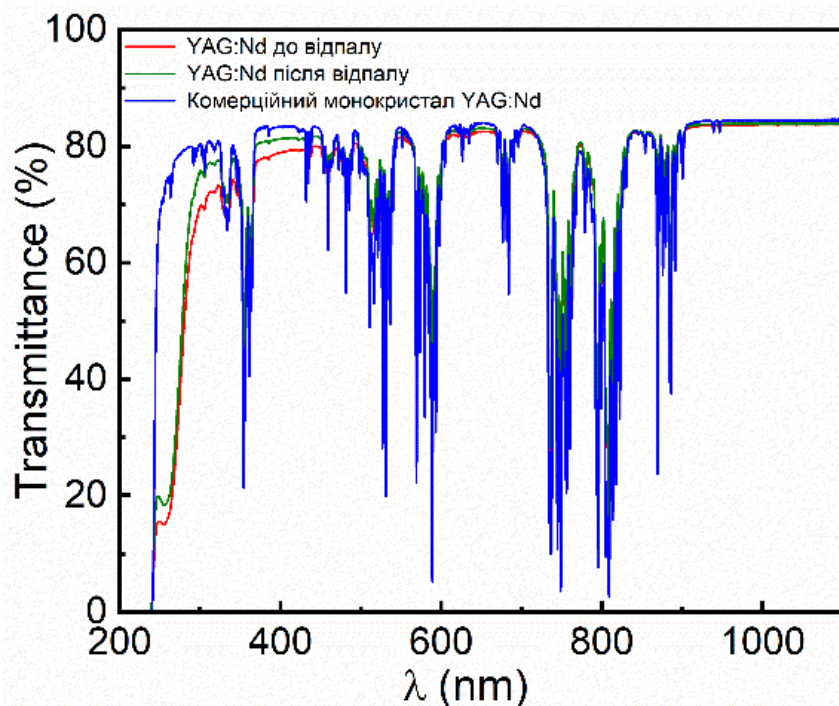


Рисунок 3.14 – Спектри пропускання кераміки YAG:Nd^{3+} (1 ат.%) до та після відпалу за умов дифузійного зварювання, та монокристалу YAG:Nd^{3+} (1,3 ат.%)

таких пор під час дифузійного зварювання, яке проводилося при температурі, близької до характерної температури синтезу кераміки YAG. Під час дифузійного зварювання керамічного композиту у кераміці активуються процеси спікання, з достатньою інтенсивністю для видалення дрібно-розмірної фракції залишкових пор та, як наслідок, суттєвого покращення оптичної якості кераміки.

Аналогічні спектри пропускання для кераміки та монокристалу YAG:Sm^{3+} (монокристал мав товщину 7 мм, та містив 3 ат.% іонів Sm^{3+}) представлено на рис. 3.15. У цьому випадку ефект збільшення величини пропускання суттєво менший, ніж для YAG:Nd^{3+} , але спостерігається в усьому спектральному діапазоні.

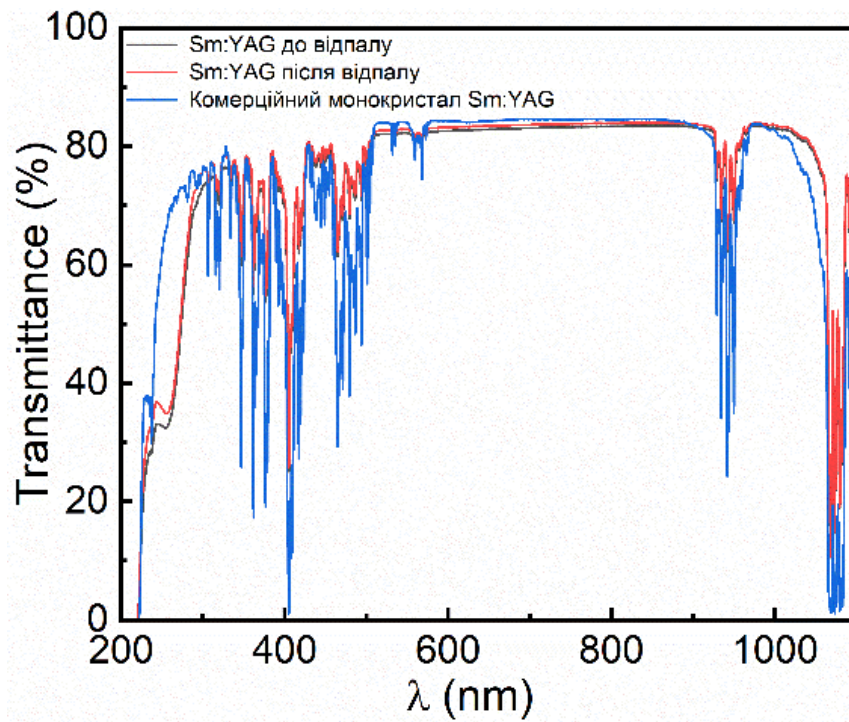


Рисунок 3.15 – Спектри кераміки YAG:Sm^{3+} 5 ат.% до та після відпалу за умов дифузійного зварювання, та монокристалу YAG:Sm^{3+} 3 ат.% (7 мм) для порівняння

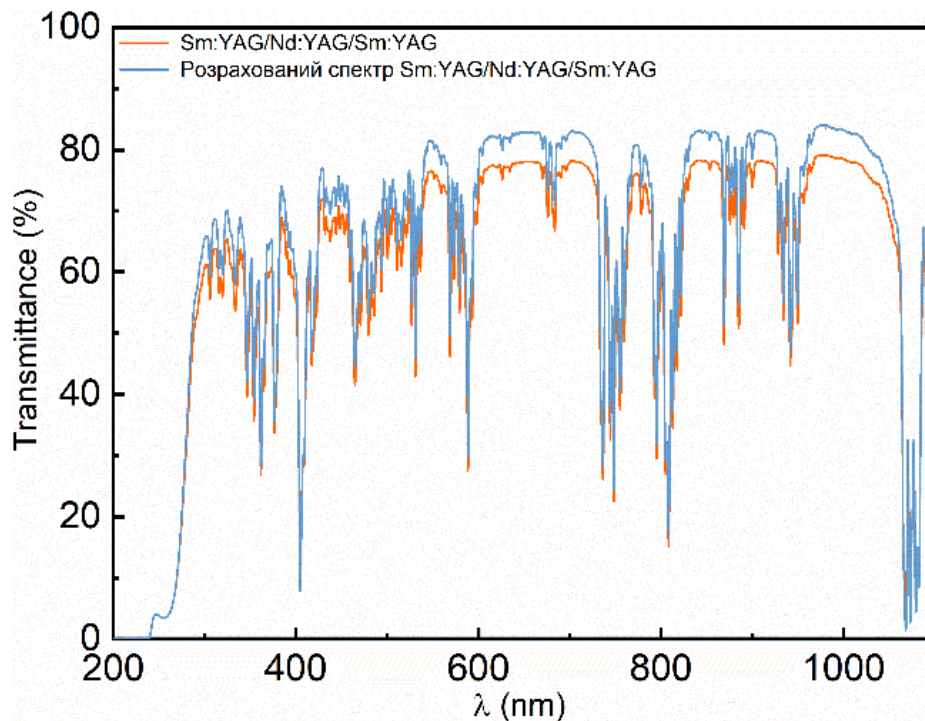


Рисунок 3.16 – Спектр оптичного пропускання керамічного елемента $\text{YAG:Sm}^{3+}/\text{YAG:Nd}^{3+}/\text{YAG:Sm}^{3+}$ та елемента $\text{YAG:Sm}^{3+}/\text{YAG:Nd}^{3+}/\text{YAG:Sm}^{3+}$ без втрат на інтерфейсах, розрахований за (3.4)

Для оцінки оптичної якості комбінованого елемента здійснено розрахунок спектру оптичного пропускання елемента $YAG:Sm^{3+}/YAG:Nd^{3+}/YAG:Sm^{3+}$ без втрат на інтерфейсах, з використанням вимірних спектрів зразків-свідків, що пройшли відпал сумісно з композитом. Для цього спектри представлено в термінах оптичної щільності D :

$$D = \log\left(\frac{(1-R(\lambda))^2}{T}\right), \quad (3.2)$$

де T – лінійне пропускання та R – коефіцієнт відбиття від поверхні, що залежить від довжини хвилі λ . Тоді якщо D_1 та D_2 – оптична щільність 3 мм зразків кераміки $YAG:Nd^{3+}$ та $YAG:Sm^{3+}$ відповідно, оптична щільність D_C композитного елемента 3+3+3 мм $YAG:Sm^{3+}/YAG:Nd^{3+}/YAG:Sm^{3+}$ має складати:

$$D_C = D_1 + 2D_2, \quad (3.3)$$

а його величина пропускання T_C :

$$T_C = (1 - R(\lambda))^2 * 10^{[-D_C]}. \quad (3.4)$$

Порівняння спектрів оптичного пропускання, виміряного для керамічного елемента $YAG:Sm^{3+}/YAG:Nd^{3+}/YAG:Sm^{3+}$ та розрахованого з (3.4) представлено на рис. 3.16. Величина оптичного пропускання реального зразка поступається розрахунку приблизно на 5% в дослідженому спектральному діапазоні. Ці додаткові втрати мають бути обумовлені інтерфейсами комбінованого елемента.

Області інтерфейсів комбінованого керамічного елемента $YAG:Sm^{3+}/YAG:Nd^{3+}/YAG:Sm^{3+}$ досліджено за допомогою оптичного мікроскопу. Приклади відповідних мікрознімків зображено на рис. 3.17. Як

можна бачити, в області обох інтерфейсів зосереджена значна кількість залишкових пор (для порівняння, за межами інтерфейсів спостерігається від нуля до п'яти пор на площину, рівну площині знімків на рис. 3.17). Пори мають розміри $\sim 5-10$ мкм, тобто є крупними по відношенню до довжини хвилі світла у досліджуваному оптичному діапазоні (0,2-1,1 мкм) – це може пояснювати низьку залежність додаткових оптичних втрат від довжини хвилі у композиті (рис. 3.16).

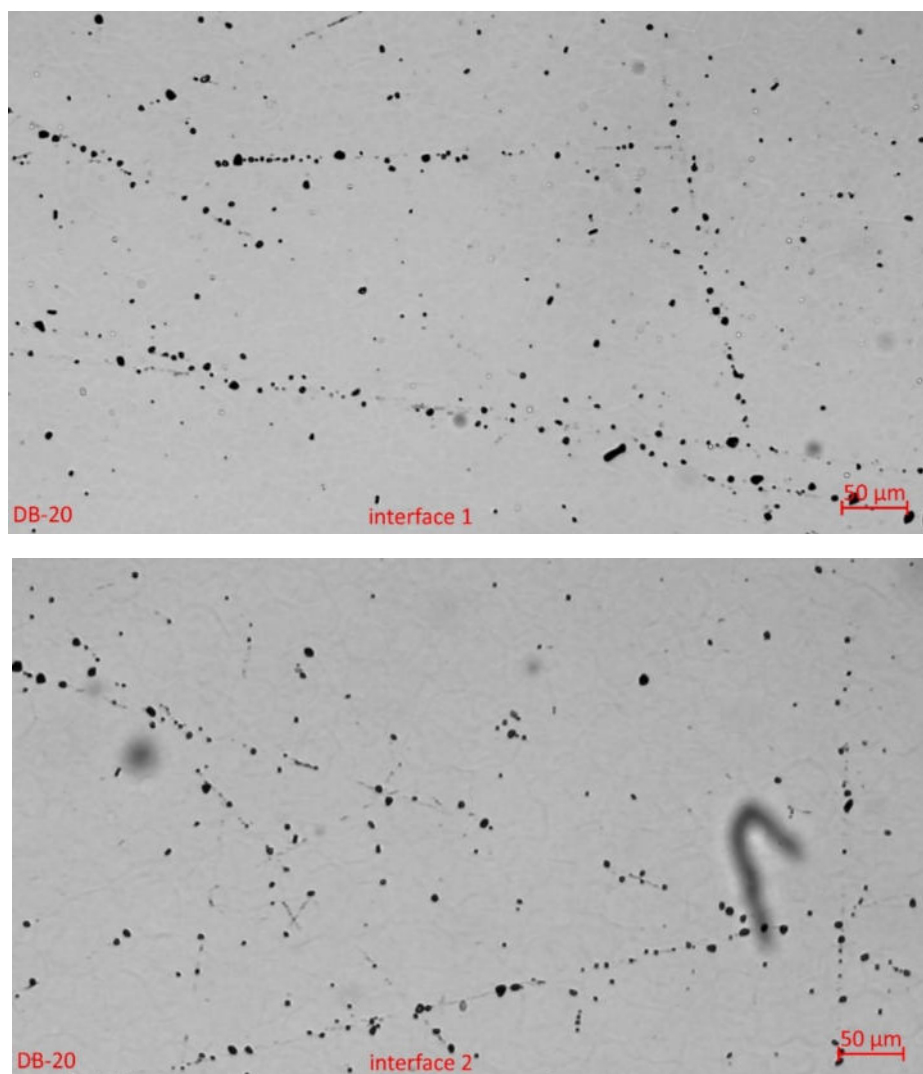


Рисунок 3.17 – Мікрознімки двох інтерфейсів в комбінованому керамічному елементі в режимі світла, що проходить

Звертає на себе увагу те, що більшість пор упорядковані вздовж прямих або майже прямих ліній. При порівнянні з мікрознімками поверхонь

використаних вихідних зразків кераміки (рис. 3.18) можна зробити висновок, що утворення дефектів інтерфейсу обумовлено подряпинами вихідних поверхонь, що частково «залікувалися» до стану ізольованих пор. З огляду на те, що розміри цих пор (~5-10 мкм) близькі до розміру кристалічних зерен у кераміці, і згідно відомих механізмів ущільнення кераміки при спіканні без прикладення тиску механізми для видалення таких пор відсутні, тому треба очікувати, що вони збережуть стабільність у випадку варіювання температури та/або тривалості відпалу при дифузійному зварюванні.

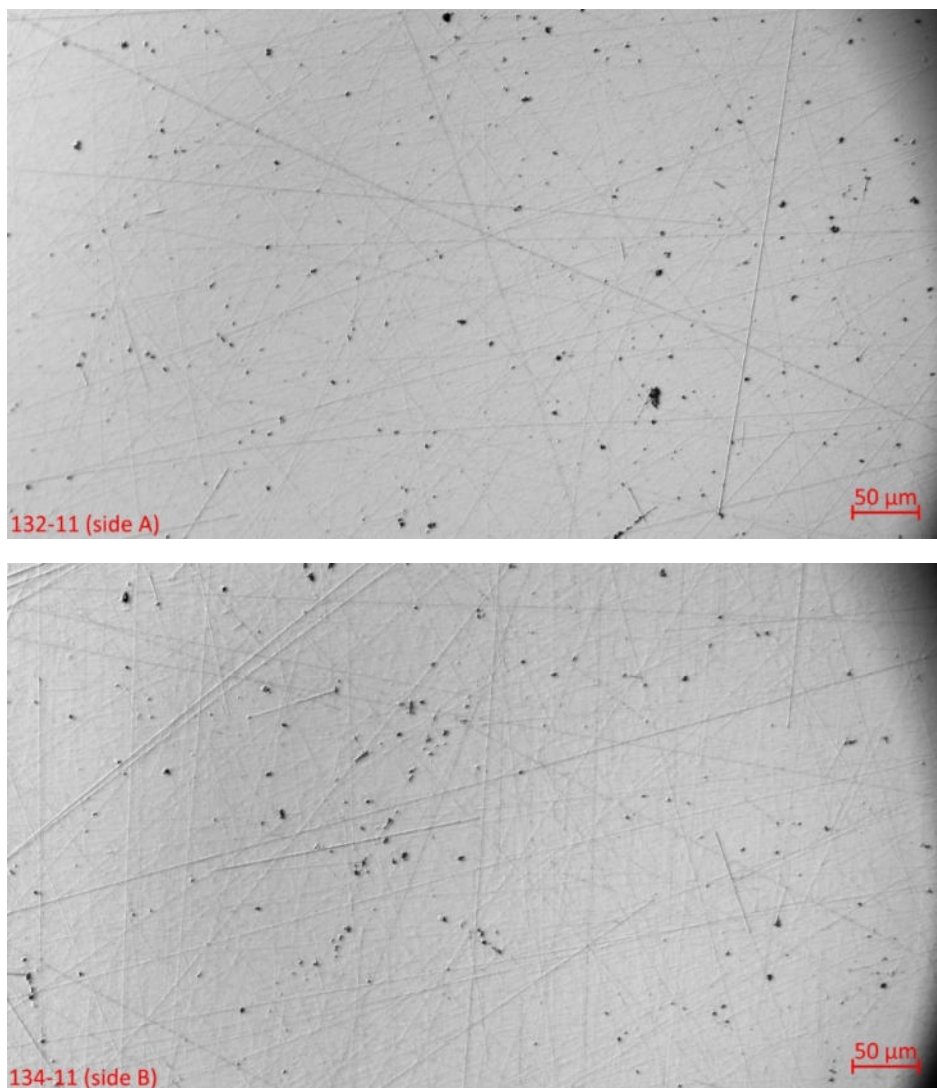


Рисунок 3.18 – Мікрознімки поверхні кераміки, використаної для дифузійного зварювання, в режимі відбитого світла

3.5 Висновки до розділу 3

1. Досліджено вплив умов консолідації на оптичні властивості та структурно-фазовий стан кераміки YAG:Sm³⁺ (5 ат.%). Оптимізовано базовий підхід та визначено фізико-технологічні параметри синтезу оптичної кераміки YAG:Sm³⁺ методом реакційного спікання у вакуумі, що забезпечують одержання прозорої кераміки оптичної якості. Показано що, температура консолідації 1700°C не забезпечує достатньої енергії активації процесів ущільнення та видалення пор.

2. Встановлено оптимальні умови консолідації (1725°C), що забезпечують повне видалення пор та формування кераміки YAG:Sm³⁺ (5 ат.%) з оптичними втратами 0,08 см⁻¹ на довжині хвилі 808 нм, середнім розміром зерен ≈20 мкм та коефіцієнтом оптичного поглинання $\alpha \approx 2,25 \text{ см}^{-1}$ на довжині хвилі 1064 нм (T=1725°C, 10 годин), що перевищує значення відомі з літератури. Показано, що підвищення температури консолідації до 1800°C приводить до початку бімодального росту зерен в кераміці внаслідок співіснування двох або більше комплексонів з різною рухливістю. Аномальний ріст зерен, за температури ізотермічної витримки 1800°C, супроводжується захватом пор в об'єм зерна, що ускладнює подальше ущільнення та призводить до зниження оптичної якості.

3. Показано, що дифузійне зварювання супроводжується збільшенням оптичної якості кераміки, що обумовлено тим, що термічна дія при дифузійному зварюванні виступає додатковим етапом спікання, при якому відбувається видалення або коалесценція нанопор в об'ємі кераміки. Інтерфейс усіх зразків містить помітну кількість пор, проте більшість з них є слідами дефектів вихідних поверхонь, що з'єднуються.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІОНІВ САМАРІЮ НА МІКРОСТРУКТУРУ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ $YAG:Sm^{3+}$

На даний час важко спрогнозувати усі перешкоди, пов'язані з отриманням та інтеграцією кераміки $YAG:Sm^{3+}$ у лазерні прилади. Оскільки ми маємо справу з високолегованою $YAG:Sm^{3+}$ керамікою (комерційні монокристали звичайно мають концентрацію самарію менше 3 ат.%), важливо забезпечити відсутність додаткових фаз на міжзеренних межах кераміки. Алі та соавт. досліджували вплив концентрації іонів Sm^{3+} на спектроскопію та оптичні властивості нанокристалічного $YAG:Sm^{3+}$, синтезованого методом співосадження [39]. Було встановлено, що у концентраційному діапазоні Sm^{3+} з 0,5 до 8 мол.% не спостерігалось формування домішкових фаз.

На відміну від монокристалів, полікристалічна кераміка може вміщати вищу концентрацію легуючої домішки, що вкрай перспективно для досягнення більш високої вихідної потужності. Технологія реакційного спікання дозволяє отримувати керамічні матеріали на основі YAG з контрольованою концентрацією домішок, яка обмежена лише відповідною діаграмою стану (наприклад, для іонів Nd^{3+} це концентрація ≤ 9 ат.%, для Y^{3+} – до 100% [45] без порушення монофазності структури). Як було показано в Розділі 1, межа розчинності іонів самарію в кристалічній структурі ітрій-алюмінієвого гранату на сьогодні невідома. Даний розділ присвячено вивченню впливу концентрації іонів Sm^{3+} на особливості процесів ущільнення високолегованої кераміки $YAG:Sm^{3+}$, а також визначенню її оптичних властивостей.

4.1 Структурно-фазовий стан кераміки $YAG:Sm^{3+}$ (3-15 ат.%)

На рис. 4.1 наведено фотографії полірованих зразків прозорої кераміки $YAG:Sm^{3+}$, легованих в діапазоні концентрацій іонів Sm^{3+} 3-15 ат.% та

отриманих методом реакційного вакуумного спікання при температурі 1725°C. Видно, що зразки мають світло-жовтий колір (інтенсивність забарвлення зростає із зростанням концентрації іонів Sm^{3+}) і характеризуються високим ступенем оптичної прозорості.

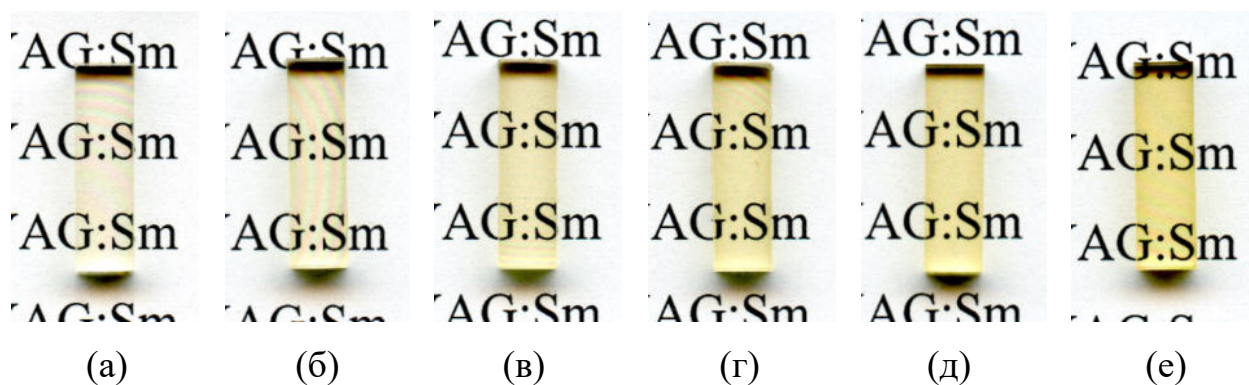
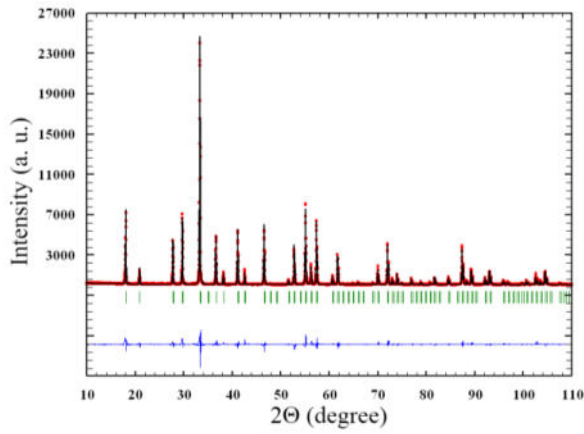
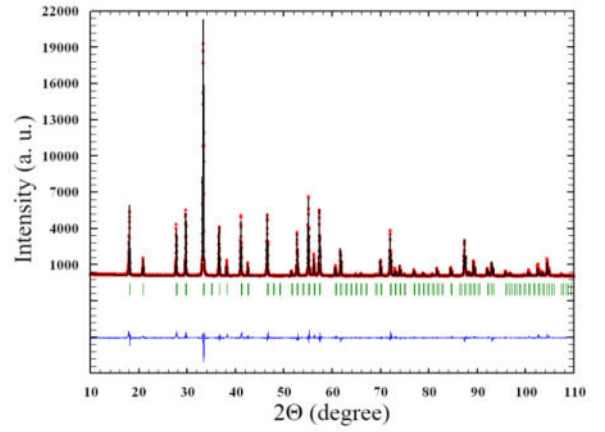


Рисунок 4.1 – Фотографії полірованої кераміки YAG:Sm^{3+} (товщиною 3 мм), спеченої при 1725°C, для різних концентрацій іонів Sm^{3+} : 3 ат.% (а), 5% ат.% (б), 7% ат.% (в), 9% ат.% (г), 11% ат.% (д) та 15% ат.% (е)

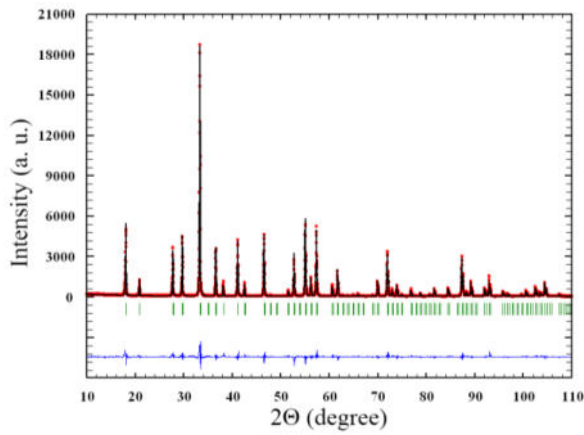
Рентгенівські дифрактограми прозорої кераміки YAG:Sm^{3+} свідчать, що зразки в діапазоні концентрацій 3-15 ат.% є монофазними та індексуються кубічною фазою YAG (рис. 4.2). Усі зразки демонстрували різкі дифракційні піки, що вказує на їх чудову кристалічність після спікання. Проміжні вторинні фази в цьому інтервалі концентрацій не виявляються. Це означає, що іони Sm^{3+} у дослідженому інтервалі концентрацій формують тверді розчини заміщення $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AG}$ в межах похибки методу, яка складає 1-3 ваг.%.



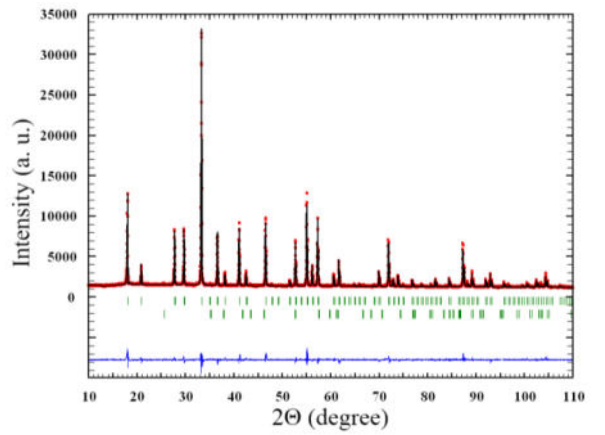
(a)



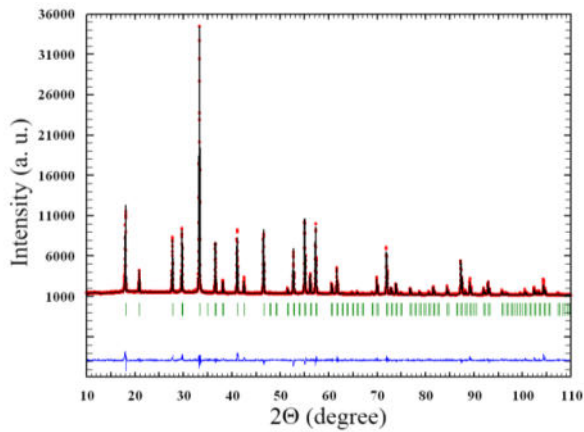
(б)



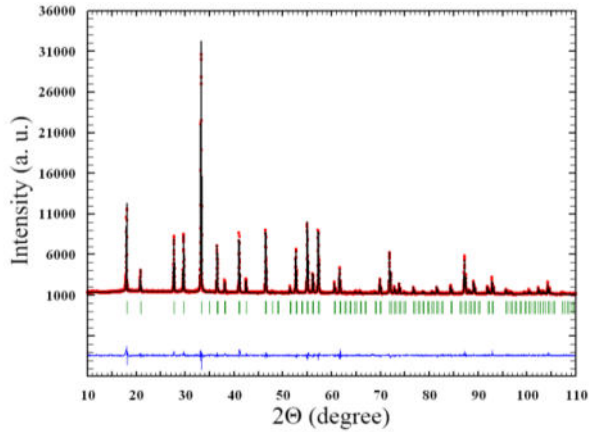
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 4.2 – Рентгенограми прозорої кераміки YAG:Sm^{3+} , спеченої при 1725°C , для різних концентрацій іонів Sm^{3+} : 3 ат.% (а), 5% ат.% (б), 7% ат.% (в), 9% ат.% (г), 11% ат.% (д) та 15% ат.% (е)

Параметри решітки a прозорої кераміки $YAG:Sm^{3+}$ як функція концентрації іонів Sm^{3+} , розраховані за методом Рітвельда, наведено на рис. 4.5. Параметр елементарної комірки лінійно зростає від $12,01055\text{Å}$ до $12,02937\text{Å}$ зі збільшенням концентрації активатора від 3 ат.% до 15 ат.%, згідно з правилом Вегарда. Така поведінка зумовлена вищим іонним радіусом іонів Sm^{3+} ($1,079\text{Å}$) у додекаедричній позиції структури граната порівняно з іонами Y^{3+} ($1,019\text{Å}$). Різниця між іонними радіусами іонів Y^{3+} та Sm^{3+} не перевищує 10%, тому заміщення іонів Y^{3+} на Sm^{3+} супроводжується утворенням твердих розчинів із більшими параметрами ґратки порівняно з нелегованим YAG ($a=12,0091(2)\text{Å}$, картка JCPDS № 33-40).

Теоретичну оцінку параметра кристалічної ґратки твердих розчинів проводили згідно [88, 89]:

$$a_s = 7,029540 + 3,312770r_A + 2,493980r_B + 3,341240r_C - 0,877580r_Ar_B - 1,387770r_Ar_C \quad (4.1)$$

де a_s — теоретичний параметр кристалічної решітки, а r_A , r_B і r_C — іонні радіуси Шеннона для атомів у положеннях А, В і С, характерні для структури типу граната $A_3B_2C_3O_{12}$ [90, 91]. Знайдено, що параметр решітки для $Sm_3Al_5O_{12}$, розрахований за допомогою рівняння (4.1), становить $12,1508\text{Å}$. Як видно з рис. 4.5, теоретичний параметр ґратки дещо вищий за експериментальний для нижчих концентрацій іонів самарію, що може бути пов'язано з наявністю добавки для спікання SiO_2 . Відомо, що спікання YAG з добавкою SiO_2 призводить до заміщення іонів Al^{3+} ($0,53\text{Å}$) меншими іонами Si^{4+} ($0,4\text{Å}$) у структурі граната, що призводить до зменшення параметра ґратки порівняно з нелегованою Si^{4+} керамікою YAG [92].

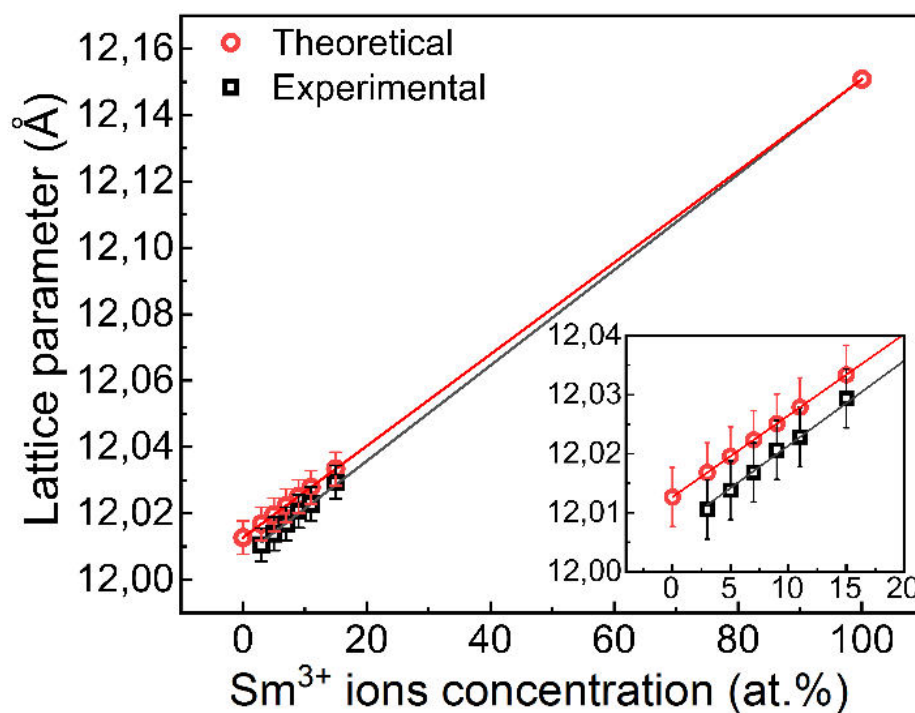


Рисунок 4.3 – Параметр решітки кераміки YAG:Sm³⁺ (3-15 ат.%) як функція концентрації іонів Sm³⁺

4.2 Вплив концентрації іонів самарію на мікроструктуру оптичної кераміки YAG:Sm³⁺

Морфологія кераміки YAG:Sm³⁺ (3-15 ат.%), спеченої при 1725°C, характеризується однорідною мікроструктурою з невеликою кількістю поодиноких пор (характерний розмір пор до 5 мкм), з чіткими плоскими межами зерен (рис. 4.4), що свідчить про завершеність процесу спікання [93]. Аномальний ріст зерен не спостерігався. У кераміках, легованих 3-9 ат.% іонів самарію, вторинних фаз вздовж границь зерен не спостерігалось, що свідчить про повне входження іонів Sm³⁺ у структуру гранату з утворенням твердих розчинів заміщення. Однак, при концентрації Sm³⁺ 11 ат.% і більше вздовж границь зерен кераміки YAG:Sm³⁺ утворюється невелика кількість вторинних фаз (рис. 4.4 д, е), що може вказувати на розпад пересиченого твердого розчину заміщення Y_{1-x}Sm_xAG.

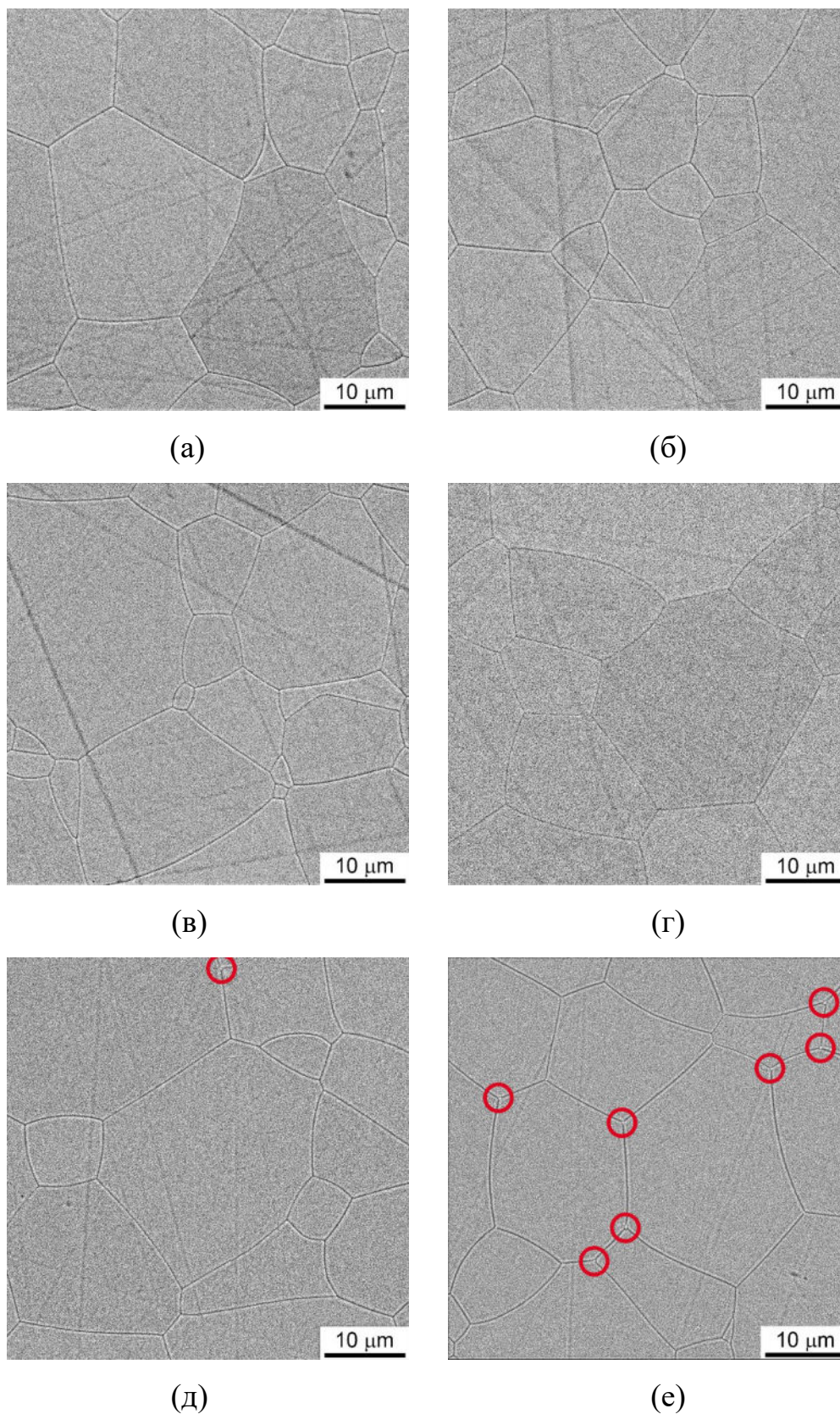


Рисунок 4.4 – СЕМ прозорі кераміки $YAG:Sm^{3+}$, спеченої при $1725^{\circ}C$, для різних концентрацій іонів Sm^{3+} : 3 ат.%(а), 5% ат.%(б), 7% ат.%(в), 9% ат.%(г), 11% ат.%(д) та 15% ат.%(е)

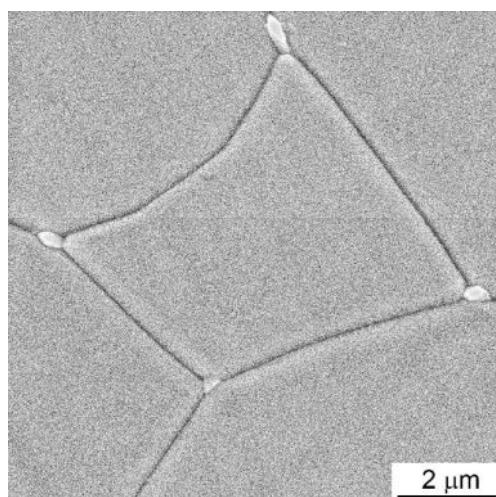
Результати, отримані за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) для всіх досліджених зразків кераміки $YAG:Sm^{3+}$, представлені в табл. 4.1. Основні елементи (Y, Al, O) та іони активатора (Sm) розподілені рівномірно як у об'ємі зерна, так і на границях зерен та добре описуються стехіометрією гранату в межах похибка методу. Проте вторинна фаза, виявлена в $YAG:Sm^{3+}$ (≥ 11 ат.%) (рис. 4.5а і б), містить підвищену кількість Sm, на додаток до виявлених кремнію і кальцію (табл. 4.2 і рис. 4.5в). Наявність слідових кількостей кальцію у вторинній фазі пов'язана із забрудненням полірованої кераміки під час термічного травлення в тиглях з оксиду алюмінію чистотою 99,7%. До теперішнього часу дані про практичний синтез і характеристики як монокристалічного, так і керамічного $Sm_3Al_5O_{12}$ недоступні через термодинамічну нестабільність відносно $SmAP$ і Al_2O_3 [40, 94]. Можна припустити, що в кераміці $YAG:Sm^{3+}$ з концентрацією самарію 11, 15 ат.% домішкова фаза утворюється внаслідок часткового розпаду пересиченого твердого розчину заміщення $Y_{1-x}Sm_xAG$ на перовскіт $Y_{1-x}Sm_xAlO_3$ та Al_2O_3 . Це припущення добре узгоджується з результатами EDX аналізу. Співвідношення для вторинної фази $(Y+Sm)/Al$ трохи вище, ніж співвідношення, знайдене для фази об'єму зерна кераміки (табл. 4.1 і 4.2). Співвідношення $(Y+Sm)/Al$ для вторинної фази на основі точкового EDX-аналізу виявилось 0,75, що має стехіометрію, зміщену до фази перовскіту $Y_{1-x}Sm_xAlO_3$ ($(Y+Sm)/Al=1$) порівняно з 0,6 для $(Sm+Y)AG$. Однак у випадку відносно невеликих утворень точковий аналіз EDX може дати спотворене уявлення про його склад, оскільки частина сигналу EDX також надходить з об'ємної фази.

Оскільки за результатами рентгенофазового аналізу у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій кераміка $YAG:Sm^{3+}$ є монофазною та параметр елементарної ґратки лінійно зростає з концентрацією Sm^{3+} згідно з правилом Вегарда межа розчинності іонів Sm^{3+} в кристалічній структурі YAG не була досягнута. Утворення домішкових фаз в кераміці $YAG:Sm^{3+}$ (11,

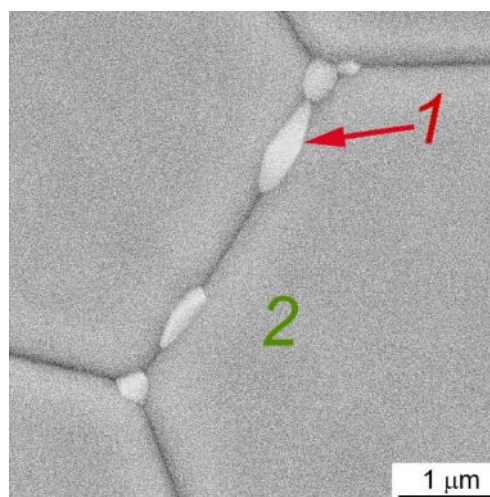
15 ат.%) скоріше за все пов'язано з технічними параметрами отримання кераміки, такими як недостатня швидкість охолодження. Подібна поведінка спостерігалась для кераміки YAG:Nd³⁺ легованої Si⁴⁺ [95].

Таблиця 4.1 – Елементний склад кераміки YAG:Sm³⁺ визначений за допомогою аналізу EDX площею 100 мкм². Невизначеність для окремих елементів спричинена похибкою вимірювання EDX близько 10%. Похибка розрахунку співвідношення визначається максимальною похибкою, яку дає дисперсія концентрацій окремих елементів

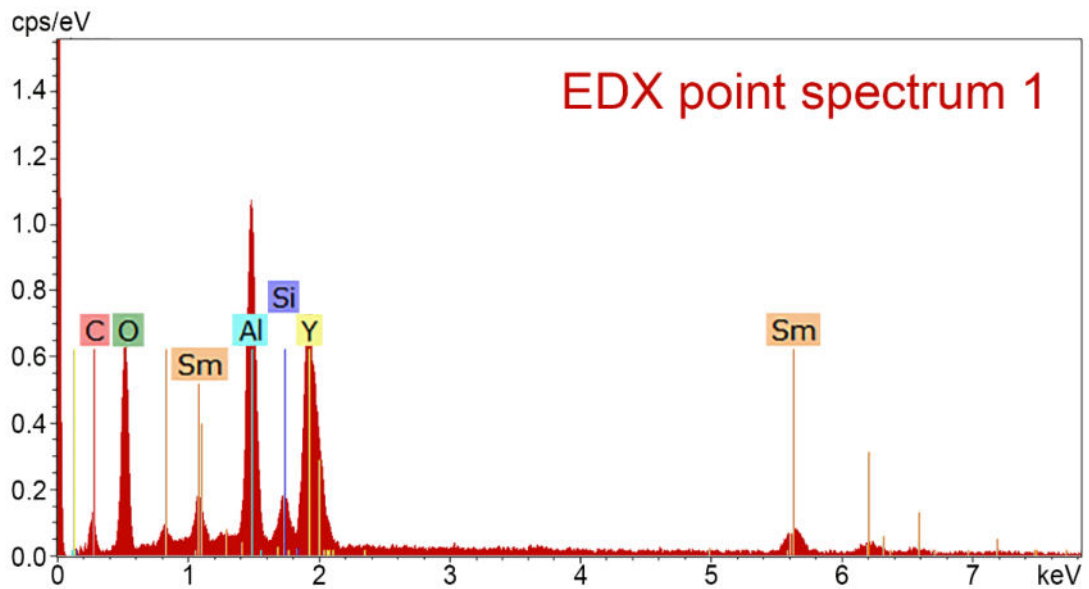
YAG:Sm ³⁺	Y, (ат.%)	Sm, (ат.%)	Al, (ат.%)	O, (ат.%)	(Y+Sm)/Al
3 ат.%	17,5±1,8	0,6±0,1	26,8±2,7	55,0±5,5	0,68±0,16
5 ат.%	17,3±1,7	1,0±0,1	25,9±2,6	55,8±5,6	0,71±0,19
7 ат.%	16,7±1,7	1,3±0,1	26,9±2,7	55,1±5,5	0,67±0,15
9 ат.%	16,8±1,7	1,8±0,2	26,3±2,6	55,0±5,5	0,71±0,16
11 ат.%	14,2±1,4	2,0±0,2	25,3±2,5	58,4±5,8	0,64±0,14
15 ат.%	13,6±1,4	2,9±0,3	24,9±2,5	59,6±6,0	0,66±0,15



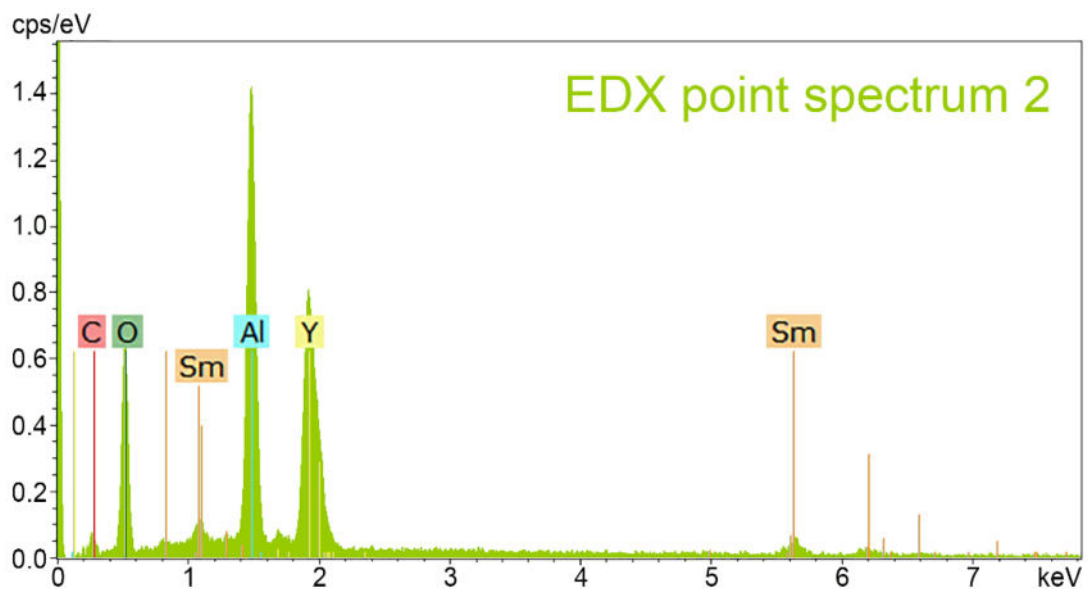
(a)



(б)



(в)



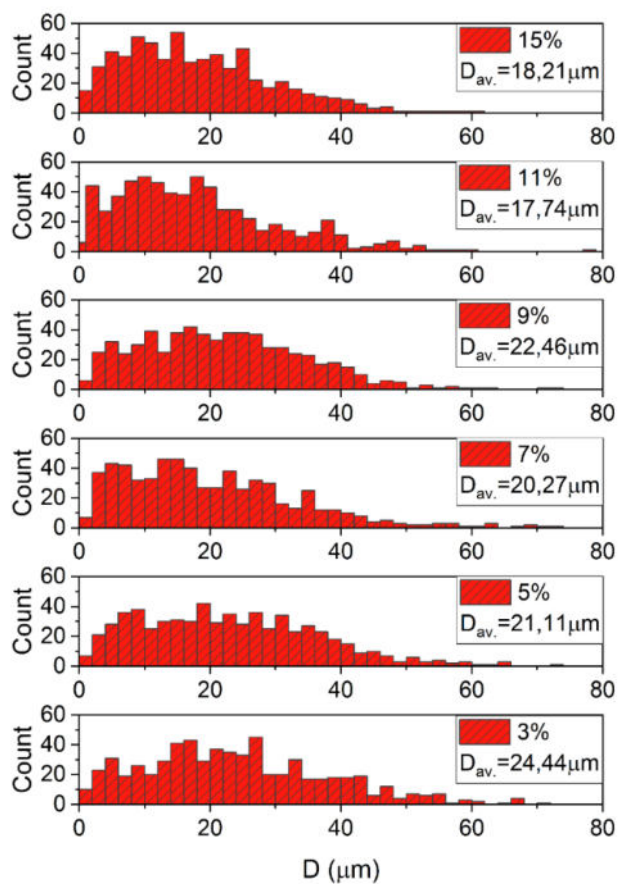
(г)

Рисунок 4.5 – SEM-зображення та EDX-спектри фази об'єму зерна та вторинної фази у кераміці YAG:Sm^{3+} 11 ат.%, та 15 ат.% (б-г), спеченої при 1725°C . Цифри на рисунку 4 (б) показують розташування точок аналізу EDX: червоний – фазовий склад вторинної фази (в), зелений – фазовий склад об'єму зерна кераміки (г)

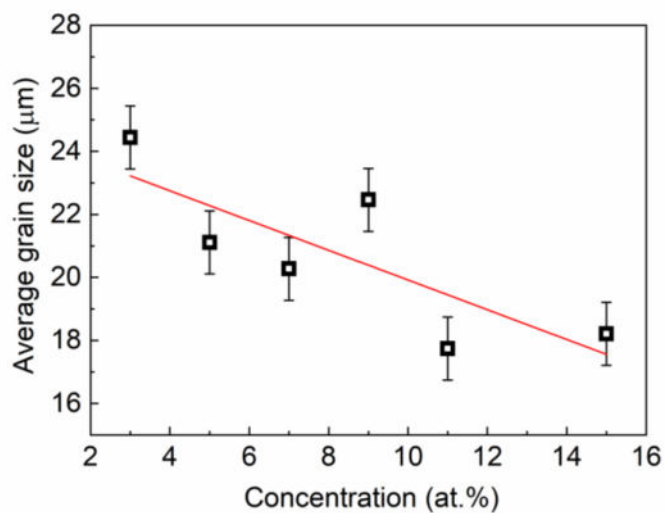
Таблиця 4.2 – Елементний склад об'єму зерна та вторинної фази у YAG:Sm³⁺ (15 ат.%) кераміки за точковим аналізом EDX (див. рис. 4.6 (б) для місць аналізу)

YAG:Sm ³⁺ (15 ат.%)	Y, (ат.%)	Sm, (ат.%)	Al, (ат.%)	O, (ат.%)	(Y+Sm)/Al
Точка 1 – вторинна фаза	11,6±1,2	4,0±0,4	20,7±1,2	60,1±6,0	0,75±0,17
Точка 2 – об'єм зерна	13,5±1,4	2,7±0,3	24,0±1,2	59,8±6,0	0,68±0,15

Середній розмір зерен кераміки YAG:Sm³⁺, легованої різними концентраціями іонів Sm³⁺, а також розподіл зерен за розмірами наведено на рис. 4.6. Середній розмір зерен прозорої кераміки YAG:Sm³⁺ має зворотну залежність від вмісту іонів Sm³⁺ і зменшується з 24,4 до 18,2 мкм при підвищенні концентрації активатора від 3 до 15 ат.%. Подібна залежність спостерігалася для лазерної кераміки YAG:Nd³⁺ [96], у якій розмір зерна зменшується з 12,5 до 8,0 мкм при зміні вмісту іонів неодиму від 0 до 4 ат.%. Цей ефект можна пояснити деформацією кристалічної решітки через більший іонний радіус Sm³⁺ (0,122 Å) порівняно з Y³⁺ (0,116 Å) і відповідним зменшенням об'ємного коефіцієнта дифузії рідкоземельних іонів. Враховуючи вищу розчинність легуючих домішок на межах зерен порівняно з об'ємом кераміки, може відбутися сегрегація катіонів на границях зерен [97], що, у свою чергу, зменшує поверхневу енергію та рухливість меж зерен. Сегрегація легуючої домішки на границях зерен тим вище, чим менший ефективний коефіцієнт розподілу в твердій і рідкій фазах [82]. Ефективний коефіцієнт розподілу іонів Sm³⁺ в YAG становить 0,3–0,4 [5, 42, 98], тому ймовірно, що відбувається часткова сегрегація іонів Sm³⁺ на границях зерен. Таким чином, збільшення допування самарієм гальмує укрупнення кераміки YAG:Sm³⁺.



(a)



(б)

Рисунок 4.6 – Розподіл зерен за розмірами (а) та середній розмір зерен (б) кераміки YAG:Sm^{3+} , спеченої при 1725°C та легованої різними концентраціями іонів Sm^{3+}

Таким чином, реалізовано умови отримання монофазної високолегованої кераміки $YAG:Sm^{3+}$ із вмістом іонів самарію до 9 ат.%. Ці значення значно вищі, ніж повідомлялось раніше для кераміки (5 ат.%) [99] та для монокристалу $YAG:Sm^{3+}$, вирощеного з розплаву (5 ат.%), оцінені з урахуванням ефективного коефіцієнта розподілу іонів Sm^{3+} [6, 42].

4.3 Фізико-механічні властивості високолегованої кераміки $YAG:Sm^{3+}$ (3-15 ат.%)

Сучасна техніка пред'являє до оптичних матеріалів достатньо жорсткі вимоги відносно їх механічних властивостей, оскільки при багатьох технічних застосуваннях вони зазнають вібрацій та ударів. Експлуатація при високих температурах при високих потужностях накачування випромінювання супроводжується виникненням значних механічних напруг.

В таблиці 4.3 приведені результати дослідження фізико-механічних властивостей оптичних керамік $YAG:Sm^{3+}$ з концентрацією самарію 3-15 ат.%. Підвищення концентрації самарію від 3 до 9 ат.% призводить до зміцнення кераміки до 6%. При цьому тріщиностійкість кераміки знижується на ~ 14 % (рис. 4.7). Збільшення міцності та зниження тріщиностійкості кераміки зі збільшенням концентрації активатора пов'язано з тим, що іони самарію вносять додаткові напруження кристалічної ґратки YAG . Внутрішні напруження перешкоджають пластичному зсуву, але можуть сприяти поширенню тріщин.

Подальше збільшення концентрації іонів Sm^{3+} до 11 та 15 ат.% не призводить до подальшого зміцнення кераміки, однак сприяє незначному збільшенню тріщиностійкості. Це пов'язано з випадінням другої фази по границях зерен кераміки, що призводить до деякого зниження внутрішніх напружень в досліджуваному матеріалі. Зміни механічних характеристик, що спостерігаються в кераміці $YAG:Sm^{3+}$ з концентраціями легування 3-15 ат.%, не призводить до змін експлуатаційних властивостей оптичної кераміки.

Таблиця 4.3 – Механічні властивості оптичної кераміки YAG:Sm³⁺

YAG:Sm ³⁺ , ат.%	Мікротвердість, ГПа	В'язкість руйнування, МПа м ^{1/2}
3	11,04	3,01
5	11,28	2,86
7	11,51	2,72
9	11,73	2,58
11	11,68	2,74
15	11,71	2,83

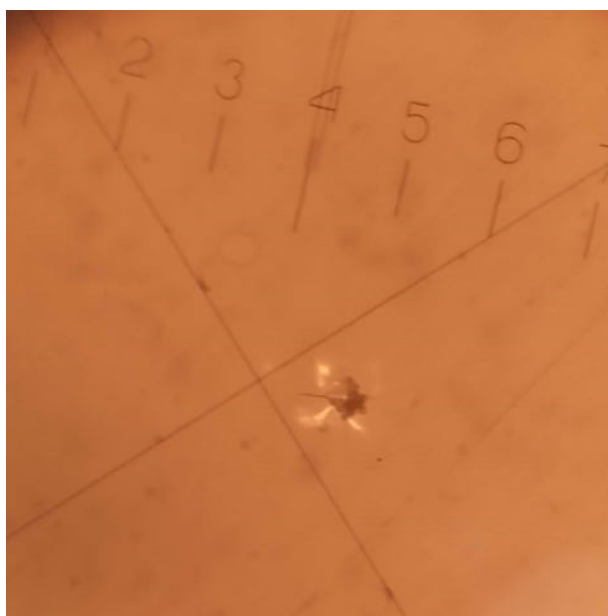


Рисунок 4.7 – Мікрофотографія відбитку індентора (P=1.5 Н) на поверхні оптичної кераміки YAG:Sm³⁺ (3 ат.%)

4.4 Спектроскопічні властивості високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm³⁺ (3-15 ат.%)

4.4.1 Спектри поглинання високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm³⁺ (3-15 ат.%)

Спектри поглинання іонів Sm³⁺ у видимій області прозорої кераміки

YAG:Sm³⁺, легованої різними концентраціями іонів самарію (3, 5, 7, 9, 11 і 15 ат.%), були виміряні при кімнатній температурі та наведені на рис. 4.8. Найбільш інтенсивна лінія при ~405,5 нм відповідає переходам ⁶H_{5/2}→⁶P_{3/2}, ⁶P_{5/2} іонів Sm³⁺, а решта переходів подібні до ідентифікованих у випадку нанокристалів YAG, легованих самарієм, зі значно меншими концентраціями легування [98]. Щоб уникнути насичення спектрів через високе легування іонами Sm³⁺, вимірювання проводили на зразках товщиною ~0,51 мм. На рис. 4.8а показано зміни коефіцієнта поглинання (κ) зі збільшенням концентрації Sm³⁺. На рис. 4.8б представлено розрахований переріз поглинання (σ_{abs}) для всіх зразків, максимальне значення при 405,5 нм становило σ_{abs}=2,8×10²⁰ см² для YAG:Sm³⁺ (3 ат.%). Через високу концентрацію іонів Sm³⁺ спектри поглинання демонструють невеликий зсув максисумів смуг поглинання у короткохвильову частину спектру приблизно на 0,05 нм (вставка на рис. 4.8б), коли концентрація іонів Sm³⁺ збільшується від 3 до 15 ат.%. Повна ширина на половині максимуму висоти (FWHM) смуг поглинання навколо 405,5 нм збільшується з 0,9 до 1,05 нм, що відповідає концентраціям 3 і 15 ат.%, відповідно.

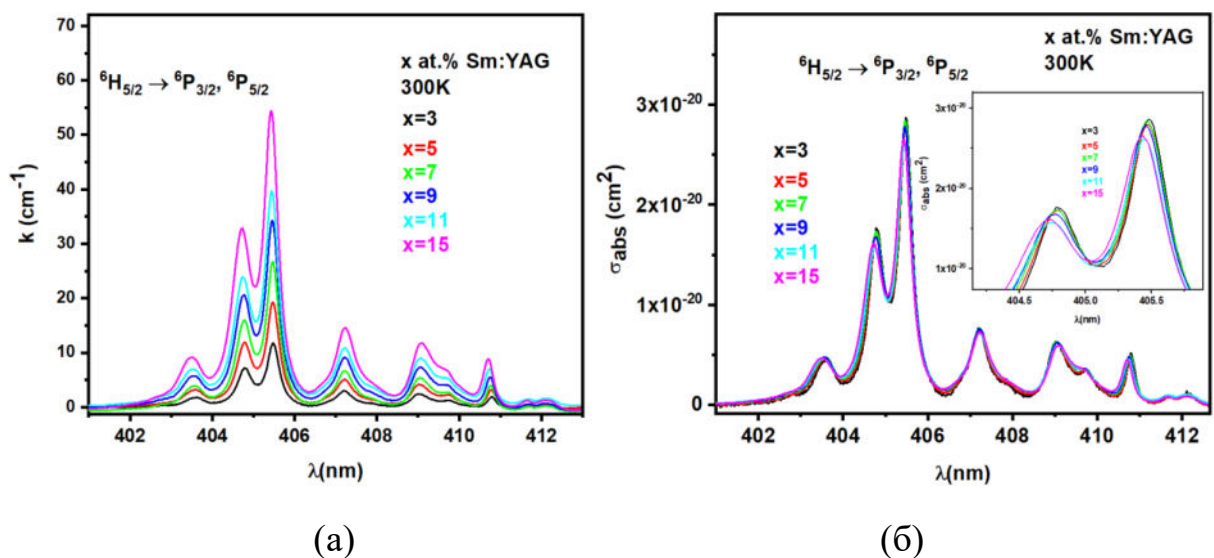


Рисунок 4.8 – Спектри поглинання іонів Sm³⁺ в кераміці YAG:Sm³⁺ (3-15 ат.%) (а) та розрахований переріз поглинання (σ_{abs}) (б). Невеликий зсув максисумів ліній поглинання у короткохвильову частину спектру виділено на вставці

Спектри поглинання кераміки YAG:Sm^{3+} в інфрачервоній (ІЧ) області між 1000 і 1500 нм показані на рис. 4.9а. Найбільш інтенсивні лінії поглинання іонів Sm^{3+} в ІЧ-області відповідають ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2, 7/2, 9/2}$ переходам. Спектри показують, що зі збільшенням концентрації Sm^{3+} зростають коефіцієнти поглинання та ширина ліній. Зсув у синю область спектру $\sim 0,05$ нм між зразками 3 і 15% Sm^{3+} , що спостерігається у видимому діапазоні, також присутній в ІЧ-спектрах поглинання.

Найважливіший перехід іонів Sm^{3+} знаходиться в діапазоні 1050–1100 нм, оскільки поглинання Sm^{3+} у цьому діапазоні перекривається з випромінюванням іонів Nd^{3+} (~ 1064 нм), і приписується ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$ переходам іонів Sm^{3+} . Кераміка YAG:Sm^{3+} повинна мати достатньо високий коефіцієнт поглинання на довжині хвилі лазера 1064 нм, щоб вона могла використовуватися як поглинаючий матеріал і пригнічувати паразитні коливання внаслідок посиленого спонтанного випромінювання (ASE) залишкової люмінесценції іонів Nd^{3+} .

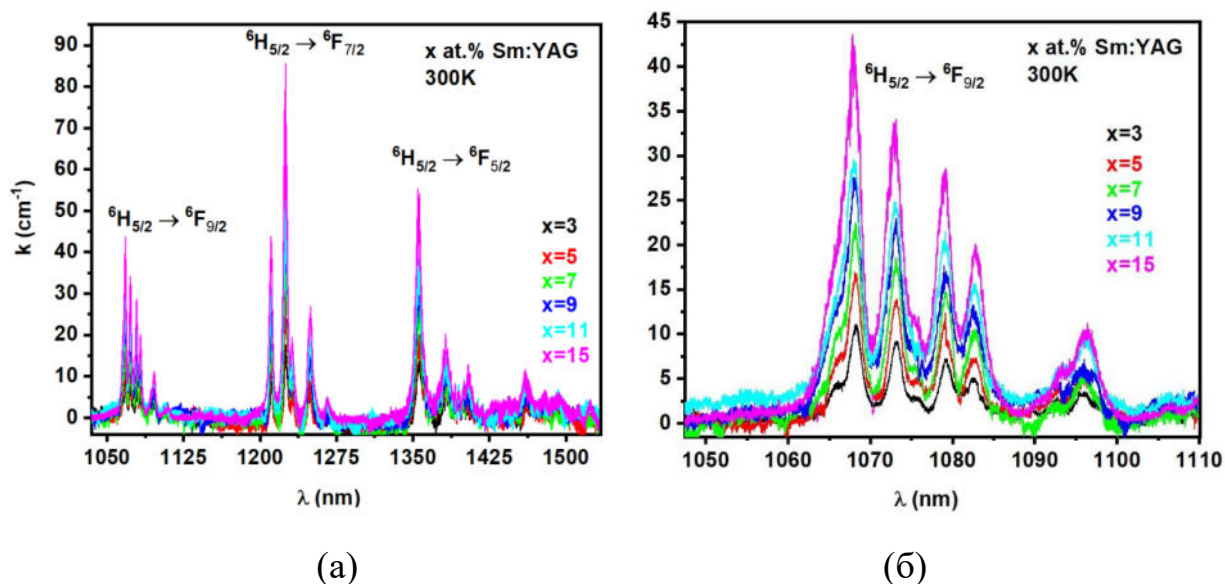


Рисунок 4.9 – Спектри поглинання іонів Sm^{3+} в кераміці YAG:Sm^{3+} (3-15 ат.%) в інфрачервоній області спектру (а) та коефіцієнт поглинання (k), що відповідає ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$ переходам (б)

На рис. 4.9б представлено еволюцію коефіцієнта поглинання (k) залежно від концентрації іонів Sm^{3+} для ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$ переходу. Спектри показують, що зразок $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ (15 ат.%) товщиною 0,5 мм має найвищі коефіцієнти поглинання $k=9,5 \text{ см}^{-1}$ при 1064 нм. Це значення більш ніж у три рази перевищує результат останнього дослідження кристала $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$, легovanого 20 ат.% іонів самарію (значення наведено для вихідної шихти), де коефіцієнт поглинання становив лише $2,4 \text{ см}^{-1}$ при 1064 нм [41]. Порівнюючи отримані результати для кераміки з концентрацією легування 5 ат.% Sm^{3+} з попередніми результатами для кераміки $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ (5 ат.%), було виявлено, що коефіцієнт поглинання $k = 2,7 \text{ см}^{-1}$ при 1064 нм є дуже близьким до попередніх значень приведених в літературі ($k = 2,8 \text{ см}^{-1}$ [27] і $k = 2,9 \text{ см}^{-1}$ [29]). Можна відмитити розширення ліній поглинання за рахунок збільшення концентрації іонів Sm^{3+} (рис. 4.9б). Виміряна напівширина (FWHM) смуг поглинання в діапазоні 1060–1070 нм починається від 2 нм для зразка $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ (3 ат.%) і зростає до 2,8 нм у випадку кераміки, легovanої 15 ат.% іонів Sm^{3+} .

Як детально описано в посиланнях [27, 99], спектральні лінії іонів RE^{3+} , допованих YAG ($\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$), можна класифікувати наступним чином: (i) основні лінії, що відповідають іонам RE^{3+} в А-позиціях – додекаедричних поліедрах (N-лінії); (ii) сателіти, відносні інтенсивності яких залежать від концентрації допantu, що відносяться до найближчих (NN) та найближчих до сусідніх (NNN) парних центрів RE^{3+} у додекаедричній позиції А (лінії М); (iii) сателіти, відносна інтенсивність яких не залежить від концентрації іонів RE^{3+} , які спостерігаються лише у кристалах, отриманих за високих температур, які пов'язані з наявністю іонів RE^{3+} в аномальному С-положенні – тетраедричній позиції (Р-лінії); (iv) слабкі лінії, приписані іонам RE^{3+} у позиції В – октаедричній позиції (лінії А).

Спектроскопічні дослідження з високою роздільною здатністю кристалів YAG , легovanаних іонами RE^{3+} , вирощених з розплаву, виявило два типи сателітних структур, викликаних або збуреннями кристалічного поля,

створеними надлишком іонів Y^{3+} , які входять в октаедричні позиції, зазвичай зайняті іонами Al^{3+} (чотири сателіти P_1), або збуреннями кристалічного поля всередині статистичних ансамблів легуючих іонів у ближніх вузлах ґратки, переважно пар найближчих сусідів (NN) та найближчих до сусідніх парних центрів (NNN) (супутники M_1) У випадку кераміки $YAG:Sm^{3+}$ основний збурений центр відповідає NN парам і відіграє важливу роль у використанні цього матеріалу як пригнічувача підсиленої спонтанної емісії лазера $YAG:Nd^{3+}$ [36].

Рис. 4.10 демонструє основні лінії поглинання іонів Sm^{3+} в додекаедричних вузлах (лінії N) при низькій температурі (10 K), що спостерігаються для переходу ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$, в залежності від концентрації Sm^{3+} . Як можна бачити, для зразка, легованого 3 ат.% Sm^{3+} , найбільш помітними додатковими лініями є M-лінії, а зсув від основної лінії знаходиться в діапазоні приблизно $\pm(8-10) \text{ см}^{-1}$ залежно від переходу, що добре узгоджується з [27]. Для вищих концентрацій іонів Sm^{3+} (5 і 15 ат.%) спектральні лінії розширюються, а інтенсивність сателітних ліній квадратично зростає, поки вони не об'єднуються із основними лініями. Однак, інтенсивність ліній поглинання не зростає, поки не буде досягнуто насичення, тому розширення ліній спостерігається лише для зразка з концентрацією легування 15 ат.%. Сателіти, які спостерігаються біля основних ліній у зразку з 15 ат.% Sm^{3+} , сприяють розширенню ліній поглинання, що призводить до збільшення площі перекриття з лінією випромінювання Nd^{3+} на 1064 нм.

Основна лінія випромінювання $YAG:Nd^{3+}$ на 1064,14 нм не є резонансною з електронною лінією поглинання D_2 -центру Sm^{3+} , але є набагато ближчою до збуреної спектральної пари супутників [36]. Розрахована повна ширина на половині максимуму (рис. 4.11) нормованих смуг поглинання в діапазоні 1060–1070 нм має майже лінійну залежність від концентрації іонів самарію. Зростання напівширини спектральних ліній збільшує площу перекриття із лінією випромінювання іонів Nd^{3+} та призводить до зростання коефіцієнта поглинання на довжині хвилі на 1064 нм від $1,3 \text{ см}^{-1}$ для

$C_{Sm}=3$ ат. % до $7,9 \text{ см}^{-1}$ для $C_{Sm}=15$ ат. %.

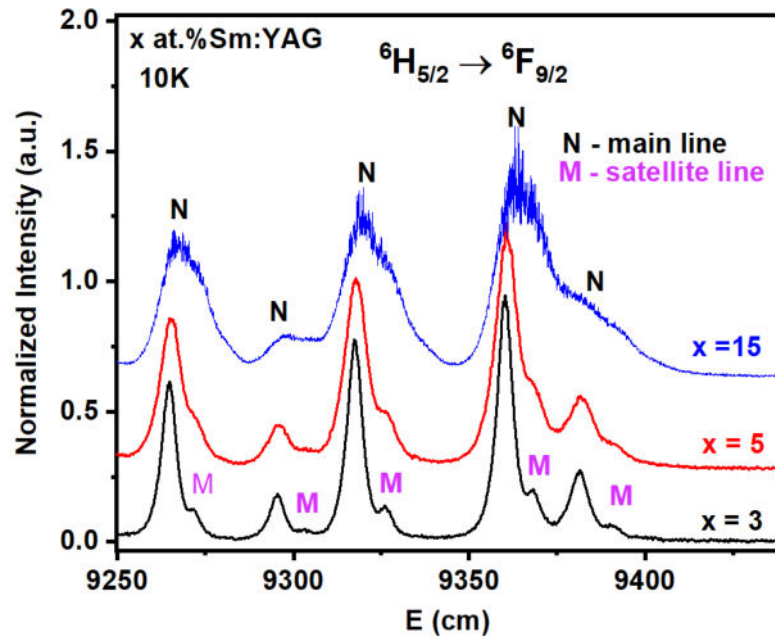


Рисунок 4.10 – Низькотемпературні спектри поглинання Sm^{3+} в кераміці YAG:Sm^{3+} (3-15 ат. %) для переходу ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$

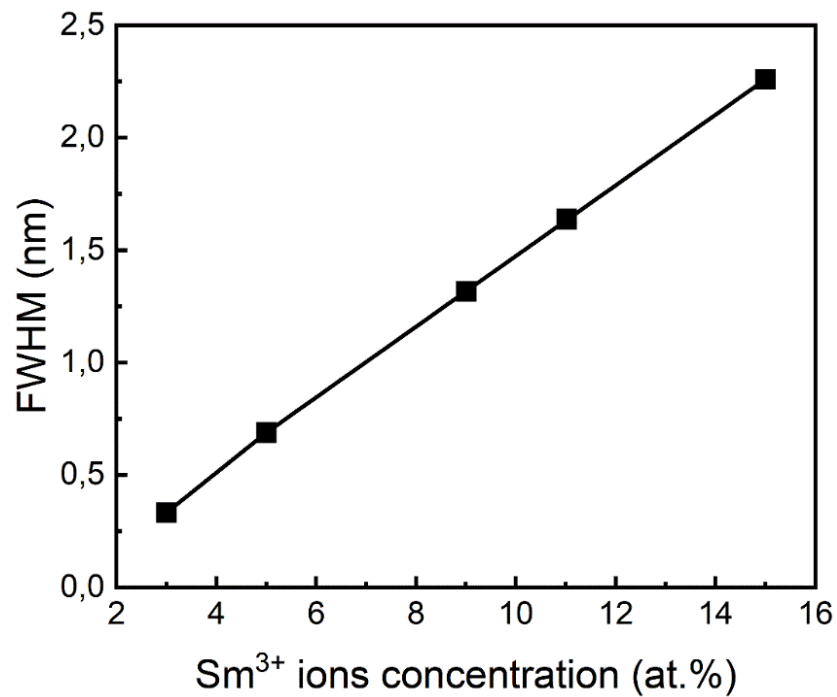


Рисунок 4.11 – Повна ширина на половині максимуму смуг поглинання YAG:Sm^{3+} навколо 1064 нм

4.4.2 Люмінесцентні властивості високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm³⁺ (3-15 ат.%)

Спектри випромінювання іонів Sm³⁺ у зразках кераміки YAG:Sm³⁺ (3-15 ат. %) були отримані при 300 К при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм (рис. 4.12а). Можна спостерігати, що інтенсивності ліній випромінювання, що відповідають ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2, 7/2, 9/2, 11/2} переходам іонів Sm³⁺, зменшуються зі збільшенням концентрації Sm³⁺. Висока концентрація легування призводить до гасіння випромінювання за рахунок посилення процесів передачі енергії між іонами Sm³⁺ внаслідок крос-релаксації (CR) типу: CR1 – (⁴G_{5/2}→⁶F^{11/2}):(⁶H_{5/2}→⁶F_{5/2}), CR2 – (⁴G_{5/2}→⁶F_{9/2}):(⁶H_{5/2}→⁶F_{7/2}), CR3 – (⁴G_{5/2}→⁶F_{7/2}):(⁶H_{5/2}→⁶F_{9/2}), а CR4 – (⁴G_{5/2}→⁶F_{5/2}):(⁶H_{5/2}→⁶F_{11/2}), як показано на рис. 4.11б [100].

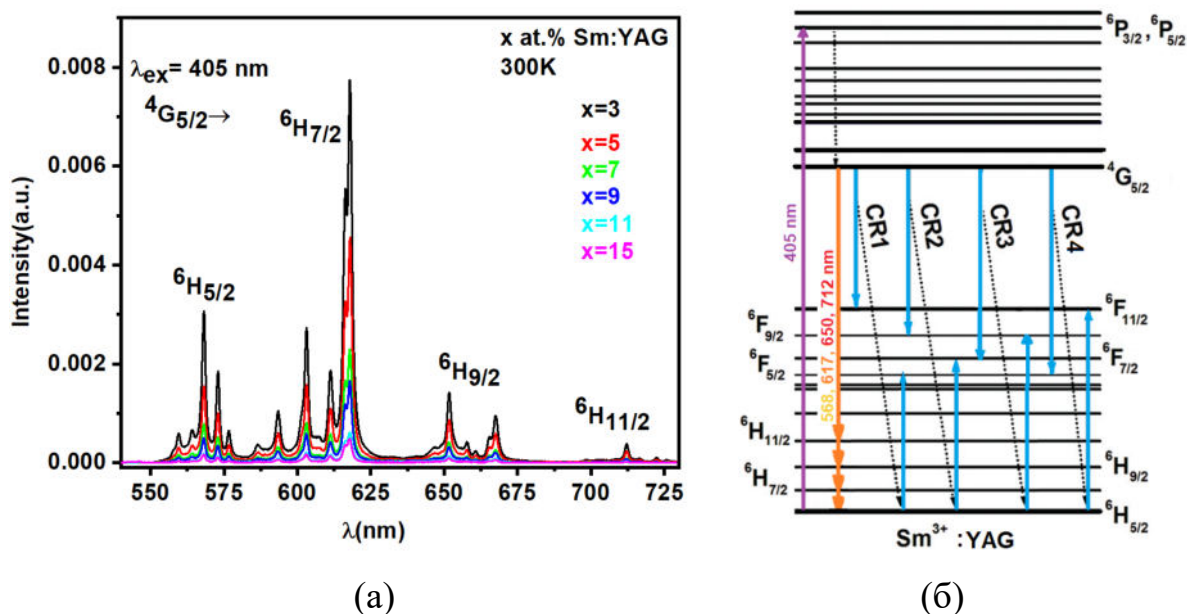


Рисунок 4.12 – Спектри випромінювання іонів Sm³⁺ у високолегованій кераміці YAG:Sm³⁺ (3-15 ат.%) (а) та канали крос-релаксації між іонами Sm³⁺ (б)

Кінетика затухання інтенсивності люмінесценції іонів Sm³⁺ у кераміці YAG:Sm³⁺ (3-15 ат.%) була виміряна на довжині хвилі 617 нм при збудженні 465 нм і показані на рис. 4.13. Усі криві затухання демонструють суттєве

відхилення від експоненційної залежності через високу концентрацію іонів Sm^{3+} . Затухання люмінесценції аналізували за допомогою подвійного експоненціального рівняння для побудови кривих затухання за такою формулою:

$$I = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (4.2)$$

де I представляє інтенсивність фотолюмінесценції в будь-який момент часу t після вимкнення освітлення збудження; τ_1 і τ_2 – компоненти повільного та швидкого розпаду (довгий і короткий час життя), відповідно; а A_1 і A_2 – параметри підгонки (вагові коефіцієнти). Використовуючи значення τ_1 і τ_2 , було розраховано середню тривалість життя збудженого стану (τ_{av}) для рівня ${}^4G_{5/2}$ за формулою:

$$\tau_{av} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (4.3)$$

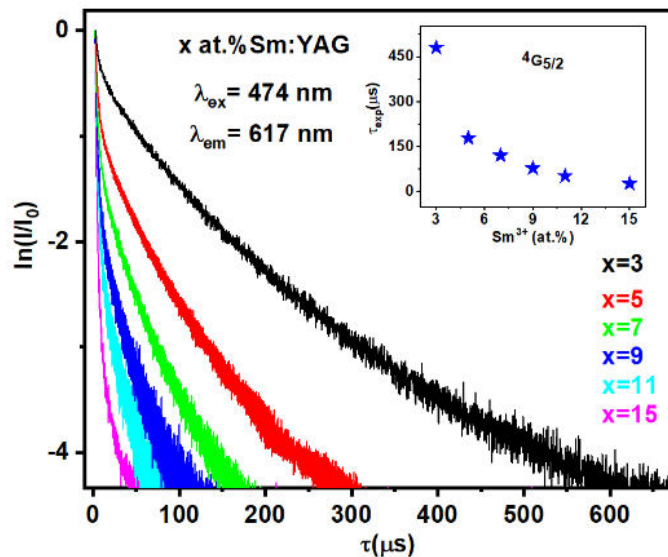


Рисунок 4.13 – Кінетика затухання інтенсивності люмінесценції іона Sm^{3+} в кераміці YAG:Sm^{3+} (3-15 ат.%)

Середні значення часу життя люмінесценції наведено на вставці до

рис. 4.13. Залежність часу життя люмінесценції від концентрації іонів Sm^{3+} підтверджує, що гасіння відбувається за рахунок передачі енергії між іонами Sm^{3+} за допомогою згаданих вище процесів крос-релаксації.

На основі аналізу результатів дослідження структурно-фазового стану та спектроскопічних вимірювань кераміки YAG:Sm^{3+} (3-15 ат.%) було показано, що центри люмінесценції Sm_Y^{3+} у високолегованій кераміці YAG:Sm^{3+} (3-15 ат.%) формуються шляхом ізоморфного заміщення іонами Sm^{3+} катіонних позицій ітрію в об'ємі кристалічних зерен кераміки (рис. 4.14). Смуг люмінесценції, що відповідають утворенню центрів Sm^{2+} , виявлено не було.

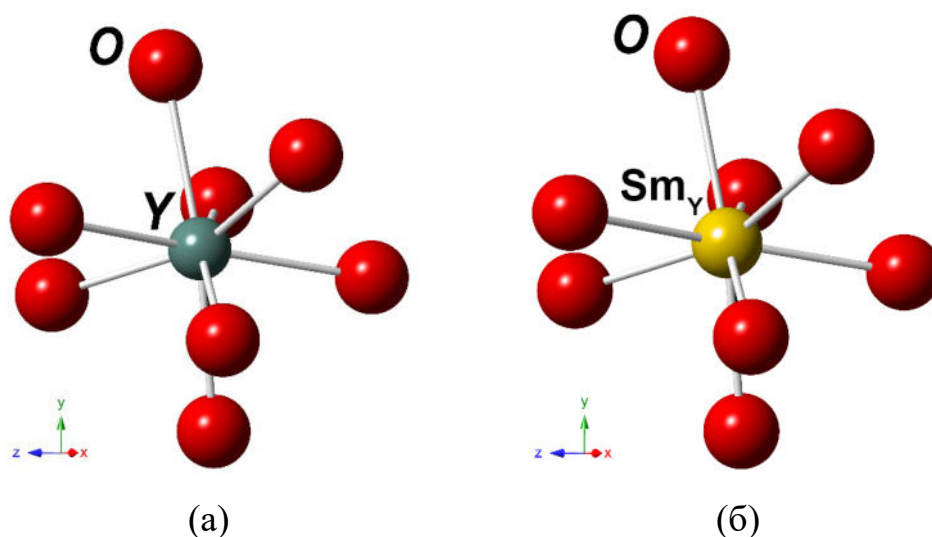


Рисунок 4.14 – Найближче оточення іонів ітрію (а) та структура центрів поглинання та люмінесценції іонів Sm^{3+} (б) в кераміці YAG:Sm^{3+} (3-15 ат.%)

4.4.3 Лінійні оптичні втрати високолеговано кераміки YAG:Sm^{3+} (3–15 ат.%)

Спектри лінійного оптичного пропускання прозорі кераміки YAG:Sm^{3+} (3–15 ат.%) показані на рис. 4.15. Коефіцієнти пропускання зразків YAG:Sm^{3+} (3–9 ат.%) при 808 нм виявилися в діапазоні 82,5–83%, що є дуже близьким до теоретичної межі $\sim 84,3\%$, яка визначається з урахуванням подвійного френелівського відбиття від зовнішньої поверхні кераміки. При концентрації іонів Sm^{3+} вище 9 ат.% спостерігається деяке зниження оптичної

якості кераміки YAG:Sm^{3+} – оптичне пропускання знижується до 79,5-81%. Це означає, що при більш високих концентраціях іонів Sm^{3+} концентрація дефектів (центрів розсіювання світла) в об'ємі кераміки зростає, що негативно впливає на пропускання кераміки через релєвське розсіювання. Причинами зниження оптичної якості кераміки може бути сегрегація самарій-вмісної фази. Матрична та вторинна фази мають різні коефіцієнти оптичного заломлення, що спричиняє розсіювання світла на межах розділу фаз та призводить до збільшення оптичних втрат.

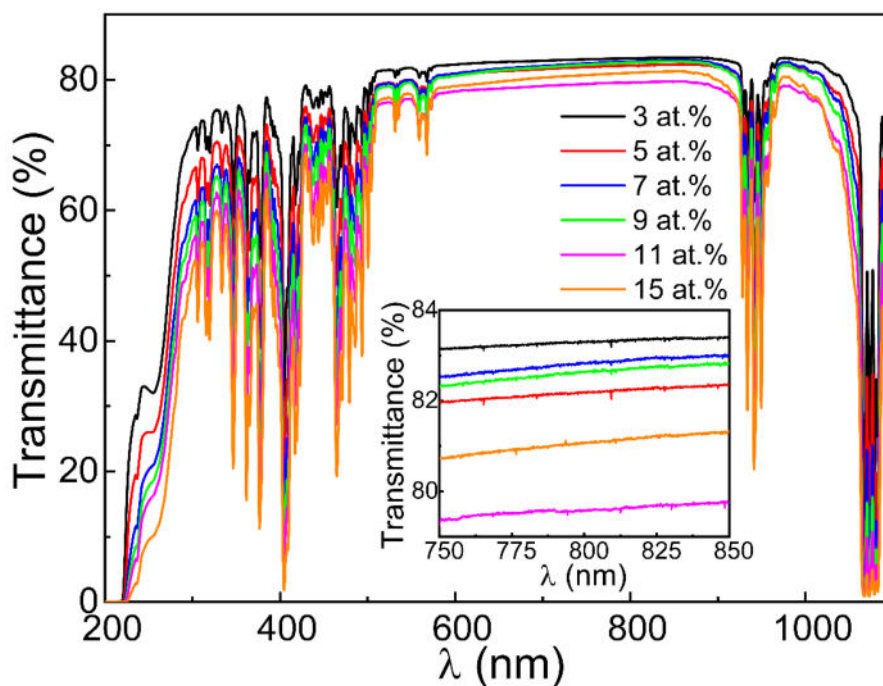


Рисунок 4.15 – Спектри лінійного оптичного пропускання кераміки YAG:Sm^{3+} (3–15 ат.%). Вставка – спектри лінійного оптичного пропускання кераміки YAG:Sm^{3+} (3–15 ат.%) в діапазоні довжин хвиль 750-850 нм

Коефіцієнт поглинання кераміки на довжині хвилі 1064 нм зростає зі збільшенням концентрації іонів Sm^{3+} від $1,27 \text{ см}^{-1}$ для 3 ат. % до $7,91 \text{ см}^{-1}$ для 15 ат.% (рис. 4.16б). В діапазоні легування 3–9 ат.% оптичні втрати при 808 нм становлять від $0,04$ до $0,09 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4.16а), що значно менше, ніж повідомлялося раніше для кераміки YAG:Sm^{3+} 5 ат.% [24]. Подальше

збільшення концентрації іонів Sm^{3+} до 11 та 15 ат.% призводить до зростання оптичних втрат при 808 нм до $0,19 \text{ см}^{-1}$, головним чином за рахунок утворення вторинних фаз та залишкових пор (рис. 4.2 д, е та 4.6 а-в) [100, 101]. Слід відзначити, що випадіння другої фази зазвичай супроводжується одночасним формуванням пор, тому що матрична та домішкова фази мають різну щільність. Іони Sm^{3+} не мають ліній поглинання на довжині хвилі 808 нм, тому оптичні втрати на цій довжині хвилі пов'язані з розсіюванням світла залишковими порами та іншими дефектами. Іншими словами, оптичні втрати при 808 нм можна використовувати як показник оптичної якості кераміки.

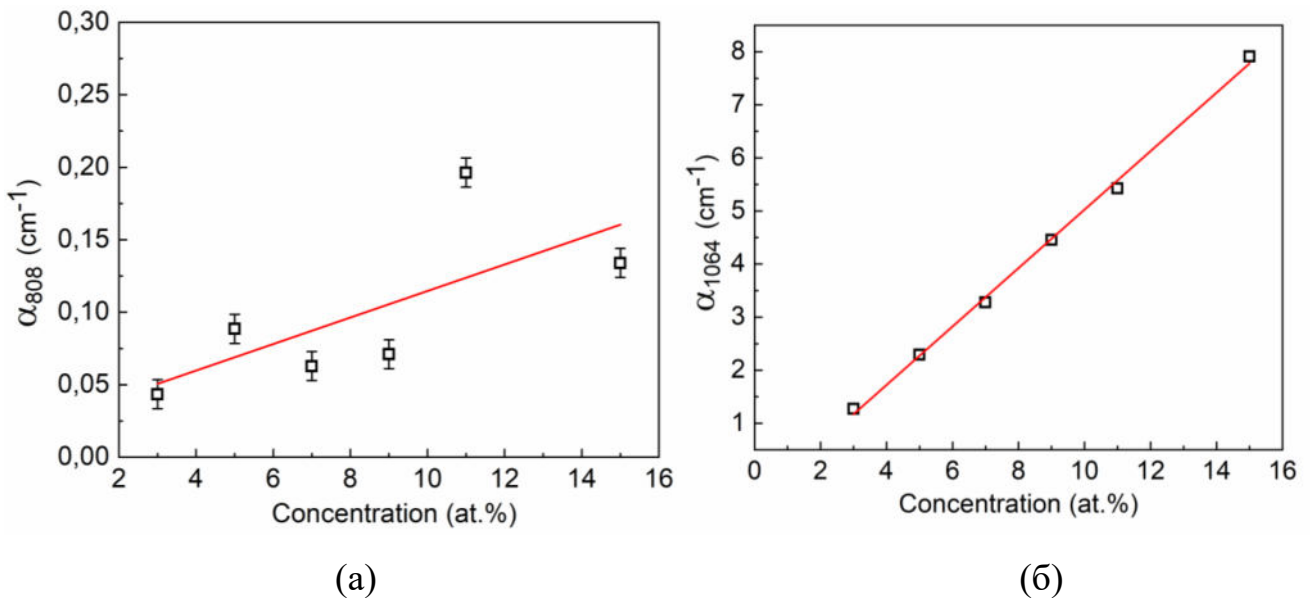


Рисунок 4.16 – Оптичні втрати при 808 нм (а) та коефіцієнт поглинання на довжині хвилі 1064 нм (б) кераміки YAG:Sm^{3+} (3-15 ат.%), спеченої при 1725°C

Таблиця 4.4 підсумовує оптичні параметри, отримані на зразках кераміки YAG:Sm^{3+} (3–15 ат.%). З аналізу таблиці можна заключити, що високолегована кераміка YAG:Sm^{3+} (9 ат.%) (коефіцієнт оптичного поглинання при 1064 нм $4,5 \text{ см}^{-1}$ і оптичні втрати при 808 нм $0,07 \text{ см}^{-1}$) є перспективним матеріалом для придушення паразитних коливань YAG:Nd^{3+} лазерів.

Таблиця 4.4 – Оптичні параметри високолегованої прозорої кераміки YAG:Sm³⁺ (3-15 ат.%)

Концентрація Sm ³⁺ , (ат.%)	Пропускання при 808 нм, (%)	Коефіцієнт поглинання при 1064 нм, (см ⁻¹)	Оптичні втрати при 808 нм, (см ⁻¹)
3	83,3	1,27	0,04
5	82,2	2,29	0,09
7	82,9	3,28	0,06
9	82,7	4,45	0,07
11	79,6	5,42	0,19
15	81,1	7,91	0,13

4.5 Висновки до розділу 4

1. Визначено умови отримання монофазної кераміки YAG:Sm³⁺ з вмістом іонів самарію до 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 фаз, що мають різні коефіцієнти оптичного заломлення.

2. Параметр решітки кераміки YAG:Sm³⁺ лінійно збільшується зі збільшенням концентрації активатора від 3 до 15 ат.% у відповідності до правила Вегарда, що свідчить про формування твердого розчину заміщення (Y_{1-x}Sm_x)₃Al₅O₁₂ у всьому досліджуваному діапазоні. Показано, що збільшення вмісту іонів Sm³⁺ від 3 до 15 ат.% призводить до зменшення середнього розміру зерна кераміки від 24 до 18 мкм за рахунок деформації кристалічної решітки при введенні більших іонів самарію в підгратку ітрію кераміки.

3. Спектроскопічна характеристика кераміки YAG:Sm³⁺ показала, що

збільшення концентрації іонів Sm^{3+} призводить до підвищення інтенсивності сателітів, які відповідають найближчим NN парам іонів RE^{3+} у додекаедричній позиції, розширення спектральних ліній поглинання в діапазоні 1050-1100 нм і водночас до збільшення коефіцієнта поглинання при 1064 нм. Коефіцієнт поглинання іонів Sm^{3+} при 1064 нм зростає зі збільшенням концентрації Sm^{3+} від $1,27 \text{ см}^{-1}$ за 3 ат. % до $7,91 \text{ см}^{-1}$ за рівня легування 15 ат. %.

4. Інтенсивності ліній випромінювання, що відповідають переходам ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2, 7/2, 9/2, 11/2}$ іонів Sm^{3+} , зменшується зі збільшенням концентрації іонів Sm^{3+} . Висока концентрація легування призводить до гасіння випромінювання за рахунок посилення процесів передачі енергії між іонами Sm^{3+} внаслідок крос-релаксації. Залежність часу життя люмінесценції від концентрації іонів Sm^{3+} підтверджує, що гасіння відбувається за рахунок передачі енергії між іонами Sm^{3+} за допомогою згаданих вище процесів крос-релаксації.

5. Виявлено, що оптичні втрати при 808 нм у діапазоні легування Sm^{3+} 3–9 ат. % становлять від $0,04$ до $0,09 \text{ см}^{-1}$, тоді як для вищої концентрації Sm^{3+} (11 та 15 ат. %) оптичні втрати збільшуються до $0,19 \text{ см}^{-1}$ за рахунок утворення вторинних фаз і залишкових пор. Монофазна високолегована кераміка YAG:Sm^{3+} (9 ат. %) має рекордні значення коефіцієнта оптичного поглинання $\alpha_{1064\text{нм}}=4,5 \text{ см}^{-1}$ і оптичні втрати $\alpha_{808\text{нм}}=0,07 \text{ см}^{-1}$.

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОЇ ДОМІШКИ $\text{Si}^{4+}+\text{Mg}^{2+}$ НА ОСОБЛИВОСТІ КОНСОЛІДАЦІЇ, ФОРМУВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ YAG, YAG:Sm³⁺

Зазвичай, для виготовлення оптичної кераміки шляхом реакційного спікання нанопорошків використовують домішки, які сприяють ущільненню через модифікацію рухливості меж зерен, прискорення транспорту маси через утворення дефектів або стабілізацію мікроструктури. Комплексна неізовалентна домішка, яка містить Si^{4+} та Mg^{2+} , дозволяє керувати процесами твердотільного спікання за рахунок зміни концентрації дефектів як в аніонній, так і катіонній підгратці одночасно. Даний розділ присвячений дослідженню впливу різних концентрацій іонів Si^{4+} та Mg^{2+} на процеси спікання, формування мікроструктури та оптичні властивості кераміки YAG ($\text{Si}^{4+},\text{Mg}^{2+}$) та YAG:Sm³⁺ 3 ат. % ($\text{Si}^{4+},\text{Mg}^{2+}$).

5.1 Вплив комплексної домішки $\text{Si}^{4+},\text{Mg}^{2+}$ на оптичні властивості кераміки YAG

Для дослідження впливу різних добавок на процеси спікання кераміки YAG було синтезовано порошкові суміші, що містили MgO в концентрації від 0,06 мас. % до 0,15 мас. % та SiO₂ (TEOS) – від 0,26 мас. % до 0,70 мас. % (табл. 5.1). Компакти спікались у вакуумі 10⁻³ Па при T=1750°C протягом 10 годин. Фото отриманих керамік показані на рис. 5.1.

Спектри пропускання отриманих зразків кераміки YAG ($\text{Si}^{4+},\text{Mg}^{2+}$) вимірювали в діапазоні 200-1100 нм. Результати були згруповані у дві серії з фіксованою концентрацією кожної добавки – Si^{4+} (рис. 5.2а) та Mg^{2+} (рис. 5.2б). Відбувається різка зміна оптичної якості кераміки при змінах

ситуації при незмінній концентрації іонів Mg^{2+} зміна C_{Si} в межах $0,021 \div 0,099$ ат.% призводить до немонотонних змін прозорості від майже непрозорого стану до прозорого (коефіцієнт пропускання близько 80%).

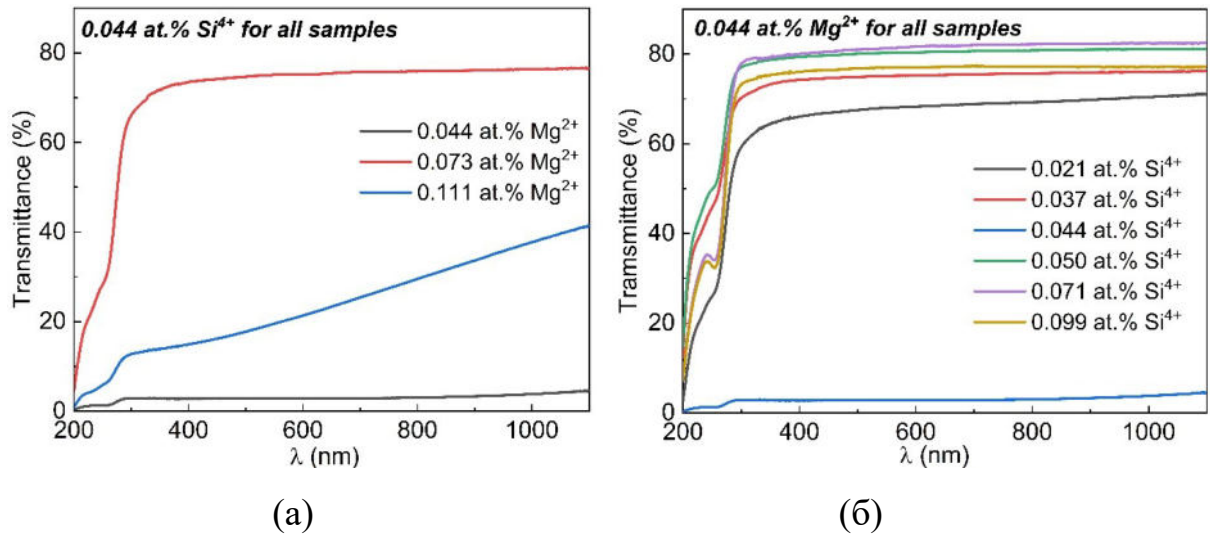


Рисунок 5.2 – Спектри пропускання зразків кераміки $YAG(Si^{4+}, Mg^{2+})$ товщиною 1,6 мм

Така складна поведінка оптичних властивостей кераміки $YAG(Si^{4+}, Mg^{2+})$ стає більш зрозумілою, якщо експериментальні дані представити як функцію відношення концентрацій C_{Si}/C_{Mg} , як показано на рис. 5.3. Можна побачити, що оптична якість кераміки швидко падає, коли атомні концентрації іонів Si^{4+} і Mg^{2+} стають рівними. Щоб підтвердити, що цей ефект обумовлений рівністю атомних концентрацій, а не є наслідком конкретних концентрацій добавок, було підготовлено додаткову порошкову суміш, що містила добавки 0,071 ат.% Si^{4+} та 0,073 Mg^{2+} , а потім отримано кераміки в тих же умовах. Гранична різниця в атомних концентраціях у цьому випадку обумовлена межею точності зважування прекурсорів MgO та $TEOS$ під час приготування порошкової суміші. Кераміка цього складу демонструє подібний майже непрозорий стан з близько 3% пропускання для зразка товщиною 1,6 мм на довжині хвилі 1064 нм.

З іншого боку, кераміка YAG ($\text{Si}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$) демонструє швидке підвищення оптичної якості та досягає прозорого стану, коли концентрація однієї з добавок C_{Si} або C_{Mg} перевищує значення іншої на 10% або більше. Найвищий коефіцієнт пропускання $T=82,5\%$ у досліджуваному діапазоні концентрацій був досягнутий у зразку, легованого 0,071 ат.% Si^{4+} + 0,04 ат.% Mg^{2+} ($C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}=1,6$) (рис. 5.3).

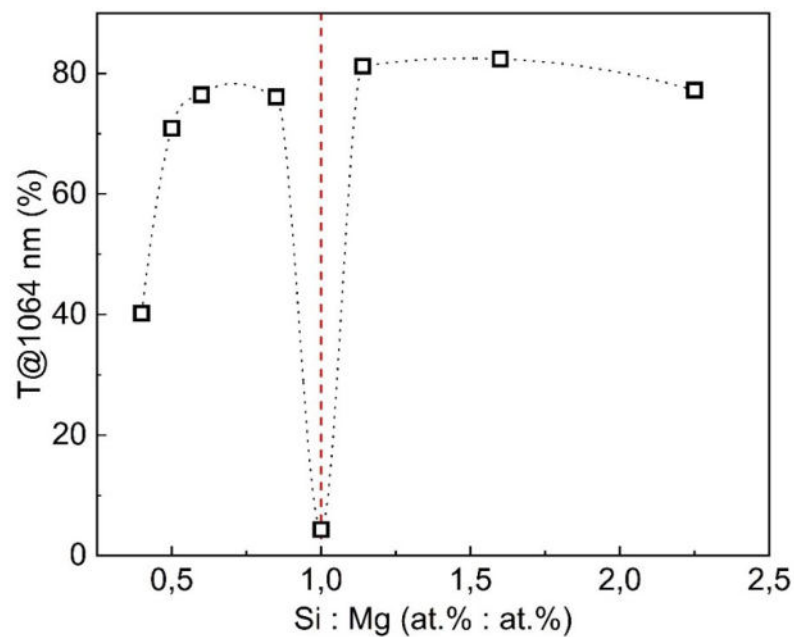


Рисунок 5.3 – Оптичне пропускання керамік YAG ($\text{Si}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$) товщиною 1,6 мм при довжині хвилі 1064 нм в залежності від співвідношення концентрацій $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}$

5.2 Вплив комплексної домішки на процеси спікання кераміки YAG

Мікроструктуру отриманої кераміки YAG ($\text{Si}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$) досліджували за допомогою оптичного мікроскопу у двох режимах: режим пропускання світла (TLM) для спостережень об'єму зразків і режим відбитого світла (RLM) для спостережень поверхні та протравлених меж зерен. Аналізуючи мікроструктуру кераміки методом оптичної мікроскопії, можна стверджувати, що основною причиною оптичних втрат в кераміці є залишкові пори, концентрація яких повністю корелює з оптичним коефіцієнтом пропускання

відповідних зразків. Репрезентативні зображення в TLM, обмежені для стислості кількома найбільш характерними зразками, показані на рис. 5.4. Як видно, зразки з еквівалентними кількостями Si^{4+} і Mg^{2+} ($C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}=1$) містять величезну кількість залишкових пор, що розсіюють світло, що робить кераміку майже непрозорою. Натомість кераміка з надлишком іонів Si^{4+} або Mg^{2+} демонструє значно вищу оптичну якість і містить малу кількість пор. Однак, комплексна спікаюча домішка з відношенням концентрації $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}} < 1$ не забезпечує повного ущільнення кераміки, хоча й ефективно пригнічує процеси рекристалізації. Слабкий вплив комплексної домішки з відношенням концентрацій $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}} < 1$ на швидкість ущільнення кераміки YAG можна пояснити тим, що для такого складу переважним типом дефектів будуть анаонні вакансії, що компенсують надлишковий заряд іонів Mg^{2+} . Як відомо, аніонні вакансії мають значно менший вплив на дифузійну рухливість іонів

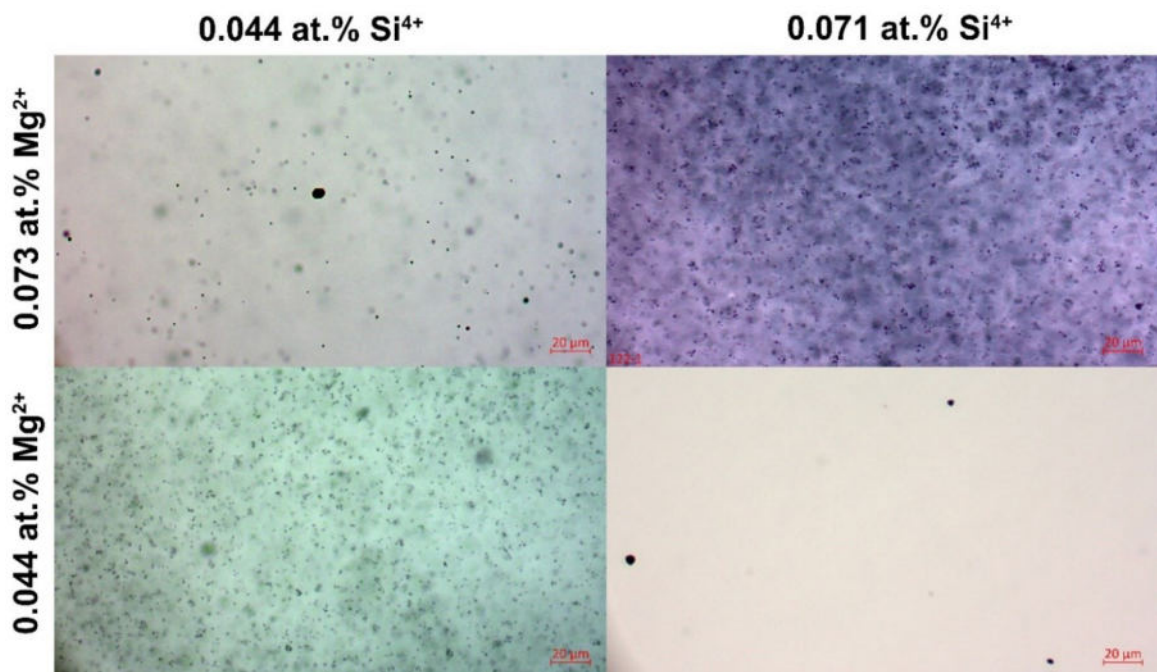


Рисунок 5.4 – Мікроструктура керамік YAG ($\text{Si}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$), отримана оптичним мікроскопом у режимі пропускання світла

Y^{3+} , що лімітують процеси дифузійного масопереносу [60]. В свою чергу комплексна спікаюча домішка з відношенням концентрації $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}} > 1$ забезпечує значно вищу швидкість ущільнення. Для таких порошкових

сумішей переважають катіонні вакансії, що збільшує коефіцієнт дифузії ґратки. Окрім того, за рахунок одночасного утворення вакансій кисню суттєво активуються процеси протидифузії [101]. Активація процесів протидифузії та збільшення швидкості дифузії катіонів Y^{3+} дозволяє отримувати високощільну кераміку з контрольованим розміром зерен.

Для аналізу розмірів зерен поліровані зразки кераміки відпалювали на повітрі при температурі $1400^{\circ}C$ протягом 15 годин, що забезпечує травлення межзеренних меж і дозволяє спостерігати окремі кристалічні зерна на поверхні. Мікроструктура всіх досліджених керамічних зразків демонструє високу щільність і загалом однорідну структуру (рис. 5.5). Таким чином, у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій домішки гальмують процеси

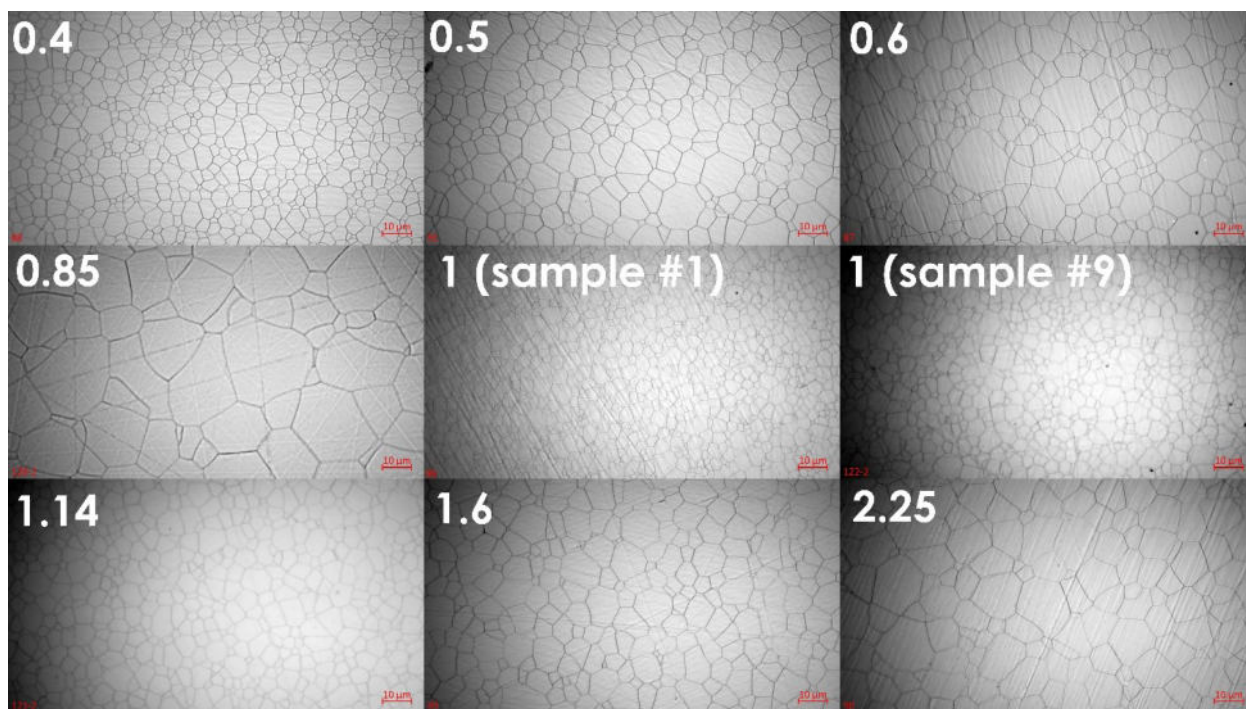


Рисунок 5.5 – Мікроструктура протравленої поверхні кераміки $YAG (Si^{4+}, Mg^{2+})$. Цифри у верхньому лівому краю кожного зображення відповідають відношенню C_{Si}/C_{Mg}

рекристалізації та перешкоджають процесам аномального росту зерен. Середній розмір зерен істотно залежить від концентрації домішок і

коливається в межах 3-7 мкм. Він менший, ніж у YAG-кераміки, легованої тільки кремнеземом (13 мкм [22]) або оксидом магнію (10-20 мкм [62]) при тих же концентраціях і умовах спікання.

Аналіз морфології полікристалічної кераміки YAG ($\text{Si}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$) показує, що склади з $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}=1$ мають найменший розмір зерна (рис. 5.5, центральне зображення, (рис. 5.6). Таким чином, ріст зерна, а також ущільнення під час спікання цієї кераміки сильно гальмувалися. Дивно, але мінімальний надлишок іонів Mg^{2+} ($C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}=0,85$) призводить до швидкого збільшення розміру зерна (рис. 5.6), який далі зменшується зі зменшенням відношення $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}$ (що відповідає збільшенню абсолютної кількості Mg^{2+} в даному випадку). У роботі [62] кераміка, легована лише добавкою Mg^{2+} , демонструє протилежну поведінку – розмір зерен збільшується із збільшенням концентрації Mg^{2+} [66]. У свою чергу, збільшення $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}$ призводить до збільшення розміру зерна, що якісно відповідає відомим дослідженням кераміки YAG: Si^{4+} [51, 58, 61]. Кількісне порівняння даних інших авторів із поточними результатами неможливе через незначні, але числені відмінності в морфології прекурсорів та умов спікання, що є постійним питанням досліджень кераміки.

Таким чином, можна побачити неадитивний спільний вплив Mg^{2+} та Si^{4+} на мікроструктуру та оптичні властивості кераміки. Зокрема, залежність розміру зерна від концентрації кожної добавки в кераміці YAG ($\text{Si}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$) не корелює з аналогічними залежностями в кераміці, легованої однокомпонентною спікаючою домішкою. У той час як збільшення концентрації добавки призвело до збільшення розміру зерна в кераміці YAG (Mg^{2+}) в YAG ($\text{Si}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$) спостерігається зменшення розміру зерна зі збільшенням концентрації іонів Mg^{2+} (відповідно до зменшення співвідношення $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}$).

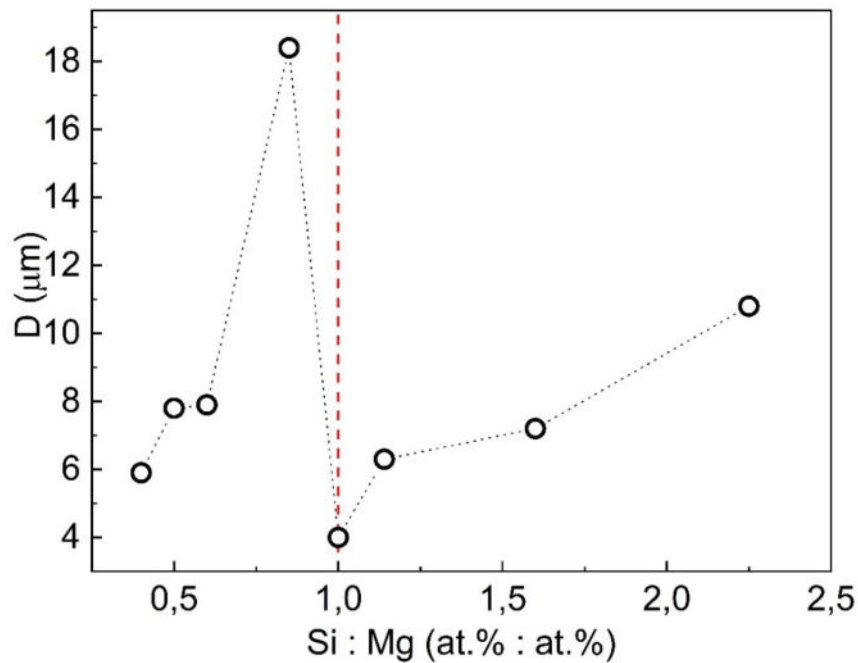


Рисунок 5.6 – Середній розмір зерен кераміки YAG ($\text{Si}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$) як функція відношення $C_{\text{Si}}/C_{\text{Mg}}$

Розрахунки енергії утворення $\text{Si}^{4+}/\text{Mg}^{2+}$ -індукованих дефектів в YAG [60] показують, що чим ближче розташовані катіони Si^{4+} і Mg^{2+} , що вбудовуються, тим меншою є енергія формування. Отже, іони Si^{4+} і Mg^{2+} демонструють тенденцію до заміщення сусідніх положень решітки, а різниця їх зарядів компенсується утворенням електрично нейтрального комплексу $\text{Mg}'_{\text{Al}(\text{octa})} + \text{Si}_{\text{Al}(\text{tetra})}$. Як наслідок, кількість утворених катіонних та аніонних вакансій буде значно меншою не лише в порівнянні з легуванням цими домішками окремо, але й у випадку їх однорідного розподілу в об'ємі кераміки. Цим можна пояснити спостережуваний безадитивний вплив комплексної добавки $\text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+}$ на мікроструктуру кераміки. У той же час, очевидний висновок про взаємну компенсацію зарядів іонів Si^{4+} і Mg^{2+} як спікаючих домішок в кераміці, безсумнівно, буде надмірним спрощенням. По-перше, тому, що властивості кераміки з еквівалентною кількістю іонів Si^{4+} і Mg^{2+} різко відрізняються від нелегованих – повністю пригніченим аномальним зростанням зерен і загалом однорідною, але все ще пористою мікроструктурою. Таким чином, все ще існує значний вплив добавок на

дифузійну рухливість. По-друге, деяку кількість Mg^{2+} можна стабілізувати кисневими вакансіями, які виникають у високій концентрації в кераміці під час спікання у вакуумі, що залишить відповідну кількість Si^{4+} «вільним» для утворення ізольованих дефектів, компенсованих катіонними вакансіями. По-третє, як відомо авторам, дані про дифузійну рухливість та сегрегаційну поведінку дефекту комплексу $Mg^{2+}+Si^{4+}$ у структурі YAG відсутні, а отже, його вплив на дифузійну рухливість під час спікання залишається неясним. Окрім того, в системі $MgO-SiO_2$ потенційно може утворюватися рідка фаза за певних концентрацій легуючих домішок. [60]. Однак це припущення засновано на поведінці об'ємних фаз, і невідомо, чи існує відповідний стан комплексона при досліджуваних температурах спікання чи ні.

5.3 Розчинність іонів кремнію та магнію в кераміці YAG (Si^{4+}, Mg^{2+})

Для дослідження розчинності іонів кремнію та магнію в кераміці YAG визначали залежність параметра решітки основної фази від концентрації домішки методом рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що як для легування Si^{4+} , так і для Mg^{2+} залежність є лінійною у всьому досліджуваному діапазоні, що свідчить про ізоморфність і повне включення домішок у кристалічну структуру YAG. Параметр решітки YAG збільшується з 12,00284 Å до 12,00354 Å зі збільшенням концентрації легування Si^{4+} в діапазоні 0,021-0,099 ат.%. У свою чергу, для легування Mg^{2+} в діапазоні 0,044-0,111 ат.% спостерігалось лінійне збільшення параметра решітки а з 12,00284 Å до 12,00498 Å. Отримані дані корелюють з результатами мікроскопічних спостережень, які не виявили наявності вторинних фаз у жодному з експериментальних зразків.

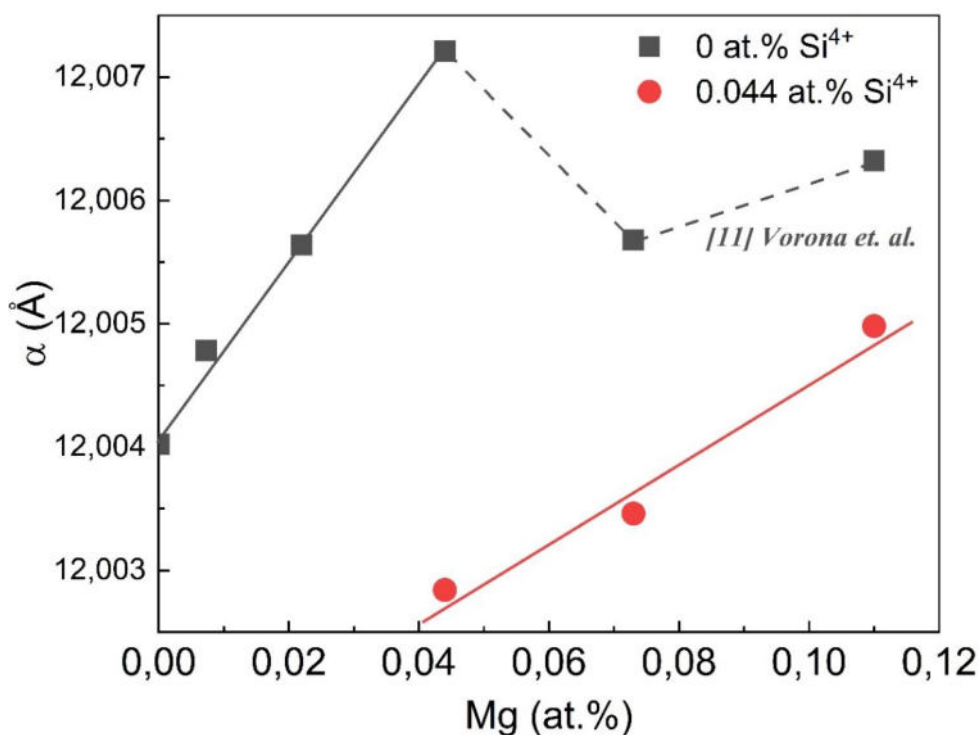


Рисунок 5.7 – Параметр кристалічної решітки YAG як функція концентрації добавки Mg²⁺ для кераміки YAG (Si⁴⁺,Mg²⁺) та YAG (Mg²⁺) [62]

Порівняння рентгеноструктурних даних кераміки з комплексною домішкою Mg²⁺+ Si⁴⁺ з аналогічними даними для кераміки, легованої лише іонами магнію, показує значне збільшення розчинності іонів магнію в присутності добавки кремнію (рис. 5.7). Якщо межа розчинності магнію в кераміці YAG:Mg²⁺ лежить в межах 0,044÷0,071 ат.%, за наявності 0,044 ат.% Si⁴⁺ існує лінійна залежність параметра решітки від концентрації Mg²⁺ принаймні до 0,111 ат.% (і, швидше за все, до вищих концентрацій). Це свідчить про повне розчинення іонів магнію в ґратці YAG в межах досліджуваного діапазону концентрацій. Це підтверджує передбачення, зроблені в [60], що спільне легування іонами Si⁴⁺ та Mg²⁺ може знизити енергію утворення твердого розчину на основі YAG. Таким чином, використання комплексної спікаючої домішки TEOS+MgO значно розширює діапазон корисних концентрацій добавок, зберігаючи при цьому важливий для лазерної кераміки однофазний стан.

5.4 Вплив комплексної домішки на процеси спікання кераміки YAG:Sm³⁺

Для дослідження впливу комплексної домішки Si⁴⁺+Mg²⁺ на процеси спікання оптичної кераміки YAG:Sm³⁺ 3 ат.% було синтезовано зразки з концентрацією домішки, оптимізованої для модельної системи YAG (0,071 ат.% Si⁴⁺ + 0,044 ат.% Mg²⁺; C_{Si}/C_{Mg}=1,6). Фотографії отриманої кераміки показані на рис. 5.8.

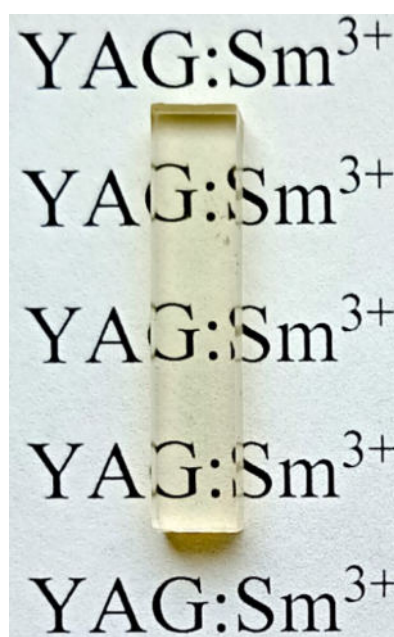


Рисунок 5.8 – Фото зразка кераміки 3 ат.% YAG:Sm³⁺ (Si⁴⁺,Mg²⁺)

Спектри поглинання кераміки YAG:Sm³⁺ з оптимізованим складом домішки, а також синтезованої з використанням лише SiO₂, виміряні в діапазоні 200-1100 нм, представлені на рис. 5.9. Коефіцієнт пропускання кераміки з оптимізованим складом домішки при 808 нм складає T=84% для зразка товщиною 3,3 мм, що краще ніж у кераміці YAG:Sm³⁺ (3 ат.%), синтезованої за стандартною технологією. Отримані значення є дуже близьким до теоритичної межі 84,3%, яка визначається за рахунок подвійного френелевського відбиття від граней кераміки. Коефіцієнт оптичного поглинання на довжині хвилі 1064 нм складає 1,44 см⁻¹, а оптичні втрати на

довжині хвилі 808 нм становять лише $0,015 \text{ cm}^{-1}$. Таким чином, визначено кількісний вміст комплексної домішки $\text{Si}^{4+}+\text{Mg}^{2+}$, що сприяє спіканню ($0,071 \text{ ат.}\% \text{ Si}^{4+}, 0,044 \text{ ат.}\% \text{ Mg}^{2+}$), який забезпечує зниження оптичних втрат кераміки $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ у три рази у порівнянні із такою, отриманою з традиційною домішкою Si^{4+} . Функціональні параметри синтезованої кераміки $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ знаходяться на рівні монокристалічних аналогів.

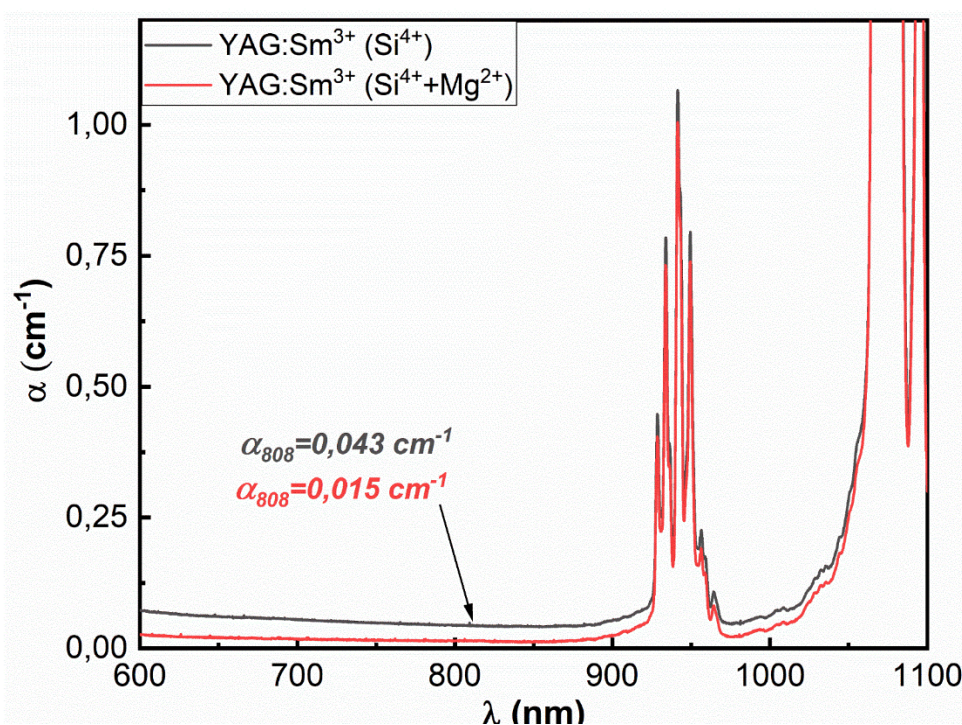


Рисунок 5.9 – Спектри поглинання Sm^{3+} в кераміці 3 ат. % $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ ($\text{Si}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$) та 3 ат. % $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ (Si^{4+})

Дослідження мікроструктури кераміки методом оптичної мікроскопії в режимі пропускання світла показує, що кераміка має високу оптичну якість та безпористу структуру (рис. 5.10). В полі зору оптичного мікроскопа майже не спостерігається пор. Морфологія поверхні реактивно-спеченої кераміки показана на рис. 5.11а та характеризується гомогенною з суттєво пригніченим ростом зерен. Середній розмір зерна кераміки складає 13 мкм, що значно нижче ніж у кераміці $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ (3 ат. %), синтезованої з додаванням лише

оксиду кремнію. Наявність іонів магнію суттєво гальмує процеси



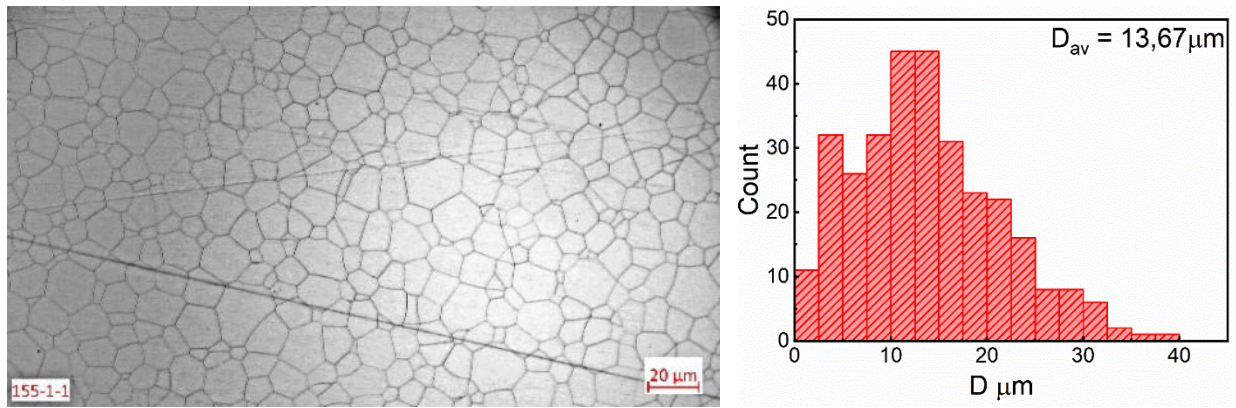
(а)



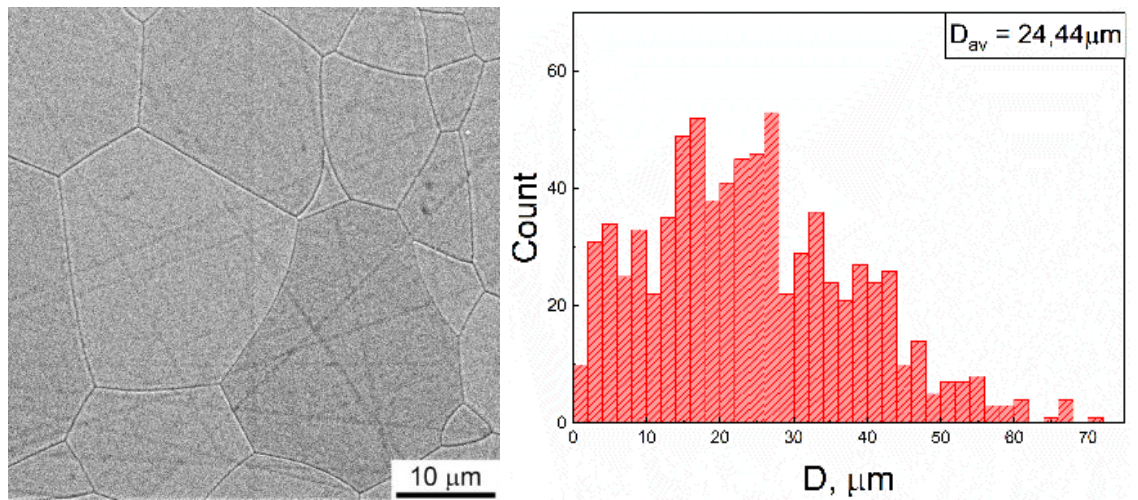
(б)

Рисунок 5.10 – Мікрофотографія об'єму кераміки 3 ат.% YAG:Sm³⁺ (Si⁴⁺, Mg²⁺) (а) та 3 ат.% YAG:Sm³⁺ (Si⁴⁺) (б)

рекристалізації, як і у випадку з чистим YAG. Розподіл кристалічних зерен за розмірами стає більш вузьким (рис. 5.11б). Зменшення середнього розміру зерна та розподілу зерен за розмірами свідчить, що комбінована домішка Si⁴⁺+Mg²⁺ приводить до зменшення поверхневої енергії та рухливості меж зерен.



(a)



(б)

Рисунок 5.11 – Мікрофотографії поверхні та розподіл зерен за розмірами кераміки 3 ат.% YAG:Sm³⁺ (Si⁴⁺, Mg²⁺) (а) та 3 ат.% YAG:Sm³⁺ (Si⁴⁺) (б)

5.5 Висновки до розділу 5

1. Досліджено процеси ущільнення модельної системи YAG (Si⁴⁺, Mg²⁺), що забезпечує керування процесами твердотілого спікання за рахунок зміни концентрації дефектів як в аніонній, так і катіонній підґратці. Встановлено, що при використанні комплексної спікаючої домішки MgO+SiO₂ властивості кераміки залежать не від абсолютних значень, а від відношення C_{Si}/C_{Mg} .

2. Кераміки, синтезовані при $C_{Si}/C_{Mg}=1$, характеризуються високою залишковою пористістю через формування електрично нейтральних комплексів $Mg'_{Al(octa)}+Si_{Al(tetra)}$ у сусідніх вузлах кристалічної ґратки, що не

вносять вклад в підвищення дифузійної рухливості за вакансійним механізмом. Формування електрично-нейтральних комплексів $Mg'_{Al(octa)} + Si_{Al(tetra)}$ у сусідніх вузлах кристалічної ґратки за рівної концентрації іонів Si^{4+} , Mg^{2+} призводить до суттєвого зменшення коефіцієнту дифузії, гальмує процеси ущільнення та супроводжується захопленням пор в об'єм зерен. Як наслідок, отримана кераміка YAG (Si^{4+}, Mg^{2+}) є непрозорою.

3. Показано, що одночасне легування іонами Si^{4+} , Mg^{2+} підвищує взаємну розчинність домішок у структурі гранату. Комплексна спікаюча домішка з відношенням $C_{Si}/C_{Mg} < 1$ не забезпечує повного ущільнення кераміки, хоча і пригнічує процеси рекристалізації. Домішка $Si^{4+} + Mg^{2+}$ у співвідношенні $C_{Si}/C_{Mg} > 1$ активує процеси протидифузії, а також сприяє ефективному ущільненню за рахунок формування дефектів катіонної підґратки, що лімітують дифузійні процеси в сполуках зі структурою гранату.

4. Визначено оптимальний склад комплексної домішки 0,071 ат.% Si^{4+} , 0,044 ат.% Mg^{2+} ($C_{Si}/C_{Mg} = 1,6$), що мінімізує концентрацію оптично-активних дефектів у структурі YAG, і одночасно підвищує протидифузійну складових іонів під час консолідації. Кераміка YAG:Sm³⁺ 3 ат.%, синтезована методом реакційного спікання з використанням домішки $Si^{4+} + Mg^{2+}$ оптимізованого складу, характеризується коефіцієнтом оптичного пропускання $T_{808nm} = 84\%$ для товщини зразка 3 мм. Коефіцієнт оптичного поглинання на довжині хвилі 1064 нм складає $1,44 \text{ см}^{-1}$, а оптичні втрати на довжині хвилі 808 нм – $0,015 \text{ см}^{-1}$. Використання комплексної домішки MgO+SiO₂ забезпечує отримання кераміки YAG оптичної якості, що має низьку пористість та суттєво пригнічений розмір зерен у порівнянні з керамікою, отриманою з використанням домішки традиційного складу.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі визначено закономірності формування фазового складу та структури високолегованої оптичної кераміки $YAG:Sm^{3+}$ 3-15 ат.%. Основні наукові та практичні результати роботи є наступними:

1. Оптимізовано технологічні умови синтезу високолегованої оптичної кераміки $YAG:Sm^{3+}$ (5 ат.%) в умовах термічно-ініційованих фазових перетворень. Температура консолідації $1700^{\circ}C$ не забезпечує необхідної активації процесів ущільнення та видалення залишкових пор, тоді як початок аномального росту зерна за температури $1800^{\circ}C$ може супроводжуватись захватом пор в об'єм зерна, що унеможливує досягнення безпористого стану кераміки. Визначено режими консолідації нанопорошків ($1725^{\circ}C/10$ год), що забезпечують формування кераміки $YAG:Sm^{3+}$ (5 ат.%) з оптичними втратами на рівні літературних аналогів ($<0,1$ cm^{-1}).

2. Показано, що початок бімодального росту зерен в кераміці $YAG:Sm^{3+}$ (5 ат.%), що фіксується за температури $1800^{\circ}C$, пов'язаний із одночасним співіснуванням двох або більше типів границь зерен із різною рухливістю, що може бути обумовлено сегрегацією частини іонів самарію по границях зерен.

3. Реалізовано умови отримання монофазної високолегованої кераміки $YAG:Sm^{3+}$ із вмістом іонів самарію до 9 ат.%. Параметр решітки кераміки $YAG:Sm^{3+}$ лінійно збільшується зі збільшенням концентрації активатора у відповідності до правила Вегарда, що свідчить про формування твердого розчину заміщення $(Y_{1-x}Sm_x)_3Al_5O_{12}$. Зі збільшенням концентрацій іонів Sm^{3+} вище 9 ат.% відбувається частковий розпад твердого розчину, що супроводжується утворенням самарій-вмісної домішкової фази по границях зерен кераміки гранату.

4. Показано, що високолеговані зразки кераміки $YAG:Sm^{3+}$ демонструють підвищений коефіцієнт поглинання при 1064 нм. Збільшення концентрації іонів Sm^{3+} призводить до підвищення інтенсивності сателітів, які

відповідають найближчим п.п. парам іонів RE^{3+} у додекаедричній позиції, розширення спектральних ліній поглинання в діапазоні 1060-1070 нм і водночас до збільшення коефіцієнта поглинання при 1064 нм. Монофазна високолегована кераміка $YAG:Sm^{3+}$ 9 ат.% має рекордні значення коефіцієнта оптичного поглинання $\alpha_{1064\text{нм}}=4,5 \text{ см}^{-1}$ і оптичні втрати $\alpha_{808\text{нм}}=0,07 \text{ см}^{-1}$.

5. Досліджено вплив комплексної спікаючої домішки SiO_2+MgO на процеси ущільнення модельної системи $YAG(Si^{4+},Mg^{2+})$. Встановлено, що властивості прозорості кераміки $YAG(Si^{4+},Mg^{2+})$ визначаються співвідношенням концентрацій домішкових іонів, що сприяють спіканню. Відношення концентрацій C_{Si}/C_{Mg} може бути використане як ефективний критерій процесів ущільнення кераміки $YAG(Si^{4+},Mg^{2+})$.

6. Показано, що одночасне легування іонами Si^{4+} , Mg^{2+} підвищує взаємну розчинність домішок у структурі гранату. Формування електрично-нейтральних комплексів $Mg'_{Al(octa)}+Si_{Al(tetra)}$ у сусідніх вузлах кристалічної ґратки за рівної концентрації іонів Si^{4+} , Mg^{2+} призводить до суттєвого зменшення коефіцієнту дифузії, гальмує процеси ущільнення та супроводжується захопленням пор в об'єм зерен. Як наслідок, отримана кераміка $YAG(Si^{4+},Mg^{2+})$ є непрозорою.

7. Визначено оптимальний склад комплексної домішки $Si^{4+}+Mg^{2+}$, що мінімізує концентрацію оптично-активних дефектів у структурі YAG , і одночасно підвищує протидифузії складових іонів під час консолідації. Кераміка $YAG:Sm^{3+}$ 3 ат.%, синтезована методом реакційного спікання з використанням домішки $Si^{4+}+Mg^{2+}$ оптимізованого складу (0,071 ат.% Si^{4+} , 0,044 ат.% Mg^{2+}), характеризується коефіцієнтом оптичного пропускання $T_{808\text{нм}}=84\%$ для товщини зразка 3 мм. Використання комплексної домішки $MgO+SiO_2$ оптимізованого складу забезпечує зниження оптичних втрат кераміки $YAG:Sm^{3+}$ у три рази у порівнянні із традиційною домішкою SiO_2 .

ПЕРЕЛІК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. B. Kravchenko, Y.L. Kopylov, V.A Kotel'nikov, 3 - Oxide laser ceramics, in Handbook of solid-state lasers, ed. B. Denker and E. Shklovsky, Woodhead Publishing (2013) 54–81.
2. A. B. Muñoz-García, E. Anglada, L. Seijo, First-principles study of the structure and the electronic structure of yttrium aluminum garnet $Y_3Al_5O_{12}$, *Int. J. Quantum Chem.* 109 (2009) 1991–1998.
3. S. Geller, Crystal chemistry of the garnets, *Z. Kristallog. Cryst. Mater.* 125 (1967) 1–47.
4. W. Lafargue-Dit-Hauret, M. Allix, B. Viana, S. Jobic, C. Latouche, Computational analysis on native and extrinsic point defects in YAG using the meta GGA SCAN method, *Theor. Chem. Acc.* (2022) 141, 58.
5. A. Ikesue, Y.L. Aung, V. Lupei, *Ceramic lasers*, Cambridge University Press, 2013.
6. A. Ikesue, Y. L. Aung, T. Taira, T. Kamimura, K. Yoshida, G. L. Messing, *PROGRESS IN CERAMIC LASERS*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 36 (2006) 397–429.
7. Y. Aung, A. Ikesue, *Ceramic Laser Materials*, *Nat. Photon.* 2 (2008) 721–727.
8. J. Peelen, R. Metselaar, *Light-Scattering by Pores in Polycrystalline Materials - Transmission Properties of Alumina*, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 216–220.
9. R. Apetz, M. P. B. Bruggen, *Transparent Alumina: A Light-Scattering Model*, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 480–486.
10. A. Ikesue, K. Yoshida, *Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics*, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 1189–1195.
11. R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, F. Reynaud, *Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations*

- between microstructure and optical properties, *Opt. Express* 18 (2010) 14992–15002.
12. W. Zhang, T. Lu, N. Wei, Y. Wang, B. Ma, F. Li, Z. Lu, J. Qi, Assessment of light scattering by pores in Nd:YAG transparent ceramics, *J. Alloys Compd.* 520 (2012) 36–41
 13. L. Jianren, M. Prabhu, X. Jianqiu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii, Highly efficient 2% Nd:yttrium aluminum garnet ceramic laser, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3707-3709.
 14. J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A. A. Kaminshii, H. Yagi, T. Yanagitani, Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics, *Appl. Phys. B* 71 (2000) 469–473.
 15. R.M. Springer, M.E. Thomas, Analysis and comparison of single crystal and polycrystalline Nd:YAG, absorption, *IEEE J. Quant. Electron.* 49 (2013) 667–676.
 16. H. Furuse, R. Yasuhara, K. Hiraga, Thermo-optic properties of ceramic YAG at high temperatures, *Opt. Mater. Express* 4 (2014) 1794–1799.
 17. R. Yasuhara, H. Furuse, A. Iwamoto, J. Kawanaka, T. Yanagitani. Evaluation of thermo-optic characteristics of cryogenically cooled Yb:YAG ceramics, *Opt Express* 20 (2012) 29531–29539.
 18. A. Agnesi, L. Carrà, F. Pirzio, G. Reali, S. Veronesi, J. Tharayil Thomas, M. Tonelli, J. Li, Y. Pan, J. Guo, Ceramic Yb:YAG for multiwatt compact passively Q-switched lasers, *Opt. Commun.* 315 (2014) 208–212.
 19. H. Ali, P. Masschelein, S. Bruyere, P. Pigeat, White light emission from Sm-doped YAG ceramic controlled by the excitation wavelengths, *Opt. Laser Technol.* 142 (2021), 107223.
 20. H. Yagi, T. Yanagitani, T. Numazawa, K. Ueda, The physical properties of transparent $Y_3Al_5O_{12}$: elastic modulus at high temperature and thermal conductivity at low temperature, *Ceram. Int.* 33 (2007) 711–714.
 21. J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama, A. A. Kaminskii, Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystalline

- ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials, *J. Alloy Compd.* 341 (2002) 220–225.
22. D.Yu Kosyanov, R.P. Yavetskiy, V.N. Baumer, Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko, I. O. Vorona, A.I. Cherednichenko, V.I. Vovna, A.V. Tolmachev, Effect of Nd^{3+} ions on phase transformations and microstructure of 0-4 at% $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics, *J. Alloy. Compd.* 686 (2016) 526–532.
23. Y.F. Ma, Y. He, X.D. Li, X. Yu, L. Ge, J. Li, R. P. Yan, R. Sun, Continuous-wave and passively Q-switched tape casting $\text{YAG}/\text{Nd}:\text{YAG}/\text{YAG}$ ceramic laser, *Opt. Mater. Express.* 6 (2016) 2966–2974.
24. H. Yagi, J.F. Bisson, K. Ueda, T. Yanagitani, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic absorbers for the suppression of parasitic oscillation in high-power $\text{Nd}:\text{YAG}$ lasers, *J. Lumin.* 121 (2006) 88–94.
25. R. Huß, R. Wilhelm, C. Kolley, J. Neumann, D. Kracht, Suppression of parasitic oscillations in a core-doped ceramic $\text{Nd}:\text{YAG}$ laser by $\text{Sm}:\text{YAG}$ cladding, *Opt. Express* 18 (2010) 13094–13101.
26. Z. Zhu, S. Lv, H. Zhang, Y. Hui, H. Lei, Q. Li, Highly efficient actively Q-switched $\text{Nd}:\text{YAG}$ laser, *Opt. Express* 29 (2021) 32325–32332.
27. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, Spectroscopic investigation of Sm^{3+} in YAG ceramic, *Rom. Rep. Phys.* 63 (2011) 817–822.
28. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, Thermal shifts of Sm^{3+} lines in YAG and cubic sesquioxide ceramics, *Opt. Mater. Express* 3 (2013) 1641–1646.
29. K. Hamamoto, S. Tokita, H. Yoshida, N. Miyanaga, J. Kawanaka, Temperature-dependent absorption assessment of YAG ceramics as cladding material, *Opt. Mater. Express* 8 (2018) 2378–2386.
30. W. Kong, M. Tsunekane and T. Taira, Diode edge-pumped passively Q-switched microchip laser, *Opt. Eng.* 54 (2015), 090501.

31. J. Li, Y. Wu, Y. Pan, W. Liu, L. Huang, J. Guo, Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Nd:YAG laser ceramics, *Opt. Mater.* 31 (2008) 6–17.
32. Z. Liu, Q. Wang, X. Zhang, Z. Liu, A. Wei, J. Chang, F. Su, G. Jin, Pulse-off electro-optic Q-switch made of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, *Opt. Express* 13 (2005) 7086–7090.
33. W. Xie, X. H. Ma, X. L. Zhu, X. B. Xie, Y. J. Dong, X. Cen, W. B. Cen, Temperature insensitive high energy Q -switched Nd:YAG slab laser, *Laser Phys. Lett.* 14 (2017) 0658031–0658035.
34. Z. Ling, L. Chun-Yong, F. Bao-Hua, W. Zhi-Yi, L. De-Hua, F. Pan-Ming, Z. Zhi-Guo, Diode-Pumped Passive Q-Switched 946-nm Nd:YAG Laser with 2.1-W Average Output Power, *Chin. Phys. Lett.* 22 (2005), 1420.
35. T. V. Bezyazychnaya, M. V. Bogdanovich, A. V. Grigor'ev, V. V. Kabanov, O. E. Kostik, Y. V. Lebiadok, K. V. Lepchenkov, V. V. Mashko, A. G. Ryabtsev, G. I. Ryabtsev, M. A. Shchemelev, and L. L. Teplyashin, Transversally diode-pumped Q-switched Nd:YAG laser with improved power and spatial characteristics, *Opt. Commun.* 308 (2013) 26–29.
36. V. Lupei, A. Lupei, S. Hau, C. Gheorghe, A. Ikesue, Structural and electron-phonon interaction effects in Optical Spectra of Pr^{3+} and Sm^{3+} in YAG, *J. Alloys Compd.* 706 (2017) 176–185.
37. M. Malinowski, R. Wolski, Z. Frukacz, T. Lukasiewicz, Z. Luczyrlski, SPECTROSCOPIC STUDIES OF YAG: Sm^{3+} CRYSTALS, *J. Appl. Spectrosc.* 62 (1995) 49–53.
38. O. Fabrichnaya, G. Savinykh, T. Zienert, G. Schreiber, H. J. Seifert, Phase relations in the ZrO_2 - Sm_2O_3 - Y_2O_3 - Al_2O_3 system: experimental investigation and experimental modelling, *Int. J. Mater. Res.* 103 (2012) 1469–1487.
39. H. Ali, T.H. Maram, A. Kana, M.A. Khedr, Spectroscopy and optical properties of Sm^{3+} :YAG nanocrystalline powder prepared by co-precipitation method: effect of Sm^{3+} ions concentrations, *Open J. Appl. Sci.* 4 (2014) 96–102.

40. R. Skaudzius, S. Sakirzanovas, A. Kareiva, On the samarium substitution effects in $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$ ($x=0.1-3.0$), *J. Electron. Mat.* 47 (2018) 3951–3956.
41. M. Nemeč, J. Sulc, H. Jelínková, A. Zavadilová, K. Nejezchleb, N. Kapitch, Samarium-doping concentration influence on spectroscopic parameters of Sm:YAG crystal, *Proc. SPIE* 11259 (2020), 1125921.
42. M. Tachibana, A. Iwanade, K. Miyakawa, Distribution coefficient of rare-earth dopants in $Y_3Al_5O_{12}$ garnet, *J. Crys. Growth* 15 (2021) 568–569.
43. D. C. Brown, K. Kowalewski, V. Envid, J. Zembek, J. W. Kolis, C. D. McMillen, H. Geisber, Advanced smart multifunctional laser crystals for next generation solid-state lasers, *Proc. of SPIE* 8381 (2013), 838108.
44. J.E. Saal, D. Shin, A.J. Stevenson, First-principles thermochemistry and thermodynamic modeling of the $Al_2O_3-Nd_2O_3-SiO_2-Y_2O_3$ pseudoquaternary system, *J. Am. Cer. Soc.* 93 (2010) 4158-4167.
45. X.D. Xu, Z.W. Zhao, P.X. Song, G.Q. Zhou, J. Xu, P.Z. Deng, Structural, thermal, and luminescent properties of Yb-doped $Y_3Al_5O_{12}$ crystals, *J. Opt. Soc. Am. B.* 21 (2004) 543–547.
46. S.H. Lee, S. Kochawattana, G.L. Messing, J.Q. Dumm, G. Quarles, V. Castillo, Solid-state reactive sintering of transparent polycrystalline Nd:YAG ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1945–1950.
47. W. Liu, J. Li, B. Jiang, D. Zhang, Y. Pan, 2.44 kW laser output of Nd:YAG ceramic slab fabricated by a solid-state reactive sintering, *J. Alloys Compd.* 538 (2012) 258–261.
48. O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, and A. Navrotsky, The assessment of thermodynamic parameters in the $Al_2O_3-Y_2O_3-SiO_2$ system and phase relations in the Y-Al-O system, *Scand. J. Metall.* 30 (2001), 175–183.
49. R.P. Yavetskiy, V.N. Baumer, A.G. Doroshenko, Yu L. Kopylov, D.Yu. Kosyanov, V.B. Kravchenko, S.V. Parkhomenko, A.V. Tolmachev, Phase

- formation and densification peculiarities of $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ during reactive sintering, *J. Cryst. Growth* 401 (2014) 839–843.
50. L.B. Kong, Y.Z. Huang, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z.L. Dong, D. Tang. *Transparent Ceramics*, Springer (2015) 734-742.
 51. A. Maître, C. Sallé, R. Boulesteix, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch. Effect of silica on the reactive sintering of polycrystalline Nd:YAG ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 406–413.
 52. M. N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, 2007.
 53. L. Kang, *Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure*, Elsevier, Oxford, 2005.
 54. S.J. Bennison, M.P. Harmer, Effect of magnesia solute on surface diffusion in sapphire and the role of magnesia in the sintering of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990), 833.
 55. R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, Y. Rabinovitch, C. Sallé, S. Weber, M. Kilo, The effect of silica doping on neodymium diffusion in yttrium aluminum garnet ceramics: implications for sintering mechanisms, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2517–2526.
 56. A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, Fabrication and optical properties of high performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1033–1040.
 57. H. Mao, M. Selleby, O. Fabrichnaya. Thermodynamic reassessment of the $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ system and its subsystems, *Calphad* 32 (2008) 399–412.
 58. R. Boulesteix, A. Maitre, J.-F. Baumard, C. Sall'è, Y. Rabinovitch, Mechanism of the liquid-phase sintering for Nd:YAG ceramics, *Opt. Mater.* 31 (2009) 711–715.
 59. M.M. Kuklja. Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study, *J. Phys.: Condens. Matter.* 12 (2000) 2953–2967.
 60. S. Jiang, T. Lu, J. Chen, Ab initio study the effects of Si and Mg dopants on point defects and Y diffusion in YAG, *Comput. Mater. Sci.* 69 (2013) 261–266.

61. S. Kochawattana, A. Stevenson, S.-H. Lee, M. Ramirez, V. Gopalan, J. Dumm, V. K. Castillo, G. J. Quarles, G. L. Messing, Sintering and grain growth in SiO₂ doped Nd:YAG, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1527–1534
62. I. Vorona, A. Balabanov, M. Dobrotvorska, R. Yavetskiy, O. Kryzhanovska, L. Kravchenko, S. Parkhomenko, P. Mateychenko, V. Baumer, I. Matolínova, ' Effect of MgO doping on the structure and optical properties of YAG transparent ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 861–866.
63. Y. Li, S. Zhou, H. Lin, X. Hou, W. Li, H. Teng, T. Jia, Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids, *J. Alloy. Compd.* 502 (2010) 225–230.
64. H. Yang, X. Qin, J. Zhang, S. Wang, J. Ma, L. Wang, Q. Zhang, Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with both TEOS and MgO additives, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 5274–5279.
65. W. Guo, Y. Cao, Q. Huang, J. Li, J. Huang, Z. Huang, F. Tang, Fabrication and laser behaviors of Nd:YAG ceramic microchips, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2241–2246.
66. H. Yang, X. Qin, J. Zhang, J. Ma, D. Tang, S. Wang, Q. Zhang, The effect of MgO and SiO₂ codoping on the properties of Nd:YAG transparent ceramic, *Opt. Mater.* 34 (2012) 940–943.
67. J. Li, F. Chen, W. Liu, W. Zhang, L. Wang, X. Ba, Y. Zhu, Y. Pan, J. Guo, Coprecipitation synthesis route to yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2971–2979.
68. A.G. Evans, E.A. Charles, Fracture Toughness Determinations by Indentations, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 371–373.
69. A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata. Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 225–228.
70. R.P. Yavetskiy, A.E. Balabanov, S.V. Parkhomenko, O.S. Kryzhanovska, A. G. Doroshenko, P. V. Mateychenko, A. V. Tolmachev, Jiang Li, Nan Jiang, L. Gheorghe, M. Enculescu, Effect of starting materials and sintering

- temperature on microstructure and optical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ 5 at% transparent ceramics, *J. Adv. Ceram.* 10 (2021) 49–61.
71. B. Liu, J. Li, M. Ivanov, W. Liu, J. Liu, Solid-state reactive sintering of Nd:YAG transparent ceramics: The effect of Y_2O_3 powders pretreatment, *Opt. Mater.* 36 (2014) 1591–1597.
72. J. Liu, L. Lin, J. Li, J. Liu, Y. Yuan, Effects of ball milling time on microstructure evolution and optical transparency of Nd:YAG ceramics, *Ceram. Int.* 40 (2014) 9841–9851.
73. A. Krell, J. Klimke, Effects of the Homogeneity of Particle Coordination on Solid-State Sintering of Transparent Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1985–1992.
74. W. Liu, B. Jiang, W. Zhang, J. Li, J. Zhou, D. Zhang et al. Influence of heating rate on optical properties of Nd:YAG laser ceramic, *Ceram. Int.* 36 (2010) 2197–2201.
75. L. Viers, F. Delaunay, R. Boulesteix, M. Vandenhende. Study of densification mechanisms during Spark Plasma Sintering of co-precipitated Ho:Lu₂O₃ nanopowders: Application to transparent ceramics for lasers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 7199–7207.
76. I.O. Vorona, R.P. Yavetskiy, A.G. Doroshenko, S.V. Parkhomenko. et al. Structural-phase state and lasing of 5-15 at% $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ optical ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4115–4122.
77. W. Rheinheimer, E. Schoof, M. Selzer, B. Nestler, M.J. Hoffmann, Non-Arrhenius grain grow thin strontium titanate: quantification of bimodal grain growth, *Acta Mater.* 174 (2019) 105-115.
78. T. Sano, G.S. Rohrer, Experimental evidence for the development of bimodal grain size distributions by the nucleation-Limited coarsening mechanism, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 211-216.
79. S.J. Dillon, M. Tang, W.C. Carter, M.P. Harmer, Complexion: a new concept for kinetic engineering in materials science, *Acta Mater.* 55 (2007) 6208–6218.

80. P. Chen, I. Chen, Grain Boundary Mobility in Y_2O_3 : Defect Mechanism and Dopant Effects, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1801–1809.
81. M.A. Chaika, P. Dluzewski, K. Morawiec, A. Szczepanska, K. Jablonska, G. Mancardi, R. Tomala, D. Hreniak, W. Strek, N.A. Safronova, A.G. Doroshenko, S.V. Parkhomenko, O.M. Vovk, The role of Ca^{2+} ions in the formation of high optical quality Cr^{4+} ,Ca:YAG ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3344-3352.
82. V. I. Chani, G. Boulon, W. Zhao, T. Yanagida, A. Yoshikawa, Correlation between Segregation of Rare Earth Dopants in Melt Crystal Growth and Ceramic Processing for Optical Applications, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010), 075601.
83. M. O. Ramirez, J. Wisdom, H. Li, Y. L. Aung, J. Stitt, G. L. Messing, V. Gopalan, Three-dimensional grain boundary spectroscopy in transparent high power ceramic laser materials, *Opt. Express*, 16 (2008), 5965.
84. W. Zhao, C. Mancini, D. Amans, G. Boulon, T. Epicier, Y. Min, A. Yoshikawa, Evidence of the Inhomogeneous Ce^{3+} Distribution across Grain Boundaries in Transparent Polycrystalline Ce^{3+} -Doped $(Gd,Y)_3Al_5O_{12}$ Garnet, *Optical Ceramics*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010), 022602.
85. P. R. Cantwell, Ming Tang, S. J. Dillon, Jian Luo, G. S. Rohrer, M. P. Harmer, Grain boundary complexions, *Acta Mater.* 62 (2014) 1–48.
86. D. M. Saylor, A. Morawiec, G. S. Rohrer, The relative free energies of grain boundaries in magnesia as a function of five macroscopic parameters. *Acta Mater.* 51 (2003) 3675–3686.
87. G. S. Rohrer, Grain boundary energy anisotropy: a review, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5881–5895.
88. B. Strocka, P. Holst, W. Tolksdorf, An empirical formula for the calculation of lattice constants of oxide garnets based on substituted yttrium-and gadolinium-iron garnets, *Philips J. Res.* 33 (1978) 186–202.
89. M.S. Nikova, V.A. Tarala, F.F. Malyavin, I.S. Chikulina, D.S. Vakalov, A. A. Kravtsov, S.O. Krandievsky, V.A. Lapin, E.V. Medyanik, L.V. Kozhitov,

- S. V. Kuznetsov, Sintering and microstructure evolution of $\text{Er}_{1.5}\text{Y}_{1.5-x}\text{Sc}_{x+y}\text{Al}_{5-y}\text{O}_{12}$ garnet ceramics with scandium in dodecahedral and octahedral sites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 2464–2477.
90. Database of ionic radii [Electronic resource], <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
91. R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii and crystal chemistry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 1427–1441.
92. A. Ikesue, K. Kamata, Role of Si on Nd solid-solution of YAG ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 103 (1995) 489–493.
93. M.N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, CRC Press. (2003) 875.
94. M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, Glycothermal synthesis of rare earth aluminium garnets, *J. Alloys Compd.* 226 (1995) 146–151.
95. A. Ikesue, K. Yoshida, T. Yamamoto, I. Yamaga, Optical Scattering Centers in Polycrystalline Nd:YAG Laser, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1517–1522.
96. A. Ikesue, K. Kamata, K. Yoshida, Effects of neodymium concentration on optical characteristics of polycrystalline Nd:YAG laser materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1921–1926.
97. J. Polednia, R. Dohmen, K. Marquardt, Grain boundary diffusion and its relation to segregation of multiple elements in yttrium aluminum garnet, *Eur. J. Mineral* 32 (2020) 675–696.
98. S. Singh, I. Gupta, D. Singh, Sm^{3+} -activated YAG nanocrystals: synthesis, structural and spectroscopic analysis for orange-red emitting LEDs, *Optik* 238 (2021) 166482
99. V. Lupei, A. Lupei, C. Tiseanu, S. Georgescu, C. Stoicescu, P.M. Nanau, Highresolution optical spectroscopy of YAG:Nd: A test for structural and distribution models, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 8–17.
100. I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, D. Singh, Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review, *Ceram. Int.* 47 (2021) 19282–19303.

101. S. Kitaoka, T. Matsudaira, N. Kawashima, T. Ogawa, N. Yamazaki, N. Hosoy, T. Nakamura, Mass transfer in $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ films at high temperatures under oxygen potential gradients, *J. Eur. Ceram. Soc.* 44 (2024) 1188–1201.

Додаток А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати:

1. **A.D. Timoshenko**, A.G. Doroshenko, S.V. Parkhomenko, I.O. Vorona, O.S. Kryzhanovska, N.A. Safronova, O.O. Vovk, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, I. Matolínová, R.P. Yavetskiy, (INVITED) Effect of the sintering temperature on microstructure and optical properties of reactive sintered YAG:Sm³⁺ ceramics, Opt. Mater.: X 13 (2022) 100131 (Q2), <https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100131>.
2. I.O. Vorona, R.P. Yavetskiy, S.V. Parkhomenko, A.G. Doroshenko, O.S. Kryzhanovska, N.A. Safronova, **A.D. Timoshenko**, A.E. Balabanov, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, Effect of complex Si⁴⁺+Mg²⁺ additive on sintering and properties of undoped YAG ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 6104-6109 (Q1), <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.017>.
3. **A.D. Timoshenko**, O.O. Matvienko, A.G. Doroshenko, S.V. Parkhomenko, I.O. Vorona, O.S. Kryzhanovska, N.A. Safronova, O.O. Vovk, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, I. Matolínová, S. Hau, C. Gheorghe, R.P. Yavetskiy, Highly-doped YAG:Sm³⁺ transparent ceramics: Effect of Sm³⁺ ions concentration, Ceram. Int. (2023) (Q1), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.257>.

Наукові праці апробаційного характеру:

4. Microstructure and optical properties of Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ (3-15 at.%) transparent ceramics / **A. Tymoshenko**, V. Baumer, I. Vorona, A. Doroshenko, O. Kryzhanovska, S. Parkhomenko, I. Matolínová, D. Cherkashin, A. Tolmachev, R. Yavetskiy // Book of Abstracts VIIIth International Samsonov Conference “Materials Science of Refractory Compounds” (MSRC-2022), 2022. – May 24-27 – Kyiv, Ukraine – P. 10.
5. Мікроструктура та оптичні властивості прозорої кераміки Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ (3-9 ат.%) / **А.Д. Тимошенко**, В.Н. Баумер, І.О. Ворона, А.Г. Дорошенко, О.С. Крижановська, С.В. Пархоменко, А.В. Толмачев, Р.П. Явецький //

Матеріали III всеукраїнської конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології СММТ-2021», 2021. – 19-20 Жовтня – Київ, Україна – С. 40.

6. Вплив способу введення добавки MgO на мікроструктуру та оптичні властивості кераміки YAG:Cr⁴⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ / **А.Д. Тимошенко**, А.Г. Дорошенко, С.В. Пархоменко, А.В. Толмачов, Р.П. Явецький, // Abstracts Book of International Workshop for Young Scientists "Functional Materials for Technical and Biomedical Applications", 2020. – September 7-10. – Kharkiv, Ukraine – P. 42.
7. Effect of Mg²⁺+Si⁴⁺ complex additive on consolidation features, microstructure and optical properties of YAG, YAG:Sm³⁺ ceramics / **A. Tymoshenko**, I. Vorona, R. Yavetskiy, S. Parkhomenko, A. Doroshenko, O. Kryzhanovska, N. Safronova, O. Tolmachev // International Young Scientists Conference on Modern Problems of Materials Science: MSSE2023 Proceedings, MSSE2023, 2023. – 27-29 September – Lviv, Ukraine – P. 93-95.

Додаток Б. Акт 1 використання результатів дисертаційної роботи в Інституті монокристалів НАН України

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Інституту монокристалів
НАН України, чл.-кор. НАН України,
д.ф.-м.н. проф. І.М. Притула
23 00210217 2023 р.



АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи молодшого наукового співробітника Інституту монокристалів НАН України Тимошенка Арсенія Дмитровича на тему: «Закономірності формування та структурно-фазовий стан високолегованої оптичної кераміки $YAG:Sm^{3+}$ » на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 132 – матеріалознавство.


Комісія у складі:

Голова – учений секретар ІМК НАНУ, к.ф.-м.н. Кулик К.М.



Члени комісії – старший науковий співробітник, д.т.н. Долженкова О.Ф., старший науковий співробітник, к.ф.-м.н. Гринь Л.О.

засвідчує, що результати дисертаційної роботи Тимошенка Арсенія Дмитровича на тему: «Закономірності формування та структурно-фазовий стан високолегованої оптичної кераміки $YAG:Sm^{3+}$ » використані співробітниками відділу кристалічних матеріалів складних сполук Інституту монокристалів НАН України при виконанні науково-дослідних робіт: «Наукові основи технології отримання лазерних керамічних композитів для створення сучасних малогабаритних джерел випромінювання» (2017-2021 р.р. № держресстрації 0112U000777); проекту доступу до Центрально-європейської науково-дослідницької інфраструктури (CERIC) CERIC-ERIC Project No. 20202040 “Structural and compositional homogeneity of transparent ceramics $YAG:Sm$ on micro- and nano-scale”, 2020; відомчої тематики Відділення ФТПМ НАН України «Розробка нового покоління лазерної кераміки $YAG:Nd$ для потужних лазерних джерел спеціального призначення» (2020-2021 р.р. № держресстрації 0116U008004с); «Розвиток технології поверхнево-активованого дифузійного зварювання для створення оптичних елементів складної архітектури з кераміки і кристалів тугоплавких сполук» (2022-2024 р.р.).

Голова комісії:

 к.ф.-м.н. Кулик К.М.

Члени комісії:

 д.т.н. Долженкова О.Ф.
 к.ф.-м.н. Гринь Л.О.

Додаток В. Акт 2 використання результатів дисертаційної роботи в Інституті монокристалів НАН України

ЗАТВЕРДЖУЮ



АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи молодшого наукового співробітника Інституту монокристалів НАН України Тимошенка Арсенія Дмитровича на тему: «Закономірності формування та структурно-фазовий стан високолегованої оптичної кераміки $YAG:Sm^{3+}$ » на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 132 – матеріалознавство.

Комісія у складі:

Голова – завідувач відділу теорії конденсованого стану речовини ІМК НАН України, д. ф.-м.н., проф. Яновський В.В.

Члени комісії – старший науковий співробітник, к.ф.-м.н. Будніков О.Т., старший науковий співробітник, к.х.н. Софронов Д.С.

засвідчує, що результати дисертаційної роботи Тимошенка Арсенія Дмитровича на тему: «Закономірності формування та структурно-фазовий стан високолегованої оптичної кераміки $YAG:Sm^{3+}$ » використовуються при виконанні господарчих договорів на виготовлення та постачання науково-технічної продукції: «Розробка технології виготовлення композитних активних елементів для лазерів на твердих середовищах та за її допомогою виготовити та поставити Замовникові науково-технічну продукцію» (договір № 1-20/НТП від «16» січня 2020 р.); «Виготовлення композитних активних елементів для лазерів на твердих середовищах та поставка Замовникові науково-технічної продукції» (договір № 4-21/НТП від 09 серпня 2021 р.).

Голова комісії:

 д. ф.-м.н., проф. Яновський В.В.

Члени комісії:

 к.ф.-м.н. Будніков О.Т.
 к.х.н. Софронов Д.С.