

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U000561

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 22-01-2024

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: НАКАЗ №21/1 від 15.03.2024



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Тимошенко Арсеній Дмитрович

2. Tymoshenko Arsenii D.

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 132

Назва наукової спеціальності: Матеріалознавство

Галузь / галузі знань: механічна інженерія

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Прикладна фізика та наноматеріали

Дата захисту: 28-02-2024

Спеціальність за освітою: фізика та астрономія

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

### **III. Відомості про організацію, де відбувся захист**

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** ДФ 4367

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут монокристалів Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 00210217

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

### **IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут монокристалів Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 00210217

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:** Українська

**Коди тематичних рубрик:** 81.09

**Тема дисертації:**

1. Закономірності формування та структурно-фазовий стан високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm<sup>3+</sup>
2. Regularities of formation and structural-phase state of highly-doped YAG:Sm<sup>3+</sup> optical ceramics

**Реферат:**

1. Дисертацію присвячено дослідженню процесів формування, структурно-фазового стану, морфології, оптичних та люмінесцентних властивостей високолегованої кераміки YAG:Sm<sup>3+</sup>, отриманої консолідацією в умовах фазових перетворень. Визначено основні фізико-технологічні параметри синтезу оптичної високолегованої кераміки YAG:Sm<sup>3+</sup>. Реалізовано умови отримання кераміки YAG:Sm<sup>3+</sup> з використанням комплексної домішки MgO+SiO<sub>2</sub> з функціональними параметрами на рівні монокристалічних аналогів. В першому розділі описано данні що до методів отримання та властивостей YAG:Sm<sup>3+</sup>. В другому розділі описано експериментальні методики компактування порошків та виготовлення зразків оптичної кераміки шляхом реакційного спікання порошкових сумішей стехіометричного складу граната у вакуумі. В третьому розділі досліджено вплив умов консолідації на оптичні властивості та структурно-фазовий стан кераміки YAG:Sm<sup>3+</sup> (5 ат.%). Наведено результати детального дослідження закономірностей формування

мікроструктури та оптичних властивостей кераміки YAG:Sm<sup>3+</sup> (5 ат.%) спеченої в інтервалі температур 1700–1800°C. Встановлено оптимальні умови консолідації (T=1725°C, 10 годин), що забезпечують повне видалення пор та формування кераміки YAG:Sm<sup>3+</sup> (5 ат.%) з оптичними втратами 0,08 см<sup>-1</sup> на довжині хвилі 808 нм, середнім розміром зерен ~20 мкм та коефіцієнтом оптичного поглинання  $\mu \approx 2,25 \text{ см}^{-1}$  на довжині хвилі 1064 нм. 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<sup>3+</sup> (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. Аномальний ріст зерен супроводжується захватом пор в об'єм зерна, що ускладнює подальше ущільнення та призводить до зниження оптичної якості. В четвертому розділі проаналізовано вплив концентрації іонів Sm<sup>3+</sup> на структурно-фазовий стан та оптичні властивості реакційноспеченої прозорої кераміки YAG:Sm<sup>3+</sup> (3-15 ат.%). Встановлено умови формування високолегованої оптичної кераміки YAG:Sm<sup>3+</sup> із вмістом іонів самарію  $\leq 9$  ат.%. В кераміці YAG:Sm<sup>3+</sup> з концентрацією легування 11, 15 ат.% відбувається утворення домішкової фази по границях зерен внаслідок часткового розпаду пересиченого твердого розчину заміщення Y<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>AG на перовскіт Y<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, що твердий розчин заміщення (Y<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> формується у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій. Параметр решітки кераміки YAG:Sm<sup>3+</sup> лінійно збільшується зі збільшенням концентрації активатора від 3 до 15 ат.% у відповідності до правила Вегарда Встановлено, що інтенсивність сателітів основних спектральних ліній, які відповідають найближчим п.п. парам іонів RE<sup>3+</sup> у додекаедричній позиції, зростає зі збільшенням концентрації іонів Sm<sup>3+</sup>. Підвищення інтенсивності сателітів призводить до розширення спектральних ліній поглинання в діапазоні 1060-1070 нм і водночас до збільшення коефіцієнта поглинання при 1064 нм. Коефіцієнт поглинання іонів Sm<sup>3+</sup> при 1064 нм зростає зі збільшенням концентрації Sm<sup>3+</sup> від 1,27 см<sup>-1</sup> за 3 ат. % до 7,91 см<sup>-1</sup> за рівня легування 15 ат.%. Монофазна високолегована кераміка YAG:Sm<sup>3+</sup> (9 ат.%) має значення коефіцієнта оптичного поглинання  $\mu_{1064\text{нм}}=4,5 \text{ см}^{-1}$  і оптичні втрати  $\mu_{808\text{нм}}=0,07 \text{ см}^{-1}$ . В п'ятому розділі досліджено взаємний вплив різних концентрацій іонів Si<sup>4+</sup> та Mg<sup>2+</sup> на особливості консолідації, формування мікроструктури та оптичні властивості кераміки YAG, YAG:Sm<sup>3+</sup>. Досліджено процеси ущільнення модельної системи YAG (Si<sup>4+</sup>,Mg<sup>2+</sup>), що забезпечує керування процесами твердотільного спікання за рахунок зміни концентрації дефектів як в аніонній, так і катіонній підгратці. Показано, що відношення концентрацій CSi/CMg може бути використане як ефективний критерій процесів ущільнення кераміки YAG (Si<sup>4+</sup>,Mg<sup>2+</sup>). Формування електрично-нейтральних комплексів  $\mu\text{Mg}_p\text{-(Al(octa))}^{\wedge+}\mu\text{Si}_q\text{-(Al(tetra))}^{\wedge\cdot}$  у сусідніх вузлах кристалічної ґратки за рівної концентрації іонів Si<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup> призводить до суттєвого зменшення коефіцієнту дифузії, гальмує процеси ущільнення та супроводжується захопленням пор в об'єм зерен. Визначено оптимальний склад комплексної домішки Si<sup>4+</sup>+Mg<sup>2+</sup>, що мінімізує концентрацію оптично-активних дефектів у структурі YAG, і одночасно підвищує протидифузю складових іонів під час консолідації. Показано, що використання комплексної домішки MgO+SiO<sub>2</sub> оптимізованого складу забезпечує зниження оптичних втрат кераміки YAG:Sm<sup>3+</sup> у три рази у порівнянні із традиційною домішкою SiO<sub>2</sub> та дозволяє отримувати кераміку на рівні монокристалічних аналогів.

2. The dissertation is dedicated to the investigation of the formation processes, structural-phase state, morphology, optical and luminescent properties of highly doped YAG:Sm<sup>3+</sup> 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:Sm<sup>3+</sup> ceramics were determined. The conditions for obtaining YAG:Sm<sup>3+</sup> ceramics by using a complex dopant MgO+SiO<sub>2</sub> with functional parameters at the single crystal analog level were implemented. In the first chapter, the optical properties of Sm<sup>3+</sup> ions in YAG ceramics are described, the potential use of YAG:Sm<sup>3+</sup> as a sensitizer for forced spontaneous emission in YAG:Nd<sup>3+</sup> lasers is highlighted. 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 in vacuum are described. In the third chapter, the influence of consolidation conditions on the optical properties and structural-phase state of YAG:Sm<sup>3+</sup> (5 ат.%) ceramics is studied. The results of a detailed study of

the formation patterns of microstructure and optical properties of YAG:Sm<sup>3+</sup> (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 high branching of grain boundaries. It is established that the bimodal grain growth in YAG:Sm<sup>3+</sup> (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. Optimal consolidation conditions (T=1725°C, 10 hours) are determined, ensuring complete removal of pores and the formation of YAG:Sm<sup>3+</sup> (5 at.%) ceramics with optical losses of 0.08 cm<sup>-1</sup> at the wavelength of 808 nm, an average grain size of ~20 μm, and the optical absorption coefficient  $\alpha \approx 2.25$  cm<sup>-1</sup> at the wavelength of 1064 nm. In the fourth chapter, the influence of Sm<sup>3+</sup> ion concentration on the structural-phase state and optical properties of reactively sintered transparent YAG:Sm<sup>3+</sup> ceramics (3–15 at.%) are analyzed. The formation conditions of highly doped optical ceramics YAG:Sm<sup>3+</sup> with a samarium ion content  $\leq 9$  at.% are established. In YAG:Sm<sup>3+</sup> 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<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> into perovskite Y<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is shown that the substitutional solid solution (Y<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> is formed throughout the entire concentration range under investigation. The YAG:Sm<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup> ions in the dodecahedral position, increases with the Sm<sup>3+</sup> ions concentration. The satellite intensity enhancement leads to the broadening of absorption spectral lines in the range of 1060–1070 nm. The Sm<sup>3+</sup> ions absorption coefficient at 1064 nm increases with the concentration of Sm<sup>3+</sup> from 1.27 cm<sup>-1</sup> for 3 at.% to 7.91 cm<sup>-1</sup> for 15 at.%. Monophasic highly doped YAG:Sm<sup>3+</sup> ceramics (9 at.%) is characterized by the optical absorption coefficient  $\alpha_{1064\text{nm}} = 4.5$  cm<sup>-1</sup> and optical losses  $\alpha_{808\text{nm}} = 0.07$  cm<sup>-1</sup>. In the fifth chapter, the mutual influence of Si<sup>4+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions different concentrations on the consolidation features, microstructure formation, and optical properties of YAG and YAG:Sm<sup>3+</sup> ceramics is studied. The consolidation processes in the YAG (Si<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) 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<sub>Si</sub>/C<sub>Mg</sub> can be used as an effective criterion for the densification processes of YAG (Si<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) ceramics. The formation of electrically neutral complexes  $\alpha \text{Mg} \alpha_{-} (\text{Al}(\text{octa}))^{\wedge} + \alpha \text{Si} \alpha_{-} (\text{Al}(\text{tetra}))^{\wedge}$  in adjacent nodes of the crystal lattice with equal concentrations of Si<sup>4+</sup> and Mg<sup>2+</sup> 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 Si<sup>4+</sup>Mg<sup>2+</sup> 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 MgO+SiO<sub>2</sub> complex dopant composition reduces the optical losses of YAG:Sm<sup>3+</sup> ceramics by three times compared to the traditional SiO<sub>2</sub> dopant, allowing the production of ceramics comparable to single-crystal counterparts.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:** Нові речовини і матеріали

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:** Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

**Підсумки дослідження:** Нове вирішення актуального наукового завдання

**Публікації:**

- 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:Sm<sup>3+</sup> ceramics, Opt. Mater.: X 13 (2022) 100131

- 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  $\text{Si}^{4++}\text{Mg}^{2+}$  additive on sintering and properties of undoped YAG ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 6104-6109
- 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:Sm<sup>3+</sup> transparent ceramics: Effect of Sm<sup>3+</sup> ions concentration, Ceram. Int. 49 (2023) 7524-7533

**Наукова (науково-технічна) продукція:** матеріали

**Соціально-економічна спрямованість:**

**Охоронні документи на ОПВ:**

**Впровадження результатів дисертації:** Планується до впровадження

**Зв'язок з науковими темами:**

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Явецький Роман Павлович
2. Roman P. Yavetskyi

**Кваліфікація:** д. т. н., професор, с.д., 05.02.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут монокристалів Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 00210217

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

## **VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів**

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Герасимов Ярослав Віталійович
2. Yaroslav V. Gerasymov

**Кваліфікація:** к. т. н., с.д., 05.02.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-8051-1577

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 23756522

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Саввова Оксана Вікторівна

2. Oksana V. Savvova

**Кваліфікація:** д. т. н., професор, 05.17.11

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0001-6664-2274

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова

**Код за ЄДРПОУ:** 02071151

**Місцезнаходження:** вул. Маршала Бажанова, буд. 17, Харків, Харківський р-н., 61002, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

**Рецензенти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Ніжанковський Сергій Вікторович

2. Serhii V. Nizhankovskyi

**Кваліфікація:** к. т. н., с.д., 01.04.07

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-8982-6751

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут монокристалів Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 00210217

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Добротворська Марія Вікторівна
2. Mariya V. Dobrotvorska

**Кваліфікація:** к. ф.-м. н., с.н.с., 01.04.07

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0003-1326-2707

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут монокристалів Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 00210217

**Місцезнаходження:** проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**VIII. Заключні відомості**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
голови ради**

Безкровна Ольга Миколаївна

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
головуючого на засіданні**

Безкровна Ольга Миколаївна

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

Тимошенко Арсеній Дмитрович

**Реєстратор**

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна