

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

*доктора химических наук Кутыина Александра Михайловича  
на диссертацию Кондрашина Владислава Максимовича «Технология получения  
радиационноустойчивых монокристаллов, керамики и световодов галогенидов  
таллия и серебра», представленную на соискание ученой степени кандидата  
технических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и  
радиоактивных элементов.*

### ***Актуальность темы диссертации***

Получение и использование высокочистых прекурсоров для синтеза материалов волоконной и сцинтилляционной оптики, прозрачных в широкой области спектра электромагнитных волн для высокоэффективных детекторов ионизирующего излучения, является важной задачей при отсутствии веществ, объединяющих все эти свойства в среднем и дальнем ИК и ТГц диапазоне. Диссертационная работа Владислава Максимовича Кондрашина, посвященная разработке технологии прозрачных в области 0,4–55,0 мкм радиационноустойчивых кристаллических и керамических материалов основе галогенидов таллия и серебра, несомненно, актуальна для изготовления методом экструзии волоконных световодов с низкими оптическими потерями в диапазоне 3–20 мкм, применимых в ИК спектроскопии и лазерной технике. Исследование их сцинтилляционных свойств с достижением отклика в ИК области повышает применимость разработанных материалов в устройствах оптоэлектроники, детекторах и датчиках ионизирующего излучения.

Цель диссертационного исследования, состоящая в разработке безотходной технологии получения радиационноустойчивых материалов для инфракрасной и сцинтилляционной оптики на основе твердых растворов галогенидов таллия и серебра, решает поставленную проблему.

### ***Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации***

*Достоверность* полученных соискателем результатов подтверждается применением современного, высокоточного аналитического оборудования, а также обоснованных методов и подходов. Все полученные результаты согласованы с данными других авторов. Основные положения диссертации опубликованы в высокорейтинговых международных и российских журналах, многократно представлялись и обсуждались на российских и международных конференциях.



## *Характеристика структуры и содержания диссертации*

Диссертация изложена на 137 страницах, состоит из введения, 5 глав и заключения, включает достаточное количество рисунков и таблиц для представления полученных результатов: 84 рисунка, 6 таблиц. Материал в диссертации изложен научным языком, последователен, логичен и соответствует выбранной тематике и поставленной цели.

Во **введении** диссертационной работы автором определены цели и задачи работы, обозначены положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В **первой** главе автор изложил результаты исчерпывающего литературного обзора по технологии получения материалов на основе галогенидов таллия и серебра и методах их обработки.

Во **второй** главе, методической, автор изложил используемые подходы к синтезу шихты высокой степени чистоты, получению монокристаллов и керамики, изготовлению оптических изделий, включая волоконные. Дополнительно автор приводит методики построения фазовых диаграмм и исследования оптических и сцинтилляционных характеристик материалов и изделий из них. Особое внимание уделено аналитическим методам определения структуры материалов, что необходимо как для идентификации типа материала и анализа его свойств, так и для подтверждения адекватности технологических режимов синтеза.

**Третья** глава диссертационной работы посвящена построению и изучению фазовых диаграмм систем  $\text{TlCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26} - \text{AgI}$  и  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54} - \text{AgCl}$ , в рамках которой автор определил области гомогенности и гетерогенности, фазовый состав в каждой области обеих диаграмм, рассчитал параметры кристаллических решеток кубических типов  $\text{NaCl}$  и  $\text{CsCl}$ .

В **четвертой** главе на основании результатов изучения фазовых диаграмм автор определяет технологические режимы синтеза шихты по гидрохимическому методу термозонной кристаллизации-синтеза, выращивания монокристаллов по методу Бриджмена и синтеза керамики по методу направленной кристаллизации. При этом автор подробно описывает температурные зависимости процессов и приводит технологические схемы каждого из процессов. Также в главе рассмотрены режимы горячего прессования материалов, направленные на получение плоскопараллельных тонких образцов с последующим исследованием их радиационно-оптических свойств. Результаты



Научная новизна диссертационной работы, ее теоретическая и практическая значимость для дальнейшего развития науки подтверждается следующими важными результатами:

- 1) Научную основу разрабатываемой технологии составляет термодинамическое исследование фазовых превращений веществ в рамках систем  $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$  и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ , результатом которого являются фазовые диаграммы в температурном интервале 298–825 К при давлении 1 атм с выявленными гомогенными и гетерогенными областями существования твердых растворов, представленных выше систем. Информация, полученная из диаграмм, позволила впервые получить монокристаллы и керамику, которые являются фото- и радиационностойкими и прозрачными в средней и дальней ИК области.
- 2) Технические решения и параметры получения новых материалов на основе галогенидов таллия и серебра систем  $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$  и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$  позволили получить шихту высокой степени чистоты до 99,99999 мас. %, вырастить из нее оптические монокристаллы и синтезировать двухфазную оптическую керамику с высоким выходом до 95 %
- 3) Достигнуты высокие оптические параметры монокристаллов и керамики: прозрачность в диапазоне 0,4-50,0 мкм в случае системы  $\text{TlCl}_{0,74}\text{Br}_{0,26} - \text{AgI}$  и 0,4-55,0 мкм для системы  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{AgCl}$ , при фотостойкости и устойчивости к  $\beta$ -облучению дозами до 800 кГр; в случае сцинтилляционных свойств достигнуты малое время высвечивания до 40 нс с максимума спектров свечения в видимой и ближней ИК областях.
- 4) Определены режимы получения оптических деталей и волокон для ИК и сцинтилляционной оптики на основе новых оптических материалов и достигнут диапазон пропускания 3-20 мкм без окон поглощения.
- 5)

***Достоверность положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации***

На защиту вынесено пять положений, которые полностью соответствуют представленными автором данными. Защищаемые научные положения полностью обоснованы. Получение высокочистой шихты, рост кристаллов и исследование свойств известными методиками доказывает достоверность полученных данных. Полученные результаты имеют высокую прикладную и теоретическую значимость для оптического материаловедения и приборостроения.

исследования диапазонов пропускания показали прозрачность в областях 0,42-50,0 мкм в случае системы  $TlCl_{0.74}Br_{0.26} - AgI$  и 0,44-55,0 мкм для системы  $TlBr_{0.46}I_{0.54} - AgCl$  в зависимости от состава, устойчивость к воздействию ионизирующего излучения до 800 кГр с потерями не более 10 % во всем диапазоне пропускания и к УФ облучению, особенно в случае материалов системы  $TlBr_{0.46}I_{0.54} - AgCl$ , мощностью 1 Вт/см<sup>2</sup> при длительности до 530 мин. Обнаружены и описаны спектры свечения на длинах волн видимой (400 нм) и ближней ИК (800 нм) областях в результате исследования сцинтилляции.

**Пятая** глава посвящена технологии изготовления поликристаллических ИК волокон и подтверждению режимов путем их апробации на гидравлическом прессе и исследования свойств, полученных световодов. Результаты показали применимость разработанных монокристаллов для изготовления волоконной оптики с диапазоном пропускания 2-20 мкм без окон поглощения.

В **заключении** автор сформулировал основные результаты диссертационной работы, которые позволили достичь цели исследования, а также определил перспективы дальнейшей разработки тематики.

Тематика диссертационной работы, область и объекты исследования, методики экспериментов и изучения свойств материалов **полностью соответствуют заявленной специальности** 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Согласно формуле специальности, в диссертации:

1. Разработаны физико-химические основы синтеза оптических материалов на основе галогенидов редких и благородных металлов, таких как таллий, и производства изделий из них.
2. Созданы и усовершенствованы технологические методы получения оптических материалов, содержащих редкие элементы, направленные на снижение отходности производств и охрану окружающей среды, что соответствует пунктам 10 и 11 паспорта научной специальности.

#### ***Научная новизна исследования***

В ходе исследования были получены новые сведения о фазовых диаграммах систем  $TlCl_{0.74}Br_{0.26} - AgI$  и  $TlBr_{0.46}I_{0.54} - AgCl$ . Были определены области гомогенности и гетерогенности в этих системах. Применение метода термозонной кристаллизации-синтеза позволяет получать высокочистую шихту для последующего роста кристаллов.



Объективно подобранные параметры синтеза керамики и роста монокристаллов позволяют с большим выходом готовой продукции получать новые материалы, обладающие редкими свойствами.

### *Замечания по диссертации*

1. В ряду задач диссертационной работы заявлено обоснование состава и структуры монокристаллов, керамики и световодов на основе твердых растворов галогенидов таллия и серебра, однако эта задача раскрывается очень коротко. Следует более развернуто показать взаимосвязь состава и структуры твердых растворов с условиями получения световодов и их характеристиками.
2. Некоторые технологические схемы, например, на рис. 4.2. диссертации излишне схематичны, а потому плохо воспринимаемы. Возможно, следовало изменить их представление в сторону большей содержательности и понимания сути процессов.
3. С чем связаны оптические потери в волокнах 1,8 дБ/м и более? Такие значения не позволяют применять световоды длиной более 1-2 метров.
4. Диссертация не свободна от синтаксических, пунктуационных ошибок, что несколько затрудняет её чтение.

### *Заключение*

Приведенные выше замечания не уменьшают значимости результатов, представленных в диссертационной работе Кондрашина Владислава Максимовича, и не оказывают влияния на положительную оценку работы «Технология получения радиационноустойчивых монокристаллов, керамики и световодов галогенидов таллия и серебра». Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком уровне и с высокой прикладной направленностью. Защищаемые научные положения полностью обоснованы и соответствуют полученным в работе результатам. Автором опубликовано 34 научных труда, из них 5 статей опубликовано в рецензируемых научных изданиях, определённых ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и WoS; 7 Патентов РФ на изобретение, 6 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ; 12 тезисов, представленных на международных и всероссийских конференциях. Опубликованные работы отражают содержание диссертационной работы.

По объему, актуальности, новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор, Кондрашин Владислав Максимович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической химии высокочистых веществ ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук  
Кутыин Александр Михайлович

*Контактная информация:*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук (603951, Нижний Новгород, ул. Тропинина, д.49

+7 (831) 462-96-19

адрес электронной почты: kutyin@ihps.nnov.ru

«18» октября 2024 г.



Подпись Кутыина А.М. заверяю:

подпись заверяю  
качалык отдала катерина  
18.10.2024,



А.Е. Фригонова