

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
доктора физико-математических наук, доцента

Валерия Геннадьевича Шеманина

на диссертационную работу Львова Александра Евгеньевича

**«ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
СИСТЕМЫ AgBr – AgI – TlI – TlBr, ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ
В ТЕРАГЕРЦОВОМ, ИНФРАКРАСНОМ И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНАХ»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

1. Актуальность темы исследования

Необходимость расширения рабочего спектрального диапазона оптики от ближней инфракрасной (ИК) области (0,8–2,0 мкм) до средней и дальней ИК области (до 100,0 мкм), а также миллиметрового (низкочастотного ТГц) диапазона обосновывает поиск новых оптических материалов, разработку технологий их синтеза, исследование структуры, свойств. В связи с этим востребованным и перспективным направлениями является разработка новых материалов, разработка новых и совершенствование существующих технологий синтеза.

Оптика (в том числе волоконная) на основе кристаллов системы AgCl – AgBr прозрачны в диапазоне от 0,5 до 30,0 мкм (от 2,0 до 25,0 мкм) являются нетоксичным, негигроскопичным и не обладающим эффектом спайности материалом. Однако их недостатком является эффект старения, связанный с фоточувствительностью, поэтому они не применимы в условиях повышенной радиации. Аналогичными свойствами обладают кристаллы системы TlBr – TlI. Но, например, световоды на их основе со временем разрушаются вследствие рекристаллизации, что исключает их использование в ИК-волоконной оптике, несмотря на радиационную устойчивость и прозрачность кристаллов в спектральном диапазоне от 0,4 до 45,0 мкм. Исследования показывают, что переход к более тяжелым по своей молекулярной массе галогенидам приводит к расширению диапазона прозрачности в дальнем ИК диапазоне, а также изменению других свойств. Вследствие этого перспективным являлось изучение многокомпонентной системы AgBr – AgI – TlI – TlBr.

Технологические аспекты синтеза этих материалов, выращивание кристаллов и получения керамики, а также легирования этих материалов различными элементами, изучение оптических свойств, изготовление методом экструзии световодов новых составов для ИК диапазона, а методом горячего прессования оптических изделий (окон, линз, оптических слоев) на основе системы галогенидов серебра и одновалентного, является **актуальной задачей.**

2. Научная новизна диссертационной работы, ее теоретическая и практическая значимость для дальнейшего развития науки

В плане научной новизны полученных результатов в диссертации исследованы и уточнены диаграммы плавкости системы $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, и $\text{AgBr} - \text{TlI}$, а также соотнесены эти данные с системой $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$, в которой обнаружены несколько областей устойчивых твердых растворов замещения, в которых возможен синтез материалов для получения различной оптики. Выявлена зависимость дисперсии показателя преломления от длины волны и химического состава для кристаллов систем. Определена уникальная прозрачность оптических материалов без окон поглощения в видимом, ближнем, среднем и дальнем инфракрасном диапазонах – 65–78 %; в терагерцовой области материалы пропускают от 0,05 до 0,30 ТГц (соответствует диапазону 6000–1000 мкм) с прозрачностью до 64 %; от 0,35 до 0,90 ТГц (850–350 мкм) с прозрачностью до 50 % и от 4,5 до 10 ТГц (дальний ИК диапазон 65–30 мкм) с прозрачностью 78 %. Для материалов со структурой $Fm\bar{3}m$ показано, что значение показателя преломления на длине коротковолнового края поглощения, зависит именно от состава анионной подрешетки, с увеличением длины волны влияние замещения в катионной подрешетке на показатель преломления резко возрастает.

Теоретическая и практическая значимость работы включает:

- для широкого диапазона составов кристаллических материалов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия разработаны технологические основы получения методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС) высокочистого по катионным примесям (99,9999 масс. % и более) сырья для выращивания монокристаллов и для синтеза оптической керамики, в том числе люминесцентной;
- способ получения многофункциональной оптической керамики, в том числе люминесцентной
- получение кристаллов высокого качества данных твердых растворов с использованием установки реализующий метод Бриджмена;
- установлена высокая фото- и радиационная стойкость оптических материалов системы $\text{AgBr} - \text{AgI}$ к ультрафиолетовому (УФ) и видимому излучению в диапазоне 300–500 нм, а также к ионизирующему излучению дозой до 400 кГр.

3. Общая характеристика работы

Диссертационная работа включает введение, пять глав с основными результатами, выводы, список цитируемой литературы и приложения. Текст диссертации изложен на 198 страницах, содержит 122 рисунков и 23 таблицы, список цитируемой литературы, включающий 140 ссылки. Диссертация написана хорошим научным языком и грамотно изложена.

Во введении диссертации отражены все необходимые положения, определяемые рекомендациями ВАК РФ, и включают обоснование актуальности темы, степень ее разработанности, цель и задачи работы, научную новизну,

теоретическую и практическую значимость работы, методологию и методы исследования, выносимые на защиту положения, степень достоверности и апробацию результатов.

В **первой главе** диссертации рассмотрена различна оптическая керамика, в том числе люминесцентная, для ИК диапазона, а также твердые растворы систем $\text{TlBr} - \text{TlI}$, $\text{AgI} - \text{AgBr}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$, их физико-химические свойства, показаны материалы прозрачные в терагерцовой области и их свойства, а также различные технологии получения этих материалов. Обоснована необходимость изучения фазовых диаграмм состояния, и разработки технологии синтеза и легирования этих материалов.

Во **второй главе** диссертации представлены ключевые методы синтеза новых материалов, исследования свойств, а также обработки полученных данных. Для дифференциально термического анализа описана методика и обоснование, учтен эффект переохлаждения. Описана методика подготовки образцов для исследования диаграммы плавкости, построения кривых «нагрев-охлаждение» и метод рентгенофазового анализа для определения фазового состава образцов. Описаны методики определения мнимой и вещественной части показателя преломления, а также статистическая обработка этих данных.

В **третьей главе** работы описаны результаты уточнения фазовых диаграмм $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, а также систематизация этих данных в рамках четырехкомпонентной системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$ для производства оптических изделий.

В **четвертой главе** представлены результаты модификации технологии синтеза твердых растворов методом термозонной кристаллизации синтеза (ТЗКС), а также веление различных параметров на протекания процесса. Показан процесс и технологические режимы получения образцов на установке реализующий метод Бриджмена, и сами полученные образцы монокристаллов и оптической керамики, а также пластинок и волокон из них. Представлены методы материалов легирования редкоземельными элементами и их результаты.

Пятая глава диссертации посвящена изучению оптических свойств полученных образцов. К ним относятся: диапазон прозрачности от видимой до средней ИК области, зависимость показателя преломления от химического состава, устойчивость к фото- и радиационному излучению, прозрачность в ТГц области, а также люминесценция некоторых образцов. Автором впервые обнаружена прозрачность в ТГц области, а также ряд других эффектов.

4. Основные замечания и вопросы по работе

1. Почему определение коротковолнового края поглощения проводили, используя метод двух касательных, а не другие известные методики?
2. Вызывают вопросы материалы оптических исследований, изложенные в разделе 4:

- отсутствует информация о влиянии различных концентрационных режимов синтеза на чистоту полученных образцов, хотя о чистоте полученных материалов и говорит отсутствие на спектрах пропускания пиков поглощения различных примесей, следует привести все полученные данные о компонентном составе;
 - недостаточно подробно описано влияние различных технологических параметров на структуру и свойства полученной керамики.
3. Представление во введении в качестве научной построены фазовые диаграммы систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, является не совсем новыми, автор сам ссылается на ряд других работ, где представлены эти похожие данные. Несмотря на то, что полученные в рамках данные существенно уточняют цитируемые источники, следует точнее выбирать формулировки для достигнутых результатов.
 4. Автор в одном месте упоминает, что более низкое пропускание керамики по сравнению с монокристаллами может быть обусловлено рэлеевским рассеянием на зернах других фаз, а в другом, что ослабление излучения, может быть связано с поглощением на дефектных структурах, этот момент требует уточнения.
 5. В диссертации и автореферате имеются опечатки, грамматические и орфографические ошибки.

Заключение

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы, представленную диссертантом. Работа Львова Александра Евгеньевича «ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$, ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ В ТЕНАГЕРЦОВОМ, ИНФРАКРАСНОМ И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНАХ» представляет собой завершенное научное исследование на актуальную тему. Сделанные в работе выводы и сформулированные защищаемые положения адекватны полученным результатам. По результатам исследования автором работы опубликовано 35 научных работ, из них 13 – в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ, Scopus, WOS, 16 работ в тезисах и материалах международных и российских конференций, а также – 5 Патентов на изобретения РФ. Результаты диссертационной работы были доложены на международных и российских конференциях. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертационной работы.

Представленная работа охватывает большой круг вопросов, связанных с изучением диаграмм состояний систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и связи между ними, решена одна из актуальных задач разработки малоотходных, ресурсо- и энергосберегающих технологий синтеза нового класса оптических материалов на основе редких (Tl) и благородных (Ag) элементов, синтезированны

серии кристаллов и образцов оптической керамики на основе системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{Tl} - \text{TlBr}$, исследованы их многофункциональные свойства.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствуют поставленным целям исследования и паспорту специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, а также по личному вкладу автора, диссертационная работа «ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{Tl} - \text{TlBr}$, ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ В ТЕРАГЕРЦОВОМ, ИНФРАКРАСНОМ И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНАХ» полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Считаю, что автор диссертационной работы **Александр Евгеньевич Львов** достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Профессор кафедры технических дисциплин, Филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» в г. Новороссийске, доктор физико-математических (по специальности 1.3.6. Оптика), доцент



Шеманин Валерий Геннадьевич

14 октября 2022 г.

Адрес места работы: 353919, Краснодарский край, г. Новороссийск, улица Мысхакское шоссе, дом 75, 8 (8617) 22-14-03, bgtu-nvrsk@mail.ru

Адрес электронной почты: vshemanin@mail.ru

Подпись д. ф.-м. н., профессора В.Г. Шеманина удостоверяю:

Зам. Директора НФ БГТУ им. В.Г. Шухова



Зайцева С.А.