

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук, доцента

**Ольги Борисовны Петровой**

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**

На сегодняшний день особенное место занимают проблемы создания и исследования материалов для средней и дальней инфракрасной (ИК) области, а также терагерцового (ТГц) частотного диапазона, в связи с ограниченной элементной базой и скудным набором функциональных свойств для их широкого применения. Так многие кристаллы, например, соединения NaCl, CsI и другие, являются гигроскопичными, другие материалы, такие как халькогенидные стекла, токсичны и прозрачны только в средней ИК области до 18 мкм, третьи, например, индивидуальные соединения AgCl и AgBr, фоточувствительны. Кроме того, на основе большинства кристаллических ИК материалов (кремний, сапфир, NaCl, KBr, CsI, ZnSe) невозможно изготавливать оптические волокна. Одним из немногих материалов, который обладает широким диапазоном прозрачности, негигроскопичный и фотостойкий, является твердый раствор  $TlBr_{0.46}I_{0.54}$ . На его основе возможно изготавливать ИК световоды, однако они недолговечны и разрушаются вследствие рекристаллизации зерен. В настоящее время авторский коллектив Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина проводит работы в области создания нового класса оптических материалов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия, которые обладают широким диапазоном спектрального пропускания включая видимый и инфракрасный (от ближнего до дальнего) диапазоны, а также прозрачны в терагерцовом частотном диапазоне. Последнее, открывает качественно новые возможности применения оптики на основе галогенидов серебра и таллия (I), так как существует ограниченный круг материалов, прозрачных в ТГц частотном диапазоне. К таким материалам можно отнести высокоомный кремний, кристаллический кварц, сапфир, а также некоторые полимеры. Однако технологии получения данных материалов являются трудоемкими, дорогостоящими, требующими специального дорогостоящего оборудования. Данных недостатков лишены монокристаллы и оптическая керамика на основе галогенидов серебра и таллия (I), что делает их прекрасными кандидатами для применения в ТГц диапазоне.

В этой связи тема диссертационной работы Александр Евгеньевича Львова, целью которой является разработка экологически чистых, малоотходных, ресурсо- и энергосберегающих технологий получения кристаллов и оптической керамики, в том

числе легированной редкоземельными элементами на основе твердых растворов системы  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ , высокопрозрачных в терагерцовом, инфракрасном и видимом диапазонах; определению их состава, структуры и свойств несомненно является актуальной как с научной, так и с прикладной точек зрения.

## 2. Общая характеристика работы

Диссертационная работа А. Е. Львова состоит из введения, пяти глав, выводов и приложения. Текст диссертации изложен на 198 страницах, содержит 23 таблицы и 122 рисунка, библиографический список из 173 наименований цитируемой литературы. Диссертация написана хорошим научным языком и грамотно изложена.

Во **введении** подробно изложена актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулирована цель и поставлены задачи, которые необходимо было решить в рамках диссертационной работы. Описана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, обоснована степень достоверности полученных результатов и приведены сведения об апробации результатов диссертационной работы.

В **первой главе** автором подробно рассмотрены оптические материалы, включая монокристаллы и оптическую керамику, которые применяются в настоящее время в инфракрасном спектральном диапазоне, а также в терагерцовом частотном диапазоне. Представлены их достоинства и недостатки, рассмотрены технологии получения этих материалов. Особый упор сделан на разработки оптики на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия. Рассмотрена технология получения данных материалов, включая их легирование редкоземельными элементами. Представлены основные фазовые диаграммы галогенидных систем, которые легли в основу исследования системы  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$  концентрационного тетраэдра четырехкомпонентной системы  $\text{Ag} - \text{Br} - \text{Tl} - \text{I}$ .

**Вторая глава** диссертационной работы является методической. В представленной главе автором подробно рассмотрены методы, применяемые в разработке новых оптических материалов, включая их синтез и исследование основных функциональных свойств. Автором подробно представлена методика исследования фазовых диаграмм многокомпонентных систем с применением дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового анализов. Рассмотрено применяемое оборудование, которое сконструировано и изготовлено с участием диссертанта, подробно обоснованы применяемые технологические режимы проведения ДТА, а также представлены методы расшифровки полученных результатов. Для галогенидсеребрянных систем представлены методы и технологическое оборудование для синтеза сырья, выращивания монокристаллов и изготовления различных оптических изделий методами горячего прессования и экструзии. Также представлены методики для исследования оптических свойств монокристаллов и оптической керамики, включая определение спектрального пропускания (в том числе в

терагерцовой области), исследования фотостойкости и проведения расчетов по определению дисперсии показателей преломления.

**Третья глава** посвящена исследованию фазовых диаграмм многокомпонентных систем галогенидов серебра и одновалентного таллия. Проведены исследования по уточнению ранее исследованных фазовых диаграмм систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ . Во всех системах обнаружены области, в рамках которых возможно проводить синтез либо монокристаллов, либо оптической керамики. Для оптической керамики определен состав и структура ромбической фазы (R-3) –  $\text{Ag}_x\text{Tl}_{3-x}\text{Br}_y\text{I}_{3-y}$ , для которой построена новая фазовая диаграмма системы  $\text{Tl}_2\text{AgI}_3 - \text{Tl}_2\text{AgBr}_3$ . По результатам проведенных исследований построена четырехкомпонентная система  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$  показывающая наличие типа оптического материала в зависимости от состава.

В рамках **четвёртой главы** автором проанализирована вся технологическая цепочка получения оптических изделий на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия и проведена ее модернизация. Установлено, что при синтезе сырья методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС) применение водного раствора 1,0–1,5 М галогенводородных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ), по сравнению с ранее использованным 4–6 М раствором  $\text{HCl}$ , не влияет на скорость и качество процесса. Это естественно приводит к повышению экологичности метода и к сокращению затрат на кислоты. Модернизация метода ТЗКС стала возможна благодаря подробному рассмотрению его кинетики. Применяя модернизированные условия проведения синтеза высокочистого сырья методом ТЗКС, были синтезированы шихты различного состава в системах  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , из которых методом Бриджмена были выращены монокристаллы и синтезирована оптическая керамика. Режимы для выращивания монокристаллов и синтеза оптической керамики подбирались на основе уточненных фазовых диаграмм выше обозначенных систем (глава 3). Из монокристаллов и оптической керамики методами горячего прессования и экструзии были изготовлены поликристаллические пластины (окна) и ИК световоды, соответственно. Также автором была продемонстрирована возможность легирования твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия редкоземельными элементами в различных формах с помощью метода ТЗКС. Установлено, что режимы проведения ТЗКС могут влиять на форму, в которой РЗЭ входят в матрицу.

**Пятая глава** диссертационной работы посвящена изучению оптических свойств монокристаллов, оптической керамики и ИК световодов. Проведено исследование спектров прозрачности монокристаллов и оптической керамики. Установлено, что монокристаллы прозрачны без полос поглощения в диапазоне от 0,46 до 50,0–65,0 мкм, а оптическая керамика – от 1,0 до 50,0–65,0 мкм. В видимой и ближней ИК области прозрачность составляет до 66–68 %, в средней и дальней ИК области до 76–78 %. В терагерцовой области монокристаллы прозрачны от 0,05 до 0,3 ТГц (6000–1000 мкм) с небольшими полосами поглощения с прозрачностью до 64 %, в

диапазоне от 0,35 до 0,9 ТГц (950–350 мкм) с прозрачностью до 50 %, в диапазоне от 4,5 до 10 ТГц (65–30 мкм) с прозрачностью до 78 %. Определены коэффициенты поглощения в зависимости от состава монокристаллов. Для низкочастотного диапазона 0,05–0,37 ТГц (от 800 до 6000 мкм) они составляют от 0,1 до 0,025 см<sup>-1</sup> для системы кристаллов AgCl – AgBr, а для систем AgBr – AgI, AgBr – Tl и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> – от 0,1 до 0,005 см<sup>-1</sup>. Для высокочастотного диапазона от 6 до 10 ТГц в зависимости от состава монокристаллов – от 0,01 до 0,005 см<sup>-1</sup>. Применяя спектроскопическую методику в диапазоне от коротковолнового края поглощения (0,46 мкм) до 14,0 мкм определены значения вещественной и мнимой частей показателей преломления. Для всех исследуемых составов наблюдается нормальная дисперсия показателя преломления с низким уровнем мнимой составляющей, что указывает на минимальное затухание излучения в оптическом материале. Определены коэффициенты уравнений Зельмейера в адаптации Флемминга, что позволяет рассчитывать значения показателей преломления по химическому составу для любых твердых растворов. Определено спектральное пропускание впервые изготовленных поликристаллических световодов на основе монокристаллов системы AgBr – AgI. Данные световоды имеют область пропускания от 2,9 до 23,0–26,5 мкм в зависимости от состава (при увеличении содержания йодида серебра дальневолновая граница смещается от 23,0 до 26,5 мкм).

Все составы монокристаллов и оптической керамики подвергались исследованию фото- и радиационной стойкости. Автором установлено, что системы AgBr – AgI, AgBr – Tl, AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> обладают высокой устойчивостью к ультрафиолетовому и β-излучению. Кроме того, изготовленные ИК световоды на основе монокристаллов системы AgBr – AgI подвергались радиационному облучению (β-излучением) дозой до 400 кГр. По результатам облучения выявлена их высокая радиационная стойкость.

На последнем этапе работ автором проведены исследования люминесцентных свойств изготовленных материалов. Выявлено, что люминесцентные свойства наночастиц оксидов редкоземельных элементов не изменяются при введении их в матрицу, состоящую из твердых растворов галогенидов серебра. Это позволяет создавать галогенсеребряные источники когерентного излучения в среднем ИК-диапазоне. Показано, что методом ТЗКС возможно введение в матрицу галогенидов серебра и одновалентного таллия редкоземельных элементов в виде оксидов и галогенидов, а также в виде нано- и микропорошков, при этом их оптические характеристики будут значительно лучше, чем при спекании механических смесей.

### 3. Научная новизна диссертационной работы

- Исследованы и построены фазовые диаграммы систем AgBr – AgI, AgBr – Tl и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>, в которых выявлены области существования твердых растворов в температурном интервале от 298 до 723 К при давлении 1 атм.

- На фазовых диаграммах систем AgBr – AgI, AgBr – TlI и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> установлены низкотемпературные (298 К) области существования твердых растворов, в которых помимо выращивания монокристаллов впервые была получена высокопрозрачная без полос поглощения от видимого до дальнего ИК диапазона гетерофазная оптическая керамика, в том числе люминесцентная.

- Определен оптический диапазон пропускания монокристаллов и оптической керамики, который лежит в диапазоне от 0,46 до 65,0 мкм в зависимости от состава с прозрачностью 56 – 78 %.

- Выявлена зависимость дисперсии показателя преломления от длины волны и химического состава для кристаллов систем AgBr – AgI, AgBr – TlI и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в спектральном диапазоне от коротковолнового края поглощения до 14,0 мкм с минимальной погрешностью определения ±0,008.

- В терагерцовой области исследуемые оптические материалы пропускают в диапазоне 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 %.

- Установлено, что для всех твёрдых растворов наблюдается увеличение диапазона спектрального пропускания в длинноволновую область при увеличении содержания более тяжелых элементов. Отличий в значениях показателя преломления, определенных с точностью ±0,008, для монокристаллов и для оптической керамики систем AgBr – AgI – TlI – TlBr не было обнаружено.

- Для исследуемых оптических материалов со структурой *Fm3m* показано, что значение показателя преломления на длине коротковолнового края поглощения зависит именно от состава анионной подрешетки (Br ⇌ I). Однако с увеличением длины волны влияние замещения в катионной подрешетке Ag ⇌ Tl на показатель преломления резко возрастает.

#### 4. Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

- Для широкого диапазона составов кристаллических материалов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия разработаны научные основы получения методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС) высокочистого по катионным примесям (99,9999 мас. % и более) сырья для выращивания монокристаллов и для синтеза оптической керамики, в том числе люминесцентной, с выходом конечного продукта до 98 %. Выращена методом Бриджмена серия негигроскопичных, пластичных, устойчивых к фото- и радиационному излучению монокристаллов, из которых изготавливают различные структуры ИК световодов для диапазона 2,9–26,5 мкм (система AgBr – AgI).

- Разработан способ получения многофункциональной оптической керамики, в том числе люминесцентной, состоящий из двух этапов – получение гидрохимическим методом (ТЗКС) высокочистого сырья с последующим синтезом направленной

кристаллизацией из расплава гетерофазных структур на основе кубической, ромбической, и/или гексагональной фаз твердых растворов в системах AgBr – AgI, AgBr – TII, AgBr – TIBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>.

• Установлена высокая фото- и радиационная стойкость оптических материалов системы AgBr – AgI к ультрафиолетовому (УФ) и видимому излучению в диапазоне 300–500 нм, а также к ионизирующему ( $\beta$ ) излучению дозой до 400 кГр.

#### 4. Основные замечания и вопросы по работе

1. Во второй главе отсутствует описание части методик исследования, например, методик измерения спектров люминесценции легированных РЗЭ материалов.

2. В работе присутствует ряд опечаток, в главе 2 потеряны подписи к рисункам 2,6, 2,7 и 2,8.

#### Заключение

Высказанные вопросы и замечания не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку работы, представленную диссертантом. Работа Львова Александра Евгеньевича «ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ AgBr – AgI – TII – TIBr, ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ В ТЕРАГЕРЦОВОМ, ИНФРАКРАСНОМ И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНАХ» представляет собой завершённое научное исследование по актуальной тематике. Проведённые диссертантом исследования, по которым сформулированы выводы и защищаемые положения полностью соответствуют полученным результатам.

По результатам исследования А. Е. Львовым 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 многочисленных международных и российских конференциях. Автореферат и опубликованные публикации в полной мере отражают содержание диссертационной работы.

Работа А. Е. Львова охватывает множество вопросов по разработке и производству новых оптических материалов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия прозрачных в видимом, инфракрасном, терагерцовом и миллиметровом диапазонах. В работе подробно рассмотрены темы по исследованию и построению фазовых Т-Х диаграмм состояний систем AgBr – AgI, AgBr – TII, AgBr – TIBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>, усовершенствована технология получения монокристаллов и оптической керамики, изготовлены различные оптические изделия, включая оптические окна и инфракрасные световоды. Для всех изготовленных оптических изделий проведены всесторонние исследования их оптических свойств, включая диапазоны спектрального пропускания (в том числе в терагерцовой области), дисперсии показателей преломления, фото- и радиационной стойкости.

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 Александра Евгеньевича Львова «ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$ , ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ В ТЕРАГЕРЦОВОМ, ИНФРАКРАСНОМ И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНАХ» полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ.

В связи с вышеизложенным 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.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук, доцент, профессор  
кафедры химии и  
технологии кристаллов  
Российского химико-технологического  
университета им. Д.И. Менделеева



Петрова Ольга Борисовна

Адрес: 125047, Москва, Миусская пл. 9  
тел.: +7 (495) 496-67-69  
E-mail: petrova.o.b@muctr.ru

«21» октября 2022 года

Я, Петрова Ольга Борисовна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись руки О.Б. Петровой заверяю:  
Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева

