

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Львова Александра Евгеньевича**

«Технология получения кристаллических материалов системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$, высокопрозрачных в терагерцовом, инфракрасном и видимом диапазонах», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8. – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов УрФУ 2.6.02.07 при ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка высокочистых оптических кристаллов и керамики, предназначенных для передачи излучения широкого спектрального диапазона от видимой до терагерцовой области, является важной научной проблемой, связанной с расширением номенклатуры материалов пропускающей оптики, включая создание на их основе волоконно-оптических систем нового поколения. Диссертационная работа Львова Александра Евгеньевича посвящена разработке и усовершенствованию технологии высокочистых кристаллов и оптической керамики в системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ для широкого спектрального диапазона, в том числе легированных редкоземельными элементами.

В 1981 году впервые в СССР были разработаны высокочистые, нетоксичные, негигроскопичные кристаллы твердых растворов системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, прозрачные в диапазоне от 0,4 до 30,0 мкм. Но кристаллы и ИК световоды системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ фоточувствительны, поэтому встала задача по созданию новых более устойчивых оптических материалов, разработке технологий их получения, исследованию свойств. В связи с этим были исследованы перспективные фазовые диаграммы систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$. Переход от твердых растворов системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ к системам $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ поднимает вопрос о необходимости изменений и модификации существующих технологии синтеза.

В связи с этим, поставленная цель диссертации – Разработка технологий получения кристаллов и оптической керамики на основе четырехкомпонентной системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$, является **несомненно актуальной**.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы характеризуется следующими результатами:

- 1) С использованием метода ДТА получены новые данные о термических превращениях в исследуемых системах, что позволило уточнить фазовые диаграммы для систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$.
- 2) Анализ процессов, лежащих в основе метода термозонной кристаллизации-синтеза, позволил автору разработать и реализовать оптимальную технологию синтеза новых материалов систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$, $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$.
- 3) С использованием оптимизированной технологии впервые получены новые пластичные негигроскопичные кристаллы и керамика оптического качества, а из монокристаллов системы $\text{AgBr} - \text{AgI}$ впервые изготовлены волоконные световоды.

- 4) Изучен комплекс оптических характеристик полученных материалов, необходимых для определения возможности их реального практического использования. Оценены границы области пропускания в широком спектральном диапазоне. В частности, впервые обнаружено окно прозрачности в низкочастотной терагерцовой области, получены новые данные о дисперсии показателя преломления. Все эти данные необходимы для разработки новейших функциональных устройств оптики, фотоники, лазерной техники и оптоволоконных систем связи.

Следует подчеркнуть, что *новизна результатов и их научно-практическая значимость* подтверждены на уровне государственной экспертизы получением 5 патентов РФ. *Достоверность результатов* подтверждается использованием современного оборудования и методов исследования, согласованностью полученных результатов с данными других авторов. Основные положения диссертации опубликованы в ведущих международных и российских журналах, докладывались на многочисленных российских и международных конференциях.

Структура работы. Диссертация изложена на 198 страницах, состоит из введения, 5 глав и заключения, включает исчерпывающее число рисунков и таблиц, необходимых для представления полученных результатов: 122 рисунка, 23 таблицы. Материал в диссертации изложен научным языком, последователен, логичен и соответствует тематике и поставленной цели.

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

В **первой** главе автор подробно рассмотрел существующие на сегодняшний день инфракрасные материалы, включая стекла, монокристаллы и оптическую керамику, с оценкой их оптических свойств, а также привел фазовые диаграммы изученных твердых растворов, на основании чего обосновал важность исследуемых материалов и темы диссертационной работы. Автор представил существующие технологии получения галогенидов одновалентного таллия и серебра и методы их легирования РЗЭ, выявив ключевые проблемы, требующие решения.

Вторая глава диссертационной работы является методической и содержит основные подходы к синтезу шихты высокой степени чистоты, росту кристаллов и получению оптической керамики. Автор представил методы анализа, применяемые при построении фазовой диаграммы, а также подходы, позволившие уточнить фазовые диаграммы. Описал методы пластической деформации галогенидных материалов, используемые для получения оптических изделий и волоконных световодов. Вторая часть главы посвящена методам исследования оптических свойств материалов с приведением схем спектрометров различного типа, установок для облучения образцов и их техническими параметрами, позволяющими оценить точность и корректность проведенных экспериментальных исследований.

В **третьей** главе автор привел данные по уточненным фазовым диаграммам систем $\text{AgBr} - \text{AgI}$, $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$, определяет области гомогенности и гетерогенности, фазовый состав в каждой части диаграммы. На основании полученных

данных автор привел их обобщение в виде областей для синтеза монокристаллов и оптической двухфазной керамики на изотермическом сечении разреза $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{III}$ четырехкомпонентной системы $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{Br} - \text{I}$.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена разработке и модернизации технологии синтеза. На первом этапе технологической цепи автор проводит анализ технологии термозонной кристаллизации-синтеза и выделяет ряд важных технологических параметров, делает предположения по оптимизации технологии, проверяет и реализует их. За счет оптимизации технологии автор повышает экономичность и экологичность метода без снижения времени синтеза. Далее автором были определены технологические режимы роста монокристаллов и синтеза оптической керамики, получены образцы монокристаллов и керамики всех исследованных систем. В конце главы приведены данные о технологии легирования галогенидов серебра и одновалентного таллия редкоземельными элементами.

В заключительной **пятой** главе автор представил результаты исследования оптических свойств полученных кристаллов и керамики системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{III}$. Результаты по исследованию диапазона оптического пропускания показали чрезвычайно широкую область прозрачности, охватывающую видимую, инфракрасную и терагерцовую области. Приведена дисперсия показателя преломления в зависимости от длины волны и состава материалов, определены коэффициенты уравнений Зельмейера. Показана достаточно высокая фотостойкость системы $\text{AgBr} - \text{AgI}$ при УФ облучении, прежде всего для системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$. Продемонстрирована высокая радиационная стойкость полученного светодиода системы $\text{AgBr} - \text{AgI}$ к облучению электронами с энергией 7–10 МэВ и дозами до 400 кГр. Для легированных РЗЭ образцов представлены спектры люминесценции.

В **заключении** диссертационной работы представлены общие выводы, отражающие новые результаты, их новизну и значимость, а также перспективы дальнейшего развития тематики.

Тематика диссертационной работы, область и объекты исследования, а также методики проведения расчетов и экспериментов **полностью соответствуют заявленной специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.** Согласно формуле специальности, в работе проведены физико-химические основы синтеза оптических материалов на основе галогенидов редких и благородных металлов и производства изделий из них, а также создание и совершенствование технологических методов получения оптических материалов, содержащих редкие элементы, направленных на ресурсосбережение и охрану окружающей природной среды, что соответствует пунктам 10 и 11 паспорта научной специальности.

Основные замечания и вопросы по работе

1. В работе приведено большое количество графического материала, в котором оптическое пропускание представлено в процентах без указания толщины образцов. Такое представление является некорректным, поскольку указанный параметр не есть фундаментальная величина и зависит от толщины образца. Хотя в разделе 4.3 указано, что диапазон толщин образцов варьируется от 300 до 1000 мкм, однакоо далее, в Главе 5, в тексте и на рисунках отсутствуют точные значения толщин.

В этой связи необходимо подчеркнуть, что эти данные обычно принято представлять, используя удельную величину - линейный коэффициент поглощения. Отсутствие указанной информации затрудняет анализ результатов работы. Кроме того, именно такие данные необходимы для оценки о перспективности использования новых материалов в оптическом приборостроении.

2. Важным параметром любого оптического материала является дисперсии показателя преломления, т.е. зависимость ее от длины волны, особенно в близи края поглощения, где эта зависимость в значительной степени и проявляется. В диссертации на рисунке 5.12 не указаны конкретные длины волн, тогда как для рисунков 5.13–14 длины волн указаны. Все это затрудняет восприятие и понимание полученных зависимостей.

Поскольку показатель преломления является комплексной величиной и включает в себя действительную и мнимую часть, то возникает дополнительный вопрос: почему дисперсия мнимой части показателя преломления в работе представлена только для бинарной системы AgVg – AgI, а дисперсии для других систем в работе не приводятся. Почему?

3. Значительная часть экспериментальных результатов представлена для монокристаллических объектов, для которых обычно характерно наличие дефектной блочной структуры. В свою очередь, блочное строение зависит от режимов выращивания кристаллов. В конечном счете, это оказывает существенное влияние на весь комплекс оптических свойств монокристаллов и, как следствие, на свойства получаемого из них оптоволокна. Из текста диссертации неясно: как учитывался этот фактор?

4. Наряду с монокристаллами была получена многофазная оптическая керамика, в составе которых присутствуют примесные фазы. Однако с точки зрения оптического материаловедения непонятно какую роль играют дополнительные фазы. Полезную или негативную? Возможно ли на основе этой керамики получить качественное оптическое волокно?

5. В диссертации констатируется, что полученные материалы обладают высокими значениями фото- и радиационной стойкости. Однако физическая природа этих свойств может сильно различаться, а для понимания этого вопроса или управления этими свойствами необходимо рассмотрение конкретных механизмов взаимодействия излучений с исследуемыми материалами.

Вместе с тем, следует заметить, что не существует обобщённого понятия радиационная стойкость. Этот термин используется применительно к конкретному свойству, например, к устойчивости материала к структурным повреждениям либо к потере прозрачности под действием излучения определенного вида. В диссертации представлены фрагментарные результаты по воздействию быстрых электронов только для системы AgVg – AgI, тогда как для других исследованных систем такие данные отсутствуют. Поэтому эти данные следует рассматривать только как первичную информацию.

6. В работе присутствуют термины, употребление которых вызывает вопросы:
- *окна поглощения* – лучше использовать *окна прозрачности* и *интервалы* (области, диапазоны) *поглощения* и т.д.

- *низкотемпературные* (298 К) – в спектроскопии этот термин обычно используется для криогенных температур (жидкого азота или гелия) и не используется для обозначения комнатных температур;
- В задачах работы говорится о *термодинамическом исследовании*. Обычно такая формулировка подразумевает получение значений каких-либо термодинамических параметров и констант (например, энтальпия, энергия Гиббса и т.д.). Однако такие данные в тексте диссертации отсутствуют.

Заключение. Приведенные выше замечания не уменьшают значимости результатов, представленных в диссертационной работе Львова Александра Евгеньевича, и не изменяют общей положительной оценки. Диссертация «Технология получения кристаллических материалов системы AgBr – AgI – Tl – TlBr, высокопрозрачных в терагерцовом, инфракрасном и видимом диапазонах» представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне. Защищаемые научные положения обоснованы и соответствуют полученным в работе результатам. Автором опубликовано внушительное количество научных работ – 14 статей, 13 из которых индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 16 работ представлено в трудах конференций различного уровня, получено 5 Патентов РФ. Результаты были многократно представлены и обсуждались на международных и всероссийских конференциях. Автореферат и опубликованные работы адекватно отражают содержание диссертации.

По объему, актуальности, новизне, научной 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, Львов Александр Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Профессор кафедры Физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кандидат технических наук (по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов), доцент

Зацепин
Анатолий
Федорович
03.11.2022

Адрес места работы: 620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, 8 (343) 375-44-44, contact@urfu.ru

Адрес электронной почты: a.f.zatsepin@urfu.ru

Подпись профессора А. Ф. Зацепина заверяю

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

