



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на диссертационную работу Корсакова Виктора Сергеевича «Синтез кристаллов системы AgBr–TlI: структура, свойства, применение», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

### 1. Актуальность темы диссертации

Диссертация Корсакова Виктора Сергеевича посвящена исследованию и созданию новых кристаллов системы AgBr–TlI, обладающих уникальными свойствами: широким спектральным диапазоном прозрачности без окон поглощения от 0,46 до 60,0 мкм, отсутствием эффекта спайности, поэтому из них получают методом горячего прессования оптические изделия (линзы, призмы, окна, пленки) и методом экструзии гибкие волоконные световоды для среднего инфракрасного диапазона спектра (2,0 – 25,0 мкм). Такие световоды востребованы, так как традиционные световоды на кварцевом стекле прозрачны в области 0,2–2,0 мкм не могут применяться в среднем ИК диапазоне, который используется для передачи мощного излучения CO (5,3–6,2 мкм) и CO<sub>2</sub> лазеров (9,2–11,4 мкм), низкотемпературной ИК-пирометрии, в изготовлении волоконных лазеров и усилителей, а также волоконно-оптических систем для дистанционной ИК-спектроскопии, в том числе в условиях повышенного ионизирующего излучения.

Автор начал решение данной проблемы с фундаментальных исследований диаграммы состояния системы AgBr–TlI. После чего последовательно решал задачи по разработке управляемой технологии выращивания кристаллов, включая проектирование и изготовлению установок синтеза сырья и выращивания монокристаллов, а также изучению функциональных свойств получаемых кристаллов. Решение данных задач несомненно является актуальным для создания элементной базы приборов ИК диапазона в части технологии пластичных, негигроскопичных и радиационно-стойких кристаллов, прозрачных от видимой до дальней инфракрасной области спектра.

Актуальность темы диссертации не вызывает сомнений и подтверждается тем, что работа выполнялась согласно: программе развития ФГАОУ ВО УрФУ

на 2010 – 2020 годы п.п. 2.2.3. – создание и развитие ИВЦ; единому государственному заказу по темам: «Физико-химические исследования получения новых монокристаллов  $\text{AgBr-TlI}$ ,  $\text{AgBr-(TlBr}_x\text{I}_{1-x})$  для спектрального диапазона от 0,4 до 45,0 мкм и экструзии микроструктурированных и нанокристаллических инфракрасных световодов, обладающих сцинтилляционными свойствами» (№ гос. регистрации Н.687.42Б.003/12); «Создание и изучение свойств новых органических и неорганических материалов на основе монокристаллических, гетероциклических и макроциклических соединений» (№ гос. регистрации Н687.42Б.037/14).

## 2. Научная новизна диссертационной работы

Автор впервые для синтеза кристаллов системы  $\text{AgBr-TlI}$ , в широком диапазоне составов, научно обосновал использование комплексной управляемой технологии, включающей: получение высокочистой шихты термозонной кристаллизацией синтезом (ТЗКС), рост кристаллов по методу Бриджмена и их химико-механическую обработку. Впервые выполнено моделирование поверхности ликвидуса сечения  $\text{AgBr-AgI-TlI-TlBr}$  концентрационного тетраэдра четырехкомпонентной системы  $\text{Ag-Br-Tl-I}$ ; Впервые в политермическом разрезе системы  $\text{AgBr-TlI}$  выявлено две области существования устойчивых твердых растворов замещения: в левой части диаграммы  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0 < x \leq 20$ ); в правой части  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $67 \leq x \leq 99$ ). С применением дифференциально термического анализа для данных областей определены температурные значения линий ликвидуса и солидуса.

Научный и практический интерес представляют исследования физико-химических свойств кристаллов системы  $\text{AgBr-TlI}$  и полученных на их основе ИК световодов: спектральный диапазон пропускания; влияние химического состава на значение коротковолнового и длинноволнового края поглощения; дисперсия показателя преломления, прозрачность световодов различных составов, их стойкость к ионизирующему и ультрафиолетовому излучению.

## 3. Практическая значимость диссертационной работы

Практическая значимость диссертационной работы выражается в разработке технологии синтеза кристаллов на основе твердых растворов системы  $\text{AgBr-TlI}$  в широком интервале концентраций от 0 до 20 мол. % ТlI в  $\text{AgBr}$  и от 1 до 33 мол. %  $\text{AgBr}$  в ТlI. Автором, совместно с коллегами, изготовлена и запущена в эксплуатацию ростовая установка ПКБ-01 – печь конструкции Бриджмена, с блоком для выполнения дифференциально-термического анализа, которая позволяет в автоматическом режиме контролировать и поддерживать температуру в диапазоне от 20 до 550 °С с точностью  $\pm 0,1$  °С и положение ростовой ампулы с точностью  $\pm 0,1$  мкм. На этой установке выращены новые негигроскопичные, с широким спектральным диапазоном прозрачности (от 0,46 до 60,0 мкм), радиационно-стойкие (до 501 кГр), пластичные (коэффициент Пуассона от 0,4 до 0,35), кристаллы твердых растворов системы  $\text{AgBr-TlI}$ . Разработана экспресс методика определения химического состава указанных кристаллов согласно коротковолновому и длинноволновому краю поглоще-

ния. Разработана технология получения оптических изделий (линз, призм, окон) из кристаллов методом горячего прессования, а также способ подготовки образцов для выполнения рентгенофазового анализа.

Отдельный интерес представляет применение инфракрасных световодов в качестве основы для создания линейки спектральных волоконно–оптических датчиков для промышленных применений. По личной инициативе автора разработана неразрушающая методика криминалистической экспертизы документов и лакокрасочных покрытий с использованием ИК волоконно-оптического зонда. Разработанные методики поточного контроля содержания воды в нефтепродуктах и золота в цианистых электролитах золочения используются на промышленных предприятиях, о чем свидетельствуют договоры на научно-исследовательские работы.

#### **4. Достоверность обоснованность и апробация результатов диссертационного исследования**

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждена автором с помощью надежной статистики экспериментов, а также с использованием современного технологического оборудования и методов анализа: рентгеновская дифрактометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, спектрофотометрия и ИК-Фурье спектроскопия.

Научные положения, выносимые на защиту в диссертационной работе Корсакова В.С., достаточно полно отражены в опубликованных работах. Материалы диссертации прошли серьёзную апробацию в отечественных и зарубежных изданиях в области современных проблем оптического материаловедения, ИК волоконной оптики и лазерных технологий. По результатам исследования опубликовано 20 научных работ, из них 12 – в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, Scopus, WOS, получен 1 патент РФ, 7 в тезисах и материалах международных и российских конференций.

#### **Общая характеристика работы**

Диссертация Корсакова В.С. состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения, содержит 172 страницы машинописного текста, включая 24 таблицы и 76 рисунков, библиографический список содержит 161 наименование цитируемой литературы.

**Во введении** обосновывается актуальность работы, приведены сведения о степени разработанности темы исследования, научной новизне и практической значимости, личном вкладе автора, достоверности и обоснованности приводимых результатов, изложена цель работы, дано описание объектов и методов исследования, представлены положения, выносимые на защиту. Автор ставит задачи по изучению системы AgBr–ТII во всем концентрационном интервале от 0 до 100 мол. % ТII в AgBr и исследованию характера взаимодействия компонентов в системе; формирует требования к созданию управляемой технологии синтеза кристаллов, которая должна быть экологически чистой, безотходной, энерго- и ресурсосберегающей.

**В первой главе** сделан аналитический обзор литературы, посвященной ИК–кристаллам на основе твердых растворов галогенидов одновалентного таллия (TlCl–TlBr, TlBr–TlI) и серебра (KPC 11, KPC 13). Описаны их фазовые диаграммы, структура, физико-химические свойства и области применения. Приводится описание технологии термозонной кристаллизация синтезом (ТЗКС), разработанной для получения высокочистых, светочувствительных, малорастворимых в воде галогенидов одновалентного таллия, и серебра. Высокий эффект очистки (до трех порядков) достигается за счет растворения примесей в галогенводородных кислотах и небольшого пересыщения вблизи равновесных условий, таким образом формируются однофазные кристаллы заданного состава. Особое внимание автор уделит характеристике компонентов концентрационного тетраэдра Ag–Tl–Br–I, а также описанию физико-химических свойств известных соединений на их основе. В заключении первой главы автор обосновывает выбор предмета изучения – новой диаграммы AgBr–TlI: равенством зарядов ионов  $Ag^+$  и  $Tl^+$ ,  $Br^-$  и  $I^-$ , близостью ионных радиусов, сходством симметрии кристаллов и близостью параметров кристаллических решеток.

**Вторая глава** посвящена фундаментальному термодинамическому исследованию диаграммы плавкости системы AgBr–TlI с позиции политермического разреза сечения AgBr–AgI–TlI–TlBr концентрационного тетраэдра Ag–Tl–Br–I. Автором совместно с коллегами изготовлен подключаемый к ростовой установке блок для выполнения дифференциально-термического анализа. Автор применяет оригинальные методики подготовки образцов для рентгенофазового анализа, а именно горячее прессование монокристаллических образцов, что обеспечивает высокую дисперсность и плоскопараллельность.

Кроме того, с использованием литературных и полученных автором экспериментальных данных предприняты попытки моделирования поверхности линии ликвидуса, сечения AgBr–AgI–TlI–TlBr, требующие, однако дальнейшего уточнения. Построена фазовая диаграмма системы AgBr–TlI, в диапазоне температур от 25 до 460 °С при статическом давлении 1 атм., в которой определены две области существования устойчивых твердых растворов замещения. В левой части диаграммы установлена область гомогенных твердых растворов до 20 мол. % TlI в AgBr, структурный тип NaCl. В правой части диаграммы стабилизация кубической модификации йодида таллия (I) достигается добавлением до 33 мол. % AgBr, структурный тип CsCl. Автор справедливо отмечает, что центральная и правая часть диаграммы требуют дополнительных исследований. Полученные данные позволили автору выбрать оптимальные режимы роста монокристаллов.

**В третьей главе** автор описывает технологические стадии синтеза кристаллов системы AgBr–TlI, которые включают получение высокочистой шихты методом ТЗКС на лабораторных и промышленных установках с чистотой по 11 примесям  $<6,5 \times 10^{-5}$  мас.%; рост кристаллов на созданной при участии автора установке ПКБ–01 и их химико-механическую обработку. Приводится подробное описание конструкции ПКБ–01. В установке использованы четыре зоны нагрева с разделительной диафрагмой для обеспечения температурного

градиента в  $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ , автоматизация блоков нагрева позволяет поддерживать температуру с точностью  $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  в диапазоне от 20 до  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Использование шагового двигателя и высокоточной шаро-винтовой передачи обеспечивает перемещение ростовой ампулы в диапазоне положений от 0 до 240 мм с точностью  $\pm 0,1\text{ мкм}$ , при скоростях 0,3 – 0,8 мм/час. Выращена серия кристаллов различных составов на основе твердого раствора бромида серебра с йодидом таллия, а также впервые выращен монокристалл на основе йодида таллия легированный бромидом серебра. Концентрационные и температурные режимы выращивания кристаллов подобраны экспериментальным путем с использованием изученной диаграммы плавкости. В главе отражены все этапы получения оптических монокристаллов, что свидетельствует о комплексном подходе автора к поставленной задаче.

**Глава четвертая** содержит результаты исследований функциональных свойств кристаллов твердых растворов бромида серебра и моноиодида таллия: спектральный диапазон пропускания, показатель преломления, фотостойкость к ультрафиолетовому излучению и механические свойства. Изучение этих свойств продиктовано разнообразием сфер применения кристаллов, в том числе предназначенных для создания световодов со ступенчатым профилем показателя преломления и с фотонно-кристаллической структурой.

В результате проведенных исследований автором установлено, что с увеличением в образцах содержания йодида таллия: 1) значительно расширяется диапазон прозрачности от видимой до дальней ИК области спектра; 2) возрастает устойчивость к ультрафиолетовому излучению по сравнению с кристаллами  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ . С использованием ИК-Фурье спектрометра и UV-VIS спектрофотометра определен диапазон прозрачности кристаллов различного состава в спектральном диапазоне от 0,4 до 60,0 мкм; установлена область коротковолнового края поглощения кристаллов, которая смещается с увеличением содержания  $\text{Tl(I)}$  в  $\text{AgBr}$  от 464 до 576 нм. При этом расширяется длинноволновый край поглощения от 45,0 до 60,0 мкм и далее. На основании выявленной зависимости разработана экспресс методика определения химического состава кристаллов. Спектроскопическим методом определены показатели преломления ( $n$ ) кристаллов для диапазона от 0,19 до 40,0 мкм. Значения ( $n$ ) использовали для расчета френелевского отражения. В результате исследования фотостойкости впервые обнаружен просветляющий эффект кристаллов на длине волны 10,6 мкм после воздействия ультрафиолетового облучения в диапазоне от 280 до 370 нм.

**В пятой главе** автором работы, совместно с коллегами, разработаны технологии производства оптических изделий (линзы, окна, призмы, пленки), получаемые методом горячего прессования и гибкие фотостойкие волоконные световоды, получаемые методом экструзии из кристаллов системы  $\text{AgBr-TlI}$ . Измерены их оптические свойства. Введение йодида таллия расширяет прозрачность в инфракрасную область спектра до 25,0 мкм; оптические потери световодов составляют от 0,1 до 0,4 дБ/м в зависимости от составов. Также впервые была исследована радиационная стойкость световодов состава  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  к ионизирующему излучению в 70 кГр и 501 кГр выпол-

ненная на установке ИВВ-2М АО «Институт реакторных материалов», г. Заречный. Обнаружен просветляющий эффект в спектральном диапазоне от 4 до 11 мкм, причины его появления требуют дальнейших исследований.

В заключительном разделе главы описаны области применения новых волоконно-оптических датчиков на основе ИК световодов системы AgBr–ТII. Разработаны методики контроля содержания воды в водонефтяных смесях и золота в цианистых электролитах золочения. Дано описание оптической схемы волоконного датчика для анализа химического состава гальванических растворов. Описана неразрушающая методика криминалистической экспертизы документов и лакокрасочных покрытий с применением разработанных волоконно-оптических зондов.

## **5. Основные замечания и вопросы по работе**

По диссертационной работе имеется ряд замечаний.

1. В работе для проведения термодинамических исследований автором был сконструирован специальный блок к ростовой установке. Чем вызвано это решение, почему не использовалось стандартное сертифицированное оборудование для дериватографии, которое имеется в ЦКП ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»?

2. Отсутствует информация о соответствии между справочными данными и данным, полученными на изготовленной установке, для эталонных веществ (Таблица 2.1, стр.46). Не прописана методика статистической обработки данных ДТА экспериментов.

3. В правой части диаграммы (рис.2.17, стр.63) представлена обширная область гомогенности  $\gamma$ -фазы твердого раствора без линии солидус ниже 270°C. Сколько кристаллов и каких составов было выращено из этой области?

4. В таблице 3.4 (стр.79) приведены характеристики температурной стабильности разработанной ростовой установки ПКБ-01. Каким образом автору удалось с помощью хромель-алюмелевых термопар ТХА 0292 –02т определять температуры до 0,0001°C при декларированной точности определения  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  (стр. 43)?

5. В тексте диссертации и автореферате встречаются опечатки и неточности, например: рисунок 4.4 отсутствует расшифровка составов «1–, 2–, 3–» (с. 93), рисунок 4.8. «спектроскопическая частота» вместо волнового числа, «...для анализа водных раствор цианистых электролитов...», «газо-нефтянн~~ых~~» (с. 111). «рентгенофлюорисцентном спектрометре» (с. 7 автореферата).

6. Доверительные интервалы полученных значений указаны не во всех таблицах с экспериментальными данными.

## **6. Заключение**

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Работа Корсакова Виктора Сергеевича «Синтез кристаллов системы AgBr–ТII: структура, свойства, применение» представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тему. Сделанные в работе выводы и

сформулированные защищаемые положения адекватны и достоверны. Результаты диссертационной работы были доложены на международных и отечественных конференциях по росту кристаллов, а также опубликованы в ведущих зарубежных журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения (см. раздел 4 отзыва). Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 05.17.02. Содержание диссертации соответствует формуле специальности в части «Редкие элементы (как геохимическое и технологическое понятие); Особенности их химического поведения в технологических процессах. Физико-химические основы создания новых и совершенствования имеющихся аппаратов. Создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережение, охрана окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов» и области исследований в части «Получение промежуточных соединений необходимой степени чистоты, гранулометрического состава и т.п. для производства металла или изделий. Производство и рафинирование металлов и сплавов, производство изделий из них.» Предметом диссертационного исследования являлись физико-химические основы синтеза материалов на основе йодида таллия (I) и производство изделий из них. Достигнута конверсия технологий редких металлов для создания малоотходных ресурсосберегающих технологических схем по производству оптических монокристаллов и световодов на их основе.

По своей, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Синтез кристаллов системы AgBr–TlI: структура, свойства, применение» полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям. В диссертации содержится решение задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение, она вносит существенный вклад в технологию редких и рассеянных элементов в части создания технологических основ оптических материалов с новыми функциональными свойствами. В связи с изложенным, автор работы **Корсаков Виктор Сергеевич**, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв подготовлен:

1. Заведующим кафедрой химии и технологии кристаллов, д-р хим.наук, профессором Аветисовым Игорем Христофоровичем.

2. Доцентом кафедры химии и технологии кристаллов, канд. хим.наук, доцентом Петровой Ольгой Борисовной.

Диссертационная работа заслушана и обсуждена, отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры химии и технологии кристаллов ФГБОУ ВО

«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»  
(протокол № 3 от 14.11.2017 г.).

Председатель заседания,  
заведующий кафедрой  
химии и технологии  
кристаллов, д-р хим.  
наук, профессор

Аветисов Игорь Христофорович

Секретарь заседания,  
старший научный со-  
трудник, канд. хим. наук

Можевитина Елена Николаевна

125047, г. Москва,  
Миусская площадь, д.9.  
тел./факс: +7 (499) 978-86-57  
Ректорат:  
Телефон: (499) 978-87-40  
Факс: (495) 609-29-64  
E-mail: [rector@muctr.ru](mailto:rector@muctr.ru), [aich@rctu.ru](mailto:aich@rctu.ru)