

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу *Корсакова Виктора Сергеевича* «Синтез кристаллов системы  $\text{AgBr-Tl}$ : структура, свойства, применение», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких рассеянных и радиоактивных элементов.

Разработка методов получения негигроскопичных и радиационно-стойких материалов прозрачных для среднего инфракрасного (ИК) диапазона длин волн от 2.0 до 25 мкм является востребованным и перспективным направлением волоконной оптики. Такие материалы востребованы для создания лазеров, усилителей, волоконно-оптических систем для дистанционной ИК спектроскопии, в том числе и передачи излучения лазеров, работающих в области длин волн от 5.3 до 11.4 мкм.

Применяемым ранее для этого диапазона длин волн галогенидам серебра и талия присущи такие недостатки как фоточувствительность и короткий срок службы из-за рекристаллизации. Полученные ранее методом экструзии твердые растворы системы  $\text{AgBr-Tl}$  продемонстрировали перспективность этих материалов в качестве световодов для длин волн от 0.4 до 45.0 мкм. Следует отметить, что для получения этих твердых растворов с заданными свойствами возникла необходимость в более тщательном изучении системы  $\text{AgBr-Tl}$ , что является основой для создания технологии и оборудования синтеза кристаллов для вышеуказанного диапазона длин волн. Поэтому представленные в диссертационной работе изучение системы  $\text{Ag-Tl-Br-I}$ , разработка технологии выращивания кристаллов данной системы, конструкция установки для получения высокочистой шихты, выращивание и исследование свойств кристаллов, получение методом экструзии световодов для ИК диапазона, изучение их свойств, разработка волоконно-оптических устройств является **актуальной задачей**.

В плане **научной новизны полученных результатов** в диссертации научно обосновано использование управляемой технологии кристаллов системы  $\text{AgBr-Tl}$ , включающей получение высокочистой шихты, рост кристаллов методом Бриджмена, их химико-механическую обработку, выполнено моделирование поверхности ликвидуса сечения  $\text{AgBr-AgI-Tl-TlBr}$  изучаемой четырехкомпонентной системы, выявленные области существования твердых растворов замещения в политермическом разрезе  $\text{AgBr-Tl}$  с определением линий ликвидуса и солидуса, исследованы физико-

химические свойства полученных кристаллов данной системы, обнаружен просветляющий их эффект на длине волны 10.6 мкм, определена прозрачность световодов различных составов кристаллов системы AgBr–TII.

**Теоретическая и практическая значимость работы** состоит в разработке технологии синтеза кристаллов твердых растворов системы AgBr–TII, создании и практическом использовании четырехзонной установки роста кристаллов методом Бриджмена, получении высокого качества кристаллов данных твердых растворов, разработке методики определения химического состава кристаллов и технологии получения оптических изделий из них методом горячего прессования, изготовлении световодов и волоконно-оптических датчиков, разработке методик поточного контроля содержания воды в нефтепродуктах и золота в цианистых электролитах золочения, а также методики криминалистической экспертизы документов лакокрасочных покрытий с использованием ИК волоконно-оптического зонда.

Диссертационная работа включает введение, пять глав с основными результатами, выводы, список цитируемой литературы и приложения. Текст диссертации изложен на 172 страницах, содержит 76 рисунков и 24 таблицы, список цитируемой литературы, включающий 161 ссылку. Диссертация написана хорошим научным языком и грамотно изложена.

Во **введении** диссертации отражены все необходимые положения, определяемые рекомендациями ВАК, 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 рассмотрены твердые растворы систем TICI–TIBr, TIBr–TII, AgI–AgBr и AgCl–AgI и их физико-химические свойства. Представлены литературные данные изучения свойств и методов получения кристаллов системы AgCl–AgBr, которые применяются в промышленном производстве с 80-х годов XX века. Проанализированы особенности способов их получения, фазовые диаграммы состояния, а также методы построения и обработки фазовых диаграмм. Обоснована необходимость уточнения фазовой диаграммы состояния и разработки методов получения кристаллов перспективных составов системы Ag-Br-TI-I с целью применения их для работы в более широком диапазоне ИК излучения.



Во **второй главе** диссертации представлены термодинамические исследования частичного уточнения диаграммы состояния системы AgBr-TlI. Для проведения дифференциально термического анализа был сконструирован при участии автора специальной конструкции блок к установке роста кристаллов методом Бриджмена. Описаны методики подготовки образцов для исследования диаграммы состояния, построения кривых «нагрев-охлаждение» и метод рентгеноструктурного анализа для определения фазового состава полученных образцов. Представлены результаты уточненной диаграммы состояния AgBr-TlI, в которой определены две области устойчивых твердых растворов. Для уточнения области эвтектики автором выполнено моделирование поверхности ликвидуса.

В **третьей главе** работы описаны физико-химические основы и методы синтеза кристаллов на основе твердых растворов системы AgBr-TlI. Для получения высокочистой шихты был применен метод термозонной кристаллизацией синтезом (ТЗКС) обеспечивший получение исходного материала с чистотой 6N (99.9999 %). Модернизированная при участии автора работы установка получения кристаллов позволила вырастить серию галогенидсеребряных кристаллов, модифицированных редкими элементами. Применение установки для роста кристаллов методом Бриджмена с 4-зонным нагревателем, перемещение контейнера с кристаллизующим материалом со скоростью менее 1 мм/час и регулирование градиента температуры в диапазоне 30-60 К/см, являющиеся приемлемыми для этого метода, обеспечило выращивание монокристаллов твердых растворов с содержанием до 83 мол.% TlI. Последующая химико-механическая обработка кристаллов проводилась с целью получения заготовок для метода экструзии при получении световодов.

В **четвертой главе** представлены результаты установленных основных функциональных свойств выращенных кристаллов твердых растворов системы AgBr-TlI. К ним относятся: устойчивость к радиационному излучению, широкий диапазон прозрачности от видимой до дальней ИК области спектра без окон поглощения, зависимость показателя преломления от химического состава твердых растворов, пластичность и отсутствие гигроскопичности. Измерения, выполненные на УФ-спектрофотометре и ИК-Фурье-спектрометре, позволили установить при увеличении содержания TlI в твердых растворах расширение в длинноволновую область диапазона пропускания, составившего от 0.4 до 60 мкм. Определены дисперсия

показателя преломления, френелевское отражение, фотостойкость и механические свойства кристаллов. Автором впервые обнаружен просветляющий эффект кристаллов на длине волны 10,6 мкм при воздействии ультрафиолетового излучения.

**В пятой главе** приведена практическая реализация изготовления оптических изделий из полученных кристаллов системы AgBr-ТII. В частности, разработана с применением моделирования оптическая фокусирующая линза для длины волны 10.6 мкм, которая изготовлена методом горячего прессования. Особый интерес представляет применение метода экструзии в изготовлении оптических световодов из монокристаллов твердых растворов системы AgBr-ТII для ИК-диапазона. Предварительное моделирование оптических свойств и оптимизация режимов экструзии позволили изготовить одномодовый ИК-световод с нанокристаллической структурой в сердцевине и микрокристаллической на его периферии. Исследования основных оптических свойств изготовленных световодов диапазона пропускания и оптических потерь, а также влияния ионизирующего излучения подтвердили высокое качество изделий и некоторые положительные особенности изменения оптических свойств после облучения. Разработанные новые волоконно-оптические датчики на основе ИК световодов изготовленные из кристаллов твердых растворов системы AgBr-ТII позволяют применять их для анализа твердых растворов цианистых электролитов золочения, серебрения, палладирования, контроля содержания воды в газо-нефтяных средах и криминалистической экспертизы документов. Кроме того, стойкость данных световодов к ионизирующему излучению способствует их применение для анализа тяжелой воды на атомных электростанциях и хранилищах ядерных отходов.

**В приложении** представлены первичные экспериментальные данные и документы практического использования результатов диссертационной работы.

Состав и свойства всех полученных в диссертационной работе материалов подтвержден современными методами физико-химического анализа. Полученные результаты и сделанные выводы не вызывают сомнений.

В целом диссертационная работа Корсакова В.С. выполнена на высоком научном и технологическом уровне.



В качестве имеющихся замечаний и недостатков диссертационной работы следует отметить следующее:

1. На стр. 79 автором указано, что «Распределение температурного градиента в зависимости от режимов нагрева зон составляет от 30 до 60 °С на 10 мм.» Из этой фразы не понятно где определено изменение градиента температуры? Для определения оптимальных тепловых условий в технологии роста кристаллов методами направленной кристаллизации основным параметром является осевой градиент температуры в жидкой и твердой фазах. Причем, они различаются по величине.

2. Также на стр. 80 фраза «На рисунке 3.8 представлены температурные градиенты для двух нижних зон в установке ПКБ-01.» не отражает графики. Автор, вероятно, имел ввиду, что из температурных зависимостей положения зон определены градиенты температуры.

3. На стр. 82 в описании к таблице 3.5 и рисунку 3.10 не отмечено, где измерялась температура в нагревателях или ампуле?

4. В тексте диссертации имеются опечатки «...для анализа водных раствор цианистых электролитов...», «газо-нефтянных» (с. 111). В автореферате фраза «неразрушающая методика» (с. 19).

Оценивая диссертацию Корсакова В.С. в целом можно с уверенностью сказать, что это завершённое исследование со значительным объемом практической направленности. Сделанные выше замечания не снижают общей положительной оценки работы и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов. Полученные результаты вносят существенный вклад в технологию создания новых оптических световодов и приборов, способствуя расширению и углублению знаний об их получении, свойствах и практическом использовании. Материалы диссертации опубликованы в 8 статьях (6 статей в журналах, рекомендованных ВАК), 1 патенте РФ и неоднократно докладывались на российских и международных научных конференциях. Публикации и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Считаю, что по своему научному уровню диссертация Корсакова В.С. «Синтез кристаллов системы AgBr–III: структура, свойства, применение» является значительной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в области получения материалов для производства редких, рассеянных элементов и оптических устройств. По

актуальности и объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости полученных результатов, представленная диссертация соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. (с изменениями на 02 августа 2016 г.). Результаты работы соответствуют паспорту специальности 05.17.02 (Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов); включающего разделы построения фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем, разработки технологий получения твердых растворов этих материалов, исследования их свойств и применение, физико-химические основы синтеза материалов на основе редких металлов и производства изделий из них, производство промежуточных соединений необходимой степени чистоты для производства металла или изделий, конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности; а ее автор, Корсаков Виктор Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Старший научный сотрудник Лаборатории Космического материаловедения ИК РАН филиала ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, доктор технических наук (специальность 05.27.06), профессор

15.11.17 \_\_\_\_\_ 7 Кожемякин Геннадий Николаевич

Адрес места работы: 248033, г. Калуга, ул. Академическая, д. 8. Лаборатория Космического материаловедения ИК РАН филиала ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

тел. +7 91 \_\_\_\_\_ ; адрес электронной почты: [genakozhemyakin@mail.ru](mailto:genakozhemyakin@mail.ru)

Подпись д.т.н., профессора Кожемякина Г.Н. заверяю:

Руководитель Лаборатории Космического материаловедения ИК РАН филиала ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, д.ф.-м.н.



Стрелов В.И.