



О Т З Ы В

**официального оппонента на диссертационную работу
Новиковой Анастасии Валерьевны на тему
«Получение лазерной керамики на основе оксида лютеция
вакуумным спеканием СВС-порошков», представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1 – неорганическая химия**

Актуальность темы

Твердотельные лазеры уже давно перешли из категории исследовательских и модельных объектов физики и химии твердого тела в категорию сырьевой и элементной базы для электронной и оптико-механической промышленности. До сравнительно недавнего времени «сердцем» твердотельных лазеров служили монокристаллы и лазерные стекла. В настоящее время альтернативой рабочим телам на основе монокристалла и лазерного стекла становится оптическая лазерная керамика – поликристаллический материал, обладающий рядом преимуществ по сравнению с существующими решениями. Так, керамические элементы обладают специфическим сочетанием свойств: высокой механической прочностью, термостойкостью, высокой оптической однородностью и малым коэффициентом ослабления света.

Помимо превосходящих свойств лазерная керамика может обеспечить технологическую вариативность синтеза и доступность материала для предприятий России, работающих над созданием лазеров целеуказателей, дальномеров, медицинских приборов, лазеров военного и промышленного применения.

С учетом изложенного, проблема, поднятая автором и сформулированная в названии диссертации, является, несомненно, актуальной, имеющей важное научное и практическое значение.

Новизна научных положений

В диссертации Новиковой А.В. изложены результаты исследований в области технологии получения лазерных керамик нового типа - на основе оксида лютеция и его твёрдых растворов с оксидами скандия и иттрия, легированных ионами иттербия.

Основным фактором, влияющим на свойства порошков, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), является соотношение в исходной реакционной системе горючего и окислителя. Поэтому автор, в первую очередь и совершенно справедливо осуществляет термодинамическое моделирование протекающих процессов.

1. Исследовано влияние типа горючего (глицин, ацетат лютеция, лимонная кислота) и его соотношения с окислителем в прекурсор на адиабатическую температуру и состав продуктов синтеза, а также структурные и морфологические свойства СВС-порошков оксида лютеция.

Показано, что при схожей морфологии, характеризующейся наличием высокодисперсных частиц Lu_2O_3 , объединённых в пористые агломераты, порошки различаются степенью дисперсности.

2. Установлена возможность получения методом СВС порошков твёрдых растворов оксида лютеция с оксидами редкоземельных элементов (иттрия, скандия, иттербия и лантана) широкого диапазона составов. Показано уширение полос люминесценции ионов иттербия в смешанных оксидах $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}$) по сравнению с индивидуальными оксидами $\text{Yb}_{0.1}\text{Lu}_{1.9}\text{O}_3$, $\text{Yb}_{0.1}\text{Sc}_{1.9}\text{O}_3$, $\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{1.9}\text{O}_3$.

Впервые проведён синтез порошков твердых растворов со спекающей добавкой оксида лантана $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$ и $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$. Показано, что образцы $(\text{Lu}_{0.7-z}\text{Sc}_{0.3}\text{La}_z)_2\text{O}_3$ не сохраняют структуру твёрдого раствора при температурах спекания и не могут быть использованы для получения прозрачных керамик.

3. Впервые изготовлены и охарактеризованы прозрачные керамики $5\%\text{Yb}:(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, продемонстрирована лазерная генерация на образцах керамики $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$.

Практическая значимость работы

Она определяется тем, что автором на основании проведенных исследований разработаны и экспериментально подтверждены научно обоснованные решения в части способов синтеза исходных прекурсоров.

Детальное знакомство с диссертацией Новиковой А.В. позволяет сделать однозначный вывод о достоверности полученных результатов. В своей работе она использовала набор экспериментальных и обоснованных расчетных методик, что позволило получить результаты, которые не противоречат данным других авторов.

Достоверность результатов экспериментальных исследований и расчетов обеспечили обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Разработка технологии и изготовление экспериментальных керамических образцов расширили потенциальную базу оптических материалов с генерацией лазерного излучения, дополнили банк данных по свойствам лазерных керамик.

Личный вклад автора

Он присутствует в постановке задач, направленных на реализацию сформулированной цели, личном участии в проведении исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке материалов к публикации, представляется значительным и, безусловно, является обоснованием их использования в диссертации.

По теме исследований, вошедших в диссертацию, автором опубликовано 4 работы в рецензируемых журналах. Кроме того, результаты представлены в 12 тезисах докладов на Российских и международных научных конференциях и опубликованы в их трудах. Это дает основание говорить о хорошей апробации результатов диссертационной работы Новиковой А.В.

Оценка содержания

Структура диссертации является общепринятой: введение, 4 главы, заключение с выводами и список литературы из 114 источников. Изложена на 113 страницах текста, включая 29 рисунков и 13 таблиц.

Глава 1 представляет обширный аналитический обзор литературы в предметной области исследования, анализ достигнутых результатов в различных сферах, связанных с созданием керамических лазерных элементов, и включает строение и оптические свойства Lu_2O_3 , требования к структуре и примесному составу оптической керамики Lu_2O_3 , основные способы изготовления лазерной керамики оксида лютеция. Скрупулёзная детализация предшествующих результатов позволила логично сформулировать задачи исследования.

Глава 2 посвящена разработке методик СВС особо чистых порошков Lu_2O_3 с применением различных видов горючего. Следует отметить щепетильность автора при описании используемых материалов и реактивов. На основе анализа результатов определения примесей в исходных оксидах РЗЭ на соответствие требованиям по чистоте, было принято разумное решение об их использовании без проведения дополнительной очистки. Микроснимки исходных порошков Lu_2O_3 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 и La_2O_3 засвидетельствовали неоднородную форму частиц и разброс размеров в диапазоне 1–10 мкм. Такая дисперсность коммерческих порошков не

позволяет напрямую использовать их для спекания керамики на основе Lu_2O_3 .

Термодинамическое исследование влияния состава прекурсоров на продукты СВС порошков оксида лутеция проведено с использованием ранее предложенных методик, состав и значения стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^{298}$) исходных веществ взяты из литературы. СВС предпочтительно проводить при высоких температурах в избытке окислителя, за счет чего достигается самораспространение горения и отсутствие загрязнения продуктов углеродом. Проведенное термодинамическое исследование обозначило прекурсоры для дальнейшего применения. Разработанная методика СВС нанопорошков на основе Lu_2O_3 с использованием различных видов горючего позволила исследовать морфологические и структурные свойства синтезированных порошков. Во всех исследованных образцах порошков установлено образование твердых растворов.

Глава 3 посвящена получению оптической керамики на основе Lu_2O_3 из СВС-порошков и исследованию её свойств. Технология от исходного порошка до собственно оптической керамики включала в себя известные операции: одноосное прессование, спекание в вакууме, осветлительный отжиг, шлифовку и полировку. Экспериментальная оценка спекания оптической керамики при $T = 1750^\circ\text{C}$ в течение 5 час. позволила выбрать тип горючего (глицин), с использованием которого образец был визуально прозрачным. В дальнейшем автором использовались глицинатные порошки ($\text{Lu}_2\text{O}_3 \text{ Gly}$).

Последующие детальные исследования микроструктуры, изучение оптических и люминесцентных свойств керамики на основе твердых растворов оксидов $(\text{Lu}_y\text{Y}_{0.95-y}\text{La}_{0.05})_2\text{O}_3$, легированных иттербием, показало, что наибольшим светопропусканием (78%, $\lambda = 800 \text{ нм}$) обладает керамика $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$. Установлена возможность генерации лазерного излучения на образце $(\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.25}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_3$, в котором дифференциальная эффективность составила 20%.

Глава 4, заключительная, целиком состоит из обсуждения результатов.

Анализ особенностей проведения процесса СВС порошков на основе оксида лутеция позволило сделать вывод, что значительное отличие спекаемости порошков из разных прекурсоров связано с разной степенью агломерации СВС-порошков. По спектрам люминесценции порошков состава $\text{Yb}_{0.1}(\text{Lu}_x\text{RE}_{1-x})_{1.9}\text{O}_3$ установлено, что основной причиной уширения полос люминесценции в смешанных оксидах редкоземельных элементов, легированных иттербием, является разупорядочение кристаллической

структуры. Подтверждением этому является наблюдаемая корреляция между шириной пика и разницей в ионных радиусах ионов матрицы. Приведено объяснение механизма действия спекающих добавок и их роль в формировании прозрачного керамического материала Lu_2O_3 . Показана перспективность полученных материалов для использования в качестве активной среды твердотельных лазеров.

Заключение и выводы подводят итоги проделанной работы.

Замечания по диссертационной работе.

Воспринимая положительно содержание диссертации в целом, необходимо отметить вопросы, требующие комментариев.

1. При всей наглядности блок-схемы процесса получения керамики Lu_2O_3 (стр. 71) в ней приведена единственная цифра – давление 300 МПа для одноосного прессования. Чем обусловлен выбор величины, если известно из практики, что в результате холодного прессования существует проблема расслаивания компакта? Кроме того, при компактировании в материале аккумулируется упругая энергия, которая высвобождается при последующей термообработке, что приводит к трещинообразованию.
2. Автор утверждает (стр. 50), что СВС предпочтительно проводить при высоких температурах в избытке окислителя. За счет этого достигается самораспространение процесса и отсутствие загрязнения продуктов углеродом. Как это следует из проведенного термодинамического исследования?
3. В главе 1 утверждается, что важной характеристикой порошков для спекания оптической керамики является степень агломерации частиц (стр. 20 [5] и далее сообщается о синтезе слабоагломерированных порошков $\text{Yb:Lu}_2\text{O}_3$ с оценкой размеров первичных частиц - 15–20 нм [24] или приводятся примеры получения однородных слабоагломерированных порошков оксида лютеция, легированных ионами европия с размером частиц ~ 25–40 нм [25]. На рис. 9 приведены основные стадии протекания СВС оксида лютеция и, со ссылкой на литературный обзор, утверждается, что «реакции в процессе СВС сопровождаются выделением большого количества газообразных продуктов, диспергирующих шихту и приводящих к получению объемного белого порошка (рис. 9(г))». Как можно охарактеризовать «объемный белый порошок с позиций агломерации?
4. Автором проведены обширные исследования микроструктуры и кинетики роста зерен в керамике и проведен анализ зависимости их среднего размера от температуры и времени спекания (рис. 22, 23 и 24). На графиках отсутствуют доверительные интервалы, хотя их наличие утверждается на стр. 79-80.

Общая оценка работы.

Сделанные замечания носят частный характер и не умаляют достоинства и высокую оценку диссертации Новиковой А.В. Она содержит как результаты большой экспериментальной работы, так и основательную часть по термодинамическим расчетам. В целом, задачи, поставленные в начале работы, решены в достаточной степени.

Диссертация является законченным научным исследованием, выполненным по актуальной материаловедческой тематике. Автореферат и публикации, включенные в список работ по теме диссертации, в полном объеме отражают ее содержание, давая возможность специалисту понять суть и значимость выполненных исследований.

На основании вышесказанного считаю:

- диссертационная работа Новиковой А.В. по актуальности, научной новизне, уровню и значимости полученных результатов, их достоверности, обоснованности выводов является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задач получения лазерной керамики на основе оксида лютеция, имеющей важное значение для развития оптического материаловедения;
- диссертационная работа полностью отвечает требованиям, к кандидатским диссертациям, изложенным в положении о присуждении ученых степеней (п. 9), утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, с изменениями от 24.04.2016 № 335. Автор – Новикова Анастасия Валерьевна - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Доктор технических наук, старший научный сотрудник,
главный научный сотрудник НО 5 «Кристалл»

АО «Научно-производственное объединение

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»



Дунаев Анатолий Алексеевич

27.12.2022г.

Почтовый адрес: ул. Бабушкина, д.36, корпус 1, Санкт-Петербург, 192171,
тел. (сл.): (812) 384-41-53, e-mail: dunaev@goi.ru

Подпись руки Дунаева А.А. заверяю:

менеджер по персоналу, руководитель
персоналом и делопроизводства Петровская В.А.

