

В диссертационный совет 24.2.340.04
при ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И.
Лобачевского»

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Пермина Дмитрия Алексеевича
«Наноконпозиционные керамические материалы на основе оксидов магния и
редкоземельных элементов для инфракрасной техники» представленную на
соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
1.4.1. – Неорганическая химия

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Прозрачная керамика - относительно новое семейство оптических материалов, принадлежащее к широкому классу прозрачных твердых тел. Прозрачная керамика, в отличие от стекла и монокристаллов – поликристаллический материал, в котором путем применения различных технологических приемов удается до минимума снизить возможные источники рассеяния света, такие как границы зерен, поры, посторонние примеси и т.д. Технология прозрачной керамики, начиная с середины девяностых годов двадцатого века, является одним из наиболее активно развиваемых направлений современного материаловедения. Разработки направлены на создание новых функциональных материалов, на совершенствование методов консолидации, качества исходных нанопорошков и керамики, прозрачной в широком диапазоне длин волн. Кроме того, весьма важным при разработке технологий прозрачной керамики является оценка возможности масштабирования разработанных технологий и снижения себестоимости материалов.

Развитие керамической технологии оптических материалов обусловило существенный прогресс в изготовлении элементов прозрачной брони, активных лазерных сред, люминофоров, сцинтилляторов, проходной инфракрасной оптики и электрооптических компонентов и т.д. Материалы на

основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают широким диапазоном прозрачности, высокой химической стойкостью, хорошими механическими характеристиками, возможностью введения широкого спектра легирующих катионов редкоземельных элементов, а также низкой собственной излучательной способностью. Однако высокие температуры плавления (~2300–2400 °С) затрудняют получение этих материалов в виде монокристаллов. Как правило, это дорогостоящие технологии и размеры монокристаллов весьма ограничены. Поэтому возможность получения в виде прозрачной керамики материалов на основе оксидов РЗЭ вызывает особый интерес среди других видов оптических керамик. На сегодняшний день, они позиционируются как перспективные лазерные матрицы, магнитооптические элементы (изоляторы Фарадея) и обтекатели для аэрокосмической техники. В то же время, эти материалы проигрывают по некоторым механическим и теплофизическим свойствам керамик на основе оксида алюминия (таким как алюмомагниева шпинель, оксинитрид алюминия и др.). Объединение свойств оксидов РЗЭ и оксида магния, являющееся предметом рассмотрения диссертационного исследования, потенциально может привести к качественному скачку в эксплуатационных свойствах изделий инфракрасной техники, в том числе, повысить их абразивную, лазерную стойкость и термостойкость.

Отсутствие химического взаимодействия выбранных оксидов редкоземельных элементов с оксидом магния приводит к получению двухфазных материалов с композиционной структурой. Получение композиционной керамики, прозрачной в заданном диапазоне длин волн, возможно при условии разработки технологии, обеспечивающей размеры зёрен много меньше длины волны проходящего излучения. Для решения этой задачи необходимо было рассмотреть целый ряд фундаментальных проблем, связанных с синтезом исходных порошков и их компактированием. Это включает: выбор метода и оптимизацию режимов при протекании реакций синтеза порошков, определение влияния химического состава, степени чистоты и условий деагломерации порошка на свойства получаемых керамических материалов. Кроме этого, важнейшим нерешённым вопросом являлось создание модельных представлений о взаимосвязи пористости, размера зёрен и светорассеяния в керамиках $RE_2O_3 - MgO$, а также определения вкладов зёренной структуры и дефектов пористости в формирование спектра пропускания.

Таким образом, разработка методов синтеза наноконпозиционных порошков оксидов магния и редкоземельных элементов, их консолидация в плотные керамические материалы с субмикронным размером зёрен, а также

определение влияния микроструктуры на оптические и механические свойства получаемых композитов представляет собой комплексную, актуальную задачу современной науки, соответствующей паспорту специальности 1.4.1. – Неорганическая химия

Анализ содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, включающего общую характеристику работы, а также восьми глав, заключения, списка литературы и приложения. Материал в диссертации изложен ясно, хорошим русским научным языком, последователен, логичен и соответствует тематике исследования и поставленной цели.

Во введении обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описаны методология и методы исследования, изложены положения, выносимые на защиту, представлены итоги реализации результатов работы, их апробация, надежность и достоверность, указаны личный вклад автора и численные показатели публикаций по материалам диссертации.

В первой главе представлено современное состояние и проблемы разработки нанокпозиционных инфракрасных материалов на основе оксидов магния и редкоземельных элементов. Проанализированы свойства целевых композитов в сравнении с традиционными однофазными оптическими материалами, определены наиболее перспективные области их применения, рассмотрены основные подходы к синтезу порошков для спекания и их дальнейшей консолидации. Отмечено, что основной объём публикаций по ИК прозрачным композитам посвящен керамике $Y_2O_3 - MgO$, а по другим редкоземельным оксидам информация практически отсутствует. В заключении к первой главе автор обосновывает практическую значимость работы и формулирует ключевые этапы научного исследования.

Во второй главе приведена информация об основных технологических операциях изготовления композиционных керамик и методах исследования их свойств. Перечислены исходные материалы и реактивы, подробно описаны методики синтеза прекурсоров и получения порошков методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а также условия их деагломерации. Представлены методики и оборудование для физико-химического исследования условий инициирования и протекания реакций синтеза, а также аналитическое оборудование для изучения характеристик основных свойств высокодисперсных порошков (фазовый состав, морфология, химическая чистота). Подробно изложены методы и оборудование, использованное для консолидации ИК-прозрачных керамик

$\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Dy}$), в том числе подробно описана авторская установка горячего прессования. Завершает главу описание методик исследования микроструктуры, оптических, спектрально-люминесцентных, магнитооптических и механических свойств полученных композиционных материалов.

Третья глава посвящена физико-химическому исследованию процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Gd}$). Проведен сравнительный анализ ТГ/ДСК-кривых разложения исходных компонентов и прекурсоров СВС, который показал, что инициирование реакций синтеза связано с одной из стадий термодеструкции нитратов металлов. Показано, что наиболее интенсивное взаимодействие, соответствующее условиям СВС, достигается при использовании глицина в качестве горючего. Исследована зависимость термодинамических характеристик от соотношения окислителя и горючего в прекурсор $\varphi(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2) - (1 - \varphi)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, определён термодинамически обусловленный состав продуктов синтеза. На основании этих данных проанализировано возможное влияние соотношения окислитель-горючее в реакционной смеси на дисперсность и содержание примеси углерода в продукте СВС, обоснованно выбран целевой диапазон состава прекурсора для экспериментальной реализации метода.

Четвёртая глава посвящена комплексному исследованию свойств СВС-порошков с помощью широкого спектра инструментальных методов и анализу при сопоставлении их результатов. Подробно исследован фазовый состав СВС-порошков в зависимости от условий термообработки, соотношения макрокомпонентов материала, природы редкоземельного элемента. Для всех полученных составов $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ доказано существование композиционной структуры. Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии описана морфология первичных частиц и агломератов получаемых композитных порошков $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, определён гранулометрический состав методом динамического рассеяния света. Далее приведены режим и условия их помола до уровня размеров 100-300 нм, что подтверждает низкую степень агломерации и соответствие требованиям для получения ИК-прозрачной композиционной керамики. Как принято в работах сотрудников ИХВВ РАН, особое внимание уделено исследованию примесного состава порошков — как по примесям металлов, так и по газообразующим примесям (карбонатным и гидроксильным группам). Убедительно показано, что условия синтеза сами по себе не приводят к загрязнению продукта, однако для контроля содержания ОН- и

СО²⁺-групп необходим подбор условий термообработки продукта СВС перед спеканием.

Пятая глава представляет результаты сравнительного исследования условий спекания при синтезе плотных наноструктурированных керамик Y₂O₃ – MgO методами электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС), микроволнового спекания и горячего прессования (ГП) с резистивным нагревом. В качестве параметра, отражающего основной этап спекания, автором выбрана усадка компактов при нагреве: при ЭИПС она происходила в интервале 700–1200 °С с высокой скоростью нагрева, что сокращало цикл в 10 раз по сравнению с ГП (1100–1350 °С); микроволновое спекание, осуществляемое без приложения давления, протекало при 900–1450 °С, с максимальной скоростью при ~1150 °С. Далее на основании сравнения микроструктуры и оптических свойств выбраны оптимальные условия спекания композитов для всех выбранных подходов. Методом ЭИПС при 1150 °С достигнуто пропускание 80,9% в области 5 мкм при размере зёрен ~200 нм, микроволновое спекание при 1500 °С обеспечивает меньшее пропускание (78% λ ~ 6 мкм), однако без поглощения карбонатных групп. Горячее прессование при температурах 1400–1450 °С приводит к формированию керамики плотностью >99,9% с пропусканием ~80% в диапазоне 3–5 мкм при сохранении размера зёрен на уровне 150-200 нм. На основании этих данных, автором сделан справедливый вывод о том, что метод горячего прессования позволяет наилучшим образом сформировать требуемую плотную мелкозёрненную структуру спекаемого компакта.

Шестая глава посвящена более глубокому изучению влияния условий горячего прессования на свойства керамики Y₂O₃ – MgO. Исследовано влияние соотношения компонентов Y₂O₃–MgO (от 0 до 100 об.% MgO) на микроструктуру, плотность, микротвердость и ИК-пропускание керамики, синтезированной в идентичных условиях, проведено прямое сравнение свойств с однофазными оптическими керамиками оксидов иттрия и магния. Ввиду минимального размера зерна (173 нм), высокой микротвердости, значения которой (~10,6 ГПа) существенно превосходят индивидуальные оксиды, а также высокому пропусканию в среднем ИК диапазоне для дальнейших исследований выбран состав, содержащий 50% оксидов-компонентов. Впервые установлено влияние следовых примесей (Ca, Fe, S) в исходных порошках на оптическое пропускание композиционных керамик Y₂O₃–MgO; подтверждена необходимость использования реактивов высокой чистоты для спекания ИК-прозрачных композитов.

Далее в главе 6 подробным образом описана роль деагломерации СВС-порошков Y₂O₃–MgO в формировании плотной однородной микроструктуры

композитной керамики при горячем прессовании. Для корректного описания образцов, полученных при разной температуре спекания, была разработана оригинальная методика многоуровневого исследования методами сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной микроскопии. Показано, что керамика, синтезированная из необработанных дополнительно порошков, имеет локальные неоднородности со скоплением зерен MgO, широкое распределение по размерам зерен, наличие более крупных зёрен. Проведение деагломерации обеспечивает равномерное чередование фаз MgO и Y₂O₃, меньший средний размер зерен и узкое распределение во всем диапазоне температур спекания. В результате деагломерации частиц в исходных порошках при консолидации замедляется рост зерен, минимизируются дефекты рассеяния и возможно снижение температуры спекания на ~100 °С, что приводит к повышению пропускания в ИК-диапазоне почти вдвое (до 78% на 2 мкм).

Седьмая глава диссертации посвящена расширению номенклатуры композиционных материалов с другими оксидами РЗЭ и поиску новых направлений их использования. Автором получены композиционные керамики RE₂O₃-MgO (RE = Sc, Lu, Gd, Dy), в том числе дополнительно легированные ионами оптически активных ионов редкоземельных элементов. При анализе фазовой структуры полученных материалов было установлено, что легирующий компонент формирует фазу твёрдого раствора смешанного оксида РЗЭ и не взаимодействует с оксидом магния. В материалах на основе оксида гадолиния выявлена дефектность кристаллитов, связанная с близостью температур спекания и фазового перехода, и связанное с этим ухудшение механических и люминесцентных свойств. Зарегистрированные спектры люминесценции Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺:RE₂O₃ - MgO (RE = Y, Sc, Lu,) соответствуют спектрам однофазных кубических оксидов скандия, иттрия и лютеция, подтверждая, что все излучающие ионы находятся в кубической фазе полторных оксидов. Кроме того, в рассматриваемых композитах обнаружена интенсивная ап-конверсионная люминесценция при легировании Ho и Yb/Er, что в сочетании с прочностью делает их перспективными визуализаторами ИК-лазеров.

Разработанный метод спекания успешно использован для получения магнитооптической керамики Dy₂O₃-MgO. Образцы керамики Dy₂O₃ - MgO имеют пропускание близкое к теоретическому значению для однофазной керамики Dy₂O₃ в диапазоне длин волн 2 - 9 мкм. По сравнению с известными керамическими материалами на основе оксида диспрозия, композит обладает в несколько раз более высокой теплопроводностью, в два

раза большей трещиностойкостью и значительно более высокой микротвердостью.

В восьмой главе описываются результаты разработки методики прогнозирования спектральных потерь на рассеяние на базовой структуре и микродефектах в керамике Y_2O_3-MgO . В отличие от ранее проведённых другими авторами подобных оценок на основе теории Ми, автор для учёта эффектов, создаваемых высокой концентрацией рассеивающих центров - границ зёрен Y_2O_3/MgO , использовал современный подход интерференционного приближения (модель ИТА). Это позволило с гораздо более высокой точностью описать коротковолновую границу пропускания композитов Y_2O_3-MgO , а также объяснить аномальную относительно закона Релея степень зависимости спектра оптических потерь (показатель степени >4). Более того, на основе предложенного метода аппроксимации потерь предложена методика оценки концентрации дефектов в получаемых материалах.

В заключении диссертационной работы обобщены основные научные и практические результаты, обоснована их новизна и значимость. В приложении представлены данные о полученном патенте РФ на изобретение.

Научную новизну диссертационной работы составляют:

- Методики получения и данные о свойствах более 20 новых композитов $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu, Dy$) на основе индивидуальных оксидов РЗЭ и их твердых растворов.

- Принцип термодинамического подхода к прогнозированию состава продуктов и условий протекания реакций СВС композита $Y_2O_3 - MgO$ при исследовании реакционных систем «нитрат металла – органическое горючее», результаты которого подтверждены экспериментально.

- Определение оптимального соотношения оксидов компонентов композитной керамики и чистоты исходных соединений для консолидации композиционной керамики $Y_2O_3 - MgO$ с максимальным оптическим пропусканием;

- Обнаружение интенсивной анти-стоксовой люминесценции в материалах $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu$) легированных ионами Ho^{3+} и солегированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , изготовление визуализаторов ИК-излучения;

- Впервые проведены сравнительные исследования процессов консолидации и формирования зёрненной структуры керамики $Y_2O_3 - MgO$ тремя методами: электроимпульсного плазменного спекания, горячего прессования и микроволнового свободного спекания. Определены условия

формирования плотной микроструктуры для каждого метода, определен температурный интервал усадки и особенности спектров оптических потерь, обусловленных методом спекания;

- Методика оценки межзёренного рассеяния и рассеяния на дефектах пористости в композиционном материале $Y_2O_3 - MgO$ с учётом эффектов взаимного влияния фаз компонентов на межзёренное рассеяние в концентрированных системах (интерференционного просветления и аномального рассеяния)

Практическая значимость работы заключается в

- Выработке рекомендаций по выбору составов прекурсоров синтеза, обеспечивающих высокую дисперсность и низкую степень агломерации целевых порошков $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu, Dy$) на основе комплексного исследования свойств и результатов термодинамического исследования реакционных систем

- Определении условий получения плотных композиционных керамик $RE_2O_3 - MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu, Dy$), имеющих пропускание в средневолновом ИК-диапазоне на уровне монокристаллов – индивидуальных оксидов магния и РЗЭ

- Разработке методики идентификации потерь пропускания, вызванных межзёренным рассеянием (MgO / RE_2O_3) и рассеянием на дефектах, позволяющей по коротковолновому краю пропускания оценивать содержание дефектов пористости и среднего размера зёрен

- Изготовлении визуализаторов лазерного ближнего ИК - излучения на основе композитов Er^{3+} / Yb^{3+} и $Ho^{3+} : Y_2O_3 - MgO$, обладающих повышенным порогом лазерного пробоя: более 4 кВт/см^2 при действии непрерывного лазерного излучения на длине волны $\sim 1 \text{ мкм}$ и импульсов с пиковой мощностью до $8,5 \text{ МВт/см}^2$ на длине волны $1,94 \text{ мкм}$

Степень завершенности диссертации, достоверность и апробация полученных результатов

Все задачи диссертационного исследования выполнены в полном объеме, цели достигнуты. Работа написана на хорошем русском языке, отличается логической целостностью и последовательностью изложения, что делает её завершенным исследованием с новыми практически значимыми результатами.

Особая ценность работы Пермина Дмитрия Алексеевича заключается в том, что разработанная технология целого спектра составов ИК-прозрачных композиционных керамических материалов $RE_2O_3 - MgO$, основана на отечественной технологической базе, начиная с технологии исходных нанопорошков, полученных методом СВС. Для проведения сравнения

методов компактирования исходных порошков было использовано оборудование, которое для двух из трех использованных методов также было оригинальным и созданным в России. Были разработаны и собственные оригинальные методики для оценки причин и степени рассеяния керамики ближнего и среднего ИК диапазона.

Следует отметить и высокий профессиональный уровень требований к чистоте исходных реактивов, материалов и оборудования при проведении технологических процессов, обеспечивающих требуемое качество конечной продукции - прозрачной керамики для ИК-диапазона.

Достоверность и обоснованность выводов подтверждены согласованностью с данными литературных источников; применением современных методов анализа на высокоточном современном оборудовании с использованием признанных методик; публикациями в высокорейтинговых журналах из перечня ВАК, Scopus и Web of Science. Результаты апробированы на всероссийских и международных конференциях высокого уровня.

Рекомендации по использованию результатов

Результаты диссертационной работы можно рекомендовать предприятиям реального сектора экономики РФ, включая предприятия ГК «Росатом», ООО «Лассард», АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», и научно-исследовательским институтам, включая учреждения Российской академии наук.

Основные вопросы и замечания по работе:

Работа оставляет общее положительное впечатление. Однако, несмотря на это, по тексту диссертации имеются некоторые замечания.

1. В обзоре литературы подробно рассмотрены различные методы получения порошков с требуемой морфологией и проведено их сравнение. Однако отсутствует сравнение методов по уровню производительности и возможности их масштабирования, что несомненно представляет интерес, добавило бы полноты обзору по данной тематике, а также подчеркнуло бы правильность выбора автором метода, используемого в работе.
2. При описании микроструктуры порошков $Y_2O_3 - MgO$, полученных методом СВС, показано, что частицы размерами 30-50 нм находятся в ячейках, стенки которых имеют толщину 10 нм (рис. 27а,в стр. 112). Оценивался ли, и были ли какие-либо предположения о составе стенок продукта СВС?
3. Подпись к рисунку 28 (стр. 114) «Гранулометрический состав порошков $RE_2O_3 - MgO$ по данным метода динамического светорассеяния» не

полная. Согласно тексту диссертации надо было указать: «до (черная) и после ультразвукового диспергирования» (красная линия)».

4. На стр. 159 (рис. 60) приведено пропускание образца $Y_2O_3^*$ в ИК области, которое лучше остальных полученных керамических материалов $Y_2O_3 - MgO$ различного состава. Оксид иттрия получен сочетанием «методов горячего прессования и горячего изостатического прессования». Не ясно, являются ли эти данные литературными или получены автором?
5. Для получения магнитооптического материала выбран оксид диспрозия (стр. 206), а не оксид тербия, хотя значение константы Верде для Tb_2O_3 , как известно, значительно выше. В чем была мотивация выбора?
6. Присутствует небольшое число неточностей и опечаток: на стр 20 пропущен предлог «в связи с чем»; на стр. 116 пропущена буква в слове «электронной»; встречаются неправильные окончания «действие кристаллического поля» (стр. 181); на стр. 104 на рис.23 доля горючего обозначена как φ вместо x , используемого для обозначения в тексте,

Следует отметить, что указанные недостатки не уменьшают значимости результатов, представленных в диссертационной работе Пермина Дмитрия Алексеевича, не оказывают влияния на положительную оценку работы «Наноконпозиционные керамические материалы на основе оксидов магния и редкоземельных элементов для инфракрасной техники».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автором выполнен большой объем работ, включающих технологические работы и широкий спектр физико-химических исследований. Получены и исследованы более 20 новых композиционных прозрачных керамических материалов $RE_2O_3 MgO$ ($RE = Y, Gd, Sc, Lu, Dy$) для ИК области, определены новые перспективы их применения для лазерной техники. Высокий уровень диссертационной работы подтверждается результатами, отраженными в большом числе публикаций: 20 статей в ведущих рецензируемых иностранных и российских журналах из перечня ВАК, индексируемых Web of Science и Scopus, публикации в сборниках тезисов и трудов всероссийских и международных конференций. Также автором получен патент на изобретение Российской Федерации, что подтверждает новизну и высокое качество полученных результатов.

Диссертация Пермина Дмитрия Алексеевича по теме «Наноконпозиционные керамические материалы на основе оксидов магния и редкоземельных элементов для инфракрасной техники» полностью соответствует паспорту специальности 1.4.1. – Неорганическая химия в области разработки фундаментальных основ получения объектов

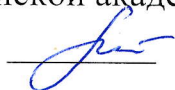
исследования неорганической химии и материалов на их основе, дизайна и синтеза новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами, установлении взаимосвязи между составом, строением и свойствами наноструктурированных неорганических материалов.

Полученные тексты диссертации и автореферата совпадают с размещенными на сайте диссертационного совета ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Текст автореферата полностью соответствует диссертационной работе. Достоверность и обоснованность выводов не вызывают возражений и сомнений. Методы, примененные в работе, научно обоснованы. Высокая перспективность полученных материалов подтверждена совокупностью функциональных характеристик. Методы исследования свойств адекватны и корректны. Объем обработанных данных и результат их анализа говорит о корректности и достоверности результатов. Научные результаты диссертационной работы прошли апробацию и обсуждение на серии международных и всероссийских конференций, где получили положительную оценку от специалистов.

Диссертационная работа «Нанокпозиционные керамические материалы на основе оксидов магния и редкоземельных элементов для инфракрасной техники» полностью соответствует критериям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении научных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), а ее автор – Пермин Дмитрий Алексеевич заслуживает присвоения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. - Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник, доктор технических наук, заведующая лабораторией ОНТ НЦЛМТ, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» ИОФ РАН

 Ломонова Елена Евгеньевна

“26” 03 2026 г.

Адрес: 119991 г. Москва, ул. Вавилова 38, ИОФ РАН

Телефон (рабочий): +7 499 503-87-86

Адрес электронной почты: lomonoval@lst.gpi.ru



Ломонова Е.Е.
ЗАВЕРЯЮ
СЕКРЕТАРЯ ИОФ РАН
ГЛУШКОВ В.В.
05 2026г.