

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА****Рябочкиной Полины Анатольевны**

на диссертационную работу Евстропова Тимофея Олеговича на тему «Синтез и исследование свойств нанопорошков и оптических керамических материалов на основе оксидов иттрия и гадолиния» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертация Евстропова Тимофея Олеговича направлена на решение важной научно-технической задачи – установление закономерностей процессов синтеза высокодисперсных порошков смешанных оксидов иттрия и гадолиния методами пиролиза аэрозолей и получение на их основе прозрачных керамик с контролируемыми теплофизическими и спектральными характеристиками.

Оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности иттрия и гадолиния, обладают уникальным набором свойств, делающих их особенно привлекательными для создания прозрачной керамики. К числу важнейших достоинств следует отнести высокую температуру плавления (более 2300 °С), что обеспечивает термостойкость материалов, а также возможность образования непрерывных твёрдых растворов в широких пределах, позволяющую плавно варьировать параметры кристаллической решётки и, следовательно, управлять физическими свойствами. Кроме того, кубическая структура многих оксидов РЗЭ исключает двулучепреломление, что принципиально для получения прозрачных керамик. Благодаря этому керамическая технология на основе данных материалов открывает возможность изготавливать крупногабаритные элементы с высокой однородностью свойств, сочетая преимущества стёкол (большая апертура) и монокристаллов (высокая теплопроводность и механическая прочность).

К научной новизне данной работы следует отнести установление термохимических характеристик реакций горения прекурсоров в условиях пиролиза аэрозолей в реакторе с горячей стенкой и пропан-воздушном пламени, а также установление термодинамически обусловленного состава продуктов реакций горения. Впервые систематически изучено влияние условий пиролиза аэрозолей (способ организации горячей зоны, тип и концентрация прекурсора) на морфологию и гранулометрический состав порошков оксидов иттрия, гадолиния и их твёрдых растворов, что позволило получать частицы с управляемыми размерами в диапазоне 400–1400 нм.

Кроме того, автором впервые проведены измерения концентрационных зависимостей теплопроводности керамик  $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$  и  $(Tm_{0,03}Y_{0,97(x-1)}Gd_{0,97x})_2O_3$  при  $x = 0-1$ , а также определены энергии фононов для смешанных оксидов на основе гадолиния. Также, впервые изучены люминесцентные свойства ионов тулия в керамиках на основе оксида гадолиния, определены времена жизни люминесценции и сечения поглощения/вынужденного излучения для переходов  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  и  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ .

К практической ценности данной работы следует отнести разработку лабораторных установок и методик синтеза порошков методами пиролиза аэрозоля в пламени и реакторе с горячей стенкой. Данные методики могут быть масштабированы с сохранением свойств получаемых порошков. Кроме того, предложенная методика спекания прозрачной керамики  $(Tm_{0,03}Y_{0,97(x-1)}Gd_{0,97x})_2O_3$  методом горячего прессования с добавкой LiF и последующей постобработкой (отжиг на воздухе, горячее изостатическое прессование) позволяет достигать пропускания до 80% в ИК-диапазоне, что важно для создания компактных мощных лазеров ближнего ИК-диапазона. Полученные в работе экспериментальные данные по теплопроводности керамик смешанных оксидов иттрия и гадолиния (в том числе легированных тулием) могут служить справочными при проектировании и изготовлении оптических и лазерных элементов, а сведения о временах жизни и спектрах люминесценции ионов тулия – для моделирования твердотельных лазеров.

Достоверность полученных данных и результатов подтверждены применением современных методов анализа на высокоточном оборудовании с использованием признанных методик, публикациями в ведущих российских и зарубежных научных журналах и апробацией результатов на всероссийских и международных конференциях.

Диссертационная работа имеет классическое строение и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 5 глав обсуждения результатов, заключения, списка цитируемой литературы (176 наименований) и 2 приложений.

Во **введении** автором обоснована актуальность разработки оптических керамик на основе оксидов иттрия и гадолиния для лазерной техники, сформулированы цель и задачи исследования, а также представлены основные защищаемые положения, отражающие научную новизну и практическую значимость работы.

В **главе 1** проведён аналитический обзор литературы, посвящённый методам получения керамик на основе оксида гадолиния и иттрия, способам

синтеза нанодисперсных порошков РЗЭ и их консолидации. Показано, что пиролиз аэрозолей является перспективным методом, а морфология и гранулометрический состав порошков определяются типом прекурсора и условиями синтеза; отмечено отсутствие в литературе сведений о применении метода SP для получения прозрачной керамики оксидов РЗЭ.

В главе 2 детально описаны использованные материалы и реактивы, приведены схемы лабораторных установок пиролиза аэрозолей в пламени и в реакторе с горячей стенкой. Изложены методики синтеза порошков (с варьированием концентраций и соотношений компонентов), спекания керамики методом горячего прессования с добавкой LiF, а также методы исследования (СЭМ, БЭТ, РФА, ДСК, ИСП-МС, дилатометрия, исследование теплопроводности, УФ-, ИК- и люминесцентная спектроскопия).

В главе 3 рассмотрено влияние способа генерации аэрозоля, типа прекурсора и организации горячей зоны на свойства порошков. Установлено, что ультразвуковое распыление обеспечивает получение изометрических частиц с узким распределением по размерам, а применение карбамидного прекурсора приводит к формированию округлых частиц. Показано, что замена пламени на реактор с горячей стенкой снижает температуру синтеза, способствует получению аморфизированных порошков с более регулярной морфологией и узким размерным распределением.

В главе 4 проведено исследование химических превращений прекурсоров при термолизе. С помощью термодинамического расчёта определены адиабатические температуры реакций горения (до 2200 К для глицина и 2028 К для карбамида) и состав газообразных продуктов. Предложены обобщённые уравнения реакций для методов FSP и SP, а для SP обоснован механизм через гидролиз карбамида и осаждение оксокарбонатов, что позволяет управлять морфологией и гранулометрическим составом порошков.

В главе 5 систематически изучено влияние концентрации прекурсора и соотношения REE<sup>3+</sup>/карбамид на морфологию, гранулометрический и примесный состав порошков. Показано, что метод SP при концентрации REE<sup>3+</sup> менее 0,4 моль/л обеспечивает формирование плотных округлых частиц с размерами 400–620 нм и высокую химическую чистоту. Для метода FSP выявлены условия образования пористых частиц. Полученные порошки характеризуются узким распределением по размерам и кубической структурой после отжига.

В главе 6 исследована взаимосвязь между химическим составом, структурой и свойствами смешанных керамик оксидов иттрия, гадолиния и тулия. Установлено, что кубическая фаза сохраняется при мольной доли  $Y_2O_3$  в твердом растворе не менее 0,3. Впервые систематически измерена теплопроводность в диапазоне 50–300 К: максимальное значение (12,8 Вт/(м·К)) получено для  $Y_2O_3$ , а для смешанных составов ( $x=0,2-0,7$ ) теплопроводность выходит на плато около 5 Вт/(м·К). Определены спектры поглощения и люминесценции ионов  $Tm^{3+}$ , сечения вынужденного излучения и времена жизни уровня  $^3F_4$ . Показано, что керамика на основе оксида гадолиния характеризуется наименьшей энергией фононов ( $570\text{ см}^{-1}$ ) в ряду Sc–Lu–Y–Gd.

В главе 7 рассмотрено влияние технологических параметров процесса горячего прессования керамики  $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ , получаемой из SP-порошков, с использованием спекающей добавки LiF. Показано, что введение LiF снижает температуру начала усадки на 150–190 °С. Комбинация горячего прессования, горячего изостатического прессования и отжига на воздухе позволила достичь пропускания 80% в ИК-области и 76% в видимой области при толщине образца 1 мм, что близко к теоретическому уровню.

В заключении сформулированы восемь выводов, которые в полной мере соответствуют поставленным задачам, содержат количественные характеристики полученных результатов и отражают как научную новизну, так и практическую ценность выполненного исследования.

Диссертационная работа оставляет общее положительное впечатление. Основное содержание исследования в полной мере отражено в тексте автореферата диссертации. Однако, по тексту диссертации и автореферата имеются следующие замечания:

1. В литературном обзоре (стр. 21 диссертационной работы) автор позиционирует рекомендуемый средний размер частиц порошков для получения плотных керамик в интервале 50-300 нм, что не соответствует точке зрения авторов большинства работ и монографий, посвященных получению плотных керамик, по данным которых это значение соответствует интервалу 10-100 нм (М.Д. Михайлов. Современные проблемы материаловедения. С-Петербург. 2010 и др.). В выводах к главе 5 автор диссертационной работы отмечает, что методами FSP и SP им получены порошки со средним размером частиц 400-1400 нм, что не соответствует не только среднему размеру частиц, который приводится во многих работах по

получению прозрачных керамик, но и среднему размеру, который автор позиционировал в литературном обзоре. При этом из глав 6 и 7 диссертационной работы не ясно с каким средним размером частицы использовались для получения керамик и как это влияет на их качество? Необходимо дать соответствующие пояснения.

2. На стр. 127 диссертационной работы фраза автора «С точки зрения снижения порога лазерной генерации и увеличения КПД за счёт уменьшения вероятности многофононной нерадикационной релаксации с уровня  ${}^3F_4$   $Tm^{3+}$  лучшими характеристиками обладает матрица из чистого оксида гадолиния» не является корректной в силу следующего пояснения. Вероятность безизлучательной релаксации определяется формулой:  $W = Ve\alpha^n$ , где  $V$  и  $\alpha$  это константы, которые зависят от природы материала, а  $n$ —это число фононов, которое укладывается в энергетический зазор между верхним и нижним состояниями. Чем выше  $n$ , тем меньше вероятность безизлучательной релаксации. Так как энергетический зазор между уровнями  ${}^3F_4$  и  ${}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  достаточно большой  $\sim 5000$   $cm^{-1}$ , то вероятность безизлучательной релаксации с уровня  ${}^3F_4$  вне зависимости от матрицы принимается близкой к 0.
3. В диссертационной работе приведены значения максимальных частот фононного спектра, равные для керамик  $(Tm_{0,03}Y_{0,97})_2O_3$  и  $(Tm_{0,3}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$  378  $cm^{-1}$  и 369  $cm^{-1}$ , соответственно. Это незначительная разница, а различие в значениях их теплопроводности равных 8,5 Вт/мК и 5,3 Вт/мК более существенное. Хорошо известно, что теплопроводность — это очень важная характеристика для активных лазерных сред, при этом в работе не приводятся весомых аргументов, почему незначительное уменьшение частоты фонона для твердого раствора  $(Tm_{0,3}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$  предпочтительнее по сравнению с уменьшением для него теплопроводности.
4. В диссертационной работе не указаны погрешности измерений спектров поглощения и люминесценции.
5. В главе 7 отсутствуют пояснения разрывов в спектрах пропускания керамик, приведенных на рисунках 7,1; 7,4; 7,8; 7,9.

Указанные недостатки не влияют на общую положительную оценку проведенного исследования.

Диссертационная работа Евстропова Тимофея Олеговича соответствует требованиям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых

степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (редакция от 11.09.2021), по своей цели, решаемым задачам и полученным результатам соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1 «Неорганическая химия». Автор, Евстропов Тимофей Олегович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки).

Официальный оппонент

доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», Институт наукоёмких технологий и новых материалов, кафедра фотоники, заведующий кафедрой

Рябочкина Полина Анатольевна



13.05.2026

ФГБОУ ВО "МГУ им. Н. П. Огарёва", Большевикская ул., 68, Саранск,  
Респ. Мордовия, 430005

E-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Тел: +7 (8342) 29-07-95