

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Евстропова Тимофея Олеговича посвящена актуальной проблеме оптического материаловедения – разработке методики получения порошков и спеканию керамик индивидуальных и смешанных оксидов иттрия и гадолиния, а также исследованию свойств данных материалов.

Высокие значения теплопроводности, механической прочности и химической стойкости, возможность образования твердых растворов в широких диапазонах концентраций с редкоземельными ионами-активаторами позволяют прозрачным керамикам иттрия и гадолиния конкурировать с монокристаллами и стёклами, как элементами активной и пассивной ИК- и видимой оптики.

Ключевой проблемой технологии прозрачной керамики является получение порошков с высокой дисперсностью, высокой химической и фазовой чистотой, изометрической морфологией и низкой степенью агломерации. Автором успешно применен метод пиролиза аэрозоля в реакторе с горячей стенкой для получения порошков и спекания плотной и прозрачной керамики, что подтверждает эффективность и перспективность данной методики. При этом также показана перспективность применения гадолиний-содержащих оксидных матриц, имеющих наименьшую энергию фононов в ряду оксидов Lu_2O_3 - Sc_2O_3 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 .

Актуальность диссертационной работы Евстропова Т.О. не вызывает сомнений и определяется острой потребностью современной лазерной техники в новых оптических материалах.

Научная новизна диссертационной работы заключается в комплексном исследовании процессов термоллиза и горения прекурсоров на основе нитратов редкоземельных элементов с глицином и карбамидом, в рамках которого определены адиабатические температуры реакций и термодинамически предсказанный состав продуктов в адиабатических условиях и в присутствии пропан-воздушного пламени. Разработана методика пиролиза аэрозолей, позволяющая за счёт варьирования типа прекурсора, способа генерации аэрозоля, организации горячей зоны и

времени нахождения частиц в ней гибко управлять морфологией и гранулометрическим составом порошков, получая химически чистые частицы со средним размером 400–1100 нм и суммарным содержанием примесей на уровне ~ 200 ppm. Впервые проведено систематическое исследование теплофизических свойств керамик твёрдых растворов $Y_2O_3-Gd_2O_3$, в том числе легированных ионами тулия, и показано, что коэффициент теплопроводности достигает максимальных значений для индивидуальных оксидов, а в широкой области твёрдых растворов слабо зависит от состава. Кроме того, уточнено значение теплопроводности кубического Gd_2O_3 , составляющее 11,7 Вт/(м·К) при 300 К. На основании спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что максимальная энергия фононов в ряду индивидуальных и смешанных оксидов Sc–Lu–Y–Gd уменьшается и линейно зависит от среднего ионного радиуса твёрдого раствора, а исследование люминесцентных характеристик ионов Tm^{3+} в полученных керамиках позволило определить времена жизни люминесценции и сечения поглощения для ключевых лазерных переходов. Наконец, практическим подтверждением перспективности разработанного подхода стало получение прозрачной керамики состава $(Tm_{0.03}Y_{0.485}Gd_{0.485})_2O_3$ с пропусканием 80 % в ИК-диапазоне из порошков, синтезированных методом пиролиза аэрозолей в реакторе с горячей стенкой.

Практическая значимость работы определяется тем, что разработанная лабораторная методика получения порошков методом пиролиза аэрозолей пригодна для использования в технологии прозрачной керамики и может быть масштабирована без ухудшения качества продукта, а предложенная методика горячего прессования керамики $(Tm_{0.03}Y_{0.485}Gd_{0.485})_2O_3$ с добавкой LiF и выявленные закономерности влияния параметров спекания на оптическое качество материала могут быть распространены на керамики оксидов редкоземельных элементов иных составов. Полученные в работе экспериментальные данные по теплопроводности смешанных оксидов иттрия и гадолиния, в том числе легированных ионами тулия, а также результаты измерений времени жизни и спектров люминесценции Tm^{3+} в исследованных керамиках могут служить справочной базой при проектировании и моделировании твердотельных лазерных элементов ближнего ИК-диапазона.

Содержание диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, включающих в себя литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов, заключение, списка литературы из 176 наименований и 2 приложений.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и конкретные задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены положения, выносимые на защиту, а также приведены сведения о степени достоверности, апробации работы и личном вкладе автора.

В первой главе проведён аналитический обзор литературных данных, посвящённый получению керамик на основе оксидов иттрия и гадолиния, методам синтеза нанодисперсных порошков оксидов РЗЭ и их консолидации; показано, что пиролиз аэрозолей является перспективным методом, а морфология и гранулометрический состав порошков зависят от типа прекурсора и условий синтеза.

Во второй главе приведено описание использованных материалов и реактивов, схем установок пиролиза аэрозолей в пламени и в реакторе с горячей стенкой, а также подробно изложены методики синтеза порошков, спекания керамики и методы их исследования (СЭМ, БЭТ, РФА, ДСК, ИСП-МС, дилатометрия, спектроскопия и др.).

В третьей главе рассмотрено влияние способа генерации аэрозоля, типа прекурсора и организации горячей зоны на свойства порошков; установлено, что ультразвуковое распыливание является оптимальным для получения изометрических частиц, а использование реактора с горячей стенкой приводит к формированию аморфизированных порошков с более регулярной морфологией.

Четвёртая глава посвящена исследованию химических превращений прекурсоров при термоллизе: для смесей нитрат РЗЭ – карбамид и нитрат РЗЭ – глицин рассчитаны адиабатические температуры реакций горения в адиабатических условиях и в пропан-воздушном пламени, проанализирован состав газообразных продуктов реакции, предложены обобщённые уравнения реакций термоллиза прекурсоров, в зависимости от скорости нагрева.

В пятой главе изучено влияние концентрации прекурсора и соотношения окислитель/восстановитель на морфологию, гранулометрический и примесный состав порошков; показано, что метод SP позволяет получать плотные округлые частицы с узким распределением по размерам и сохранять высокую чистоту, а метод FSP приводит к образованию пористых частиц с несколько большим уровнем примесей.

Шестая глава посвящена исследованию взаимосвязи между химическим составом и свойствами спечённых керамик $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97(x-1)}Gd_{0,97x})_2O_3$ при $x = 0-1$; определены фазовые границы стабилизации кубической сингонии (до $x \leq 0,7$ при 1600 К), впервые

систематически измерена теплопроводность в диапазоне 50–300 К, а также получены спектральные и люминесцентные характеристики ионов тулия, такие как сечения поглощения и вынужденного излучения.

В седьмой главе на примере состава $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ разработана методика консолидации порошков, синтезированных методом SP, с использованием добавки LiF при горячем прессовании; показано, что комбинация горячего прессования и последующего горячего изостатического прессования с отжигом на воздухе позволяет достичь пропускания до 80% в ИК-области и 76% в видимой области при толщине образца 1 мм.

В заключении сформулированы основные выводы работы, отражающие достигнутые результаты: от установления закономерностей синтеза порошков и их термолитиза до получения высокопрозрачной керамики с прогнозируемыми теплофизическими и спектроскопическими свойствами.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы и научных результатов подтверждается современными методиками исследования (РФА, СЭМ, ИСП-МС, ИК-спектроскопия, исследование спектров и кинетики затухания люминесценции), а также наличием 3 публикаций в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах и апробацией исследования на 10 международных и всероссийских конференциях.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации положения, выводы и рекомендации являются **полностью научно обоснованными**, базируются на значительном по объему, проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных методов исследования. Материал, представленный в диссертации, прошёл широкое обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты работы, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Основные результаты работы в полной мере изложены в тексте автореферата.

Тем не менее, по тексту диссертации и автореферата выявлены следующие **вопросы и замечания**:

1. В параграфе 5.3.3 автор проводит сравнительный анализ примесного состава порошков, синтезированных тремя методами: CBC, FSP и SP. На основании данных, сведенных в Таблицу 5.3, делаются выводы о преимуществах и недостатках каждого метода, в частности, утверждается, что метод FSP приводит к существенному загрязнению порошков рядом

элементов (Al, Ca, Cr, Fe, K, Na, S и Si), в то время как метод SP позволяет сохранить высокую чистоту исходных прекурсоров (Вывод 5, стр. 156) с загрязнением лишь по Fe и Zn. Однако сравниваются образцы с принципиально разным химическим составом матрицы. Для методов СВС и FSP в таблице приведены данные по примесям в порошке индивидуального оксида иттрия Y_2O_3 . В то же время, для метода SP анализируется многокомпонентный твердый раствор $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$. Очевидно, что исходная чистота используемых оксидов иттрия, гадолиния и тулия может различаться, так же как отличается сам процесс. Помимо этого, в таблице 5.3 (стр. 116–117), в которой представлен примесный состав порошков, полностью отсутствуют единицы измерения концентраций примесей.

2. В главе 6, посвященной исследованию свойств керамик $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$, автор приводит в Таблице 6.1 (стр. 124) значения пористости, рассчитанные на основании сопоставления рентгеновской плотности (ρ_{XRD}) и экспериментально измеренной плотности (ρ_{rel}) методом Архимеда. Автор констатирует, что пористость смешанных составов выше, чем у индивидуальных Y_2O_3 (2,3 %) и Gd_2O_3 (1,2 %), и объясняет это разупорядочиванием кристаллической решетки и увеличением количества собственных дефектов и дефектов пористости (стр. 125). Такая трактовка представляется некорректной с точки зрения физического смысла измеряемых величин. Следует строго разграничить два разных фактора, которые могут приводить к расхождению между ρ_{XRD} и ρ_{rel} . Так, на пористость может влиять истинная пористость (наличие в материале пор, заполненных воздухом или остаточными газами) и отклонение кристаллической решетки от теоретической для идеального кристалла, вызванной разупорядочиванием кристаллической решетки и увеличением количества собственных дефектов. Автор, объединяя оба эффекта в единый параметр "пористость", не дает ответа на вопрос 7,1 % (для состава $x = 0,15$) объема образца занимают поры, или же часть этого расхождения связана с отклонением состава кислородной подрешетки от стехиометрии? Для получения достоверных данных стоило бы определить истинную пористость с использованием прямых методов, например, анализа СЭМ-изображений сколов или шлифов керамики (возможно с использованием современных способов оценки пористости с помощью металлографии).

3. В Главе 6, на Рисунке 6.7 (стр. 132), автор приводит концентрационную зависимость коэффициента теплопроводности керамик смешанных оксидов $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и их легированных тулием аналогов при

температуре 300 К. Использована неправильная размерность коэффициента теплопроводности ($\text{В/м}\cdot\text{К}$ вместо $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$)

4. На Рис. 7.1 (стр.138) и 7.2 (стр.141) наблюдается неестественный подъём пропускания в области ~ 2000 нм и ниже, который, вероятнее всего, является аппаратным артефактом, связанным со стыковкой диапазонов двух разных спектрофотометров (СФ-2000 и FT-801). В тексте диссертации эта особенность никак не объяснена, что может ввести читателя в заблуждение относительно истинных оптических свойств материала.

Имеющиеся недостатки носят в основном технический характер и не снижают научную и практическую значимость полученных результатов.

В рамках диссертации поставлена и **решена важная и актуальная научная задача**, получены научные результаты, способствующие развитию неорганической химии, химии высокочистых веществ и технологии оптической керамики. Разработаны воспроизводимые методы синтеза субмикронных порошков оксидов иттрия и гадолиния и их твёрдых растворов методом пиролиза аэрозолей в пламени и в реакторе с горячей стенкой. Изучены закономерности, связывающие параметры синтеза с морфологией, гранулометрическим составом получаемых порошков. Получены сведения о механизмах термоллиза прекурсоров и термодинамических характеристиках реакций горения в системах нитрат РЗЭ-глицин и нитрат РЗЭ-карбамид; выявлены концентрационные зависимости фазового состава, теплопроводности и спектроскопических характеристик керамик $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97(1-x)}\text{Gd}_{0,97x})_2\text{O}_3$ и определён наиболее перспективный состав для получения материалов оптического качества. Разработана методика горячего прессования прозрачной керамики указанного состава с использованием спекающей добавки LiF и впервые получен образец керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ с пропусканием, близким к теоретическому. Полученные автором научные и технические результаты создают предпосылки для разработки промышленной технологии получения высокодисперсных порошков и оптических керамических материалов на основе оксидов редкоземельных элементов.

Считаю, что диссертационная работа Евстропова Т.О. «Синтез и исследование свойств нанопорошков и оптических керамических материалов на основе оксидов иттрия и гадолиния» 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», а её автор, **Евстропов Тимофей Олегович** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник
лаборатории макрокинетики процессов СВС в реакторах
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)
кандидат технических наук,
(01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества)


Акопджанян Тигран Гагикович
12.05.2026

Подпись Акопджаняна Т.Г. заверяю
Ученый секретарь ИСМАН, к.т.н.



Е.В.Петров

Почтовый адрес: 142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН
Тел.: +7(49652) 46230 E-mail: tigran@ism.ac.ru