

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Рябочкиной Полины Анатольевны

на диссертацию

«ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа П.А. Попова посвящена исследованию теплопроводности, а также температурных зависимостей теплопроводности кристаллических и керамических материалов на основе оксидов и фторидов, используемых в лазерной физике и других областях фотоники. **Актуальность** и своевременность таких исследований обусловлена тем, что для решения задач современной фотоники требуются материалы, которые обладают совокупностью определенных оптических, механических и тепловых свойств. Тепловые свойства материалов, к которым относятся теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение твердых, являются важными для их практического использования. При этом прогресс в разработке новых материалов однозначно связывается с поиском путей управления их свойствами. Настоящая диссертация открывает один из таких подходов, на основе которого можно пытаться создавать новые материалы фотоники с прогнозируемыми значениями теплопроводности.

В диссертационной работе Попова П.А. представлены результаты экспериментальных исследований теплопроводности значительного количества разнообразных неорганических материалов на основе оксидов и фторидов. Результаты подобных работ представляют огромный интерес для развития в дальнейшем теоретических моделей теплопроводности диэлектрических материалов, а также в качестве справочного материала для

специалистов, работающих в области разработки лазерной техники и оптоэлектроники.

Целью работы, как ее сформулировал диссертант, является выявление зависимостей коэффициента теплопроводности твердотельных материалов от ряда параметров - температуры, химического состава, структуры и ее особенностей, термической обработки - посредством получения и анализа экспериментальных данных.

Для достижения поставленной цели автором использовались стандартные, хорошо себя зарекомендовавшие методики измерения теплопроводности (статическая низкотемпературная и высокотемпературная динамическая), теплоемкости, а также рентгеновские методы измерения КТР. Все измерения проведены на отградуированной и поверенной аппаратуре. В диссертации указаны погрешности измерения исследуемых величин.

Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключения, списка цитируемой литературы (622 наименований) и приложения. Объем диссертации составляет 532 страниц машинописного текста, включая 310 иллюстраций и 33 таблицы в тексте диссертации и 68 таблиц в приложении.

Во введении автор, обосновав актуальность темы исследования, формулирует основные цели работы и решаемые задачи. Отмечается новизна работы, научная и практическая ценность результатов проведенного исследования. Обоснована достоверность полученных результатов и научных положений и выводов, формулируются положения, выносимые на защиту, выделен личный вклад автора, показана апробация работы и количественные характеристики по публикациям по теме диссертации.

В главе 1, являющейся обзорной, автором сделан краткий обзор подходов и моделей, используемых для описания теплопроводности диэлектрических материалов при различных температурах.

Охарактеризована структура объектов измерения, описаны их основные физические свойства, области применения и имеющиеся в

литературных данных сведения о теплопроводности объектов, выбранных автором для исследований. Автор диссертационной работы отмечает, что литературные данные для ряда объектов измерения (например, кристаллов гранатов), представленные различными авторами являются противоречивыми.

В главе 2 описаны методики измерения температурных зависимостей теплоемкости и теплопроводности, а также теплового расширения выбранных автором объектов. Температурная зависимость теплоемкости исследовалась на установке с периодическим вводом тепла УНТО и классическом адиабатическом калориметре фирмы ООО «Термэкс».

Для исследования теплового расширения использовались рентгеновские аппараты ДРОН-2 и ДРОН-3 и низкотемпературная камера.

Установка для измерения температурной зависимости теплопроводности $k(T)$ методом продольного теплового потока в интервалах температур 6-300 К и 50-300 К была создана автором работы. Измерения теплопроводности в области температур 298-673 К проводились с помощью установки ИП-400.

В параграфе, посвященном описанию экспериментальных методик, указаны погрешности измерений для величин теплопроводности, теплоемкости и коэффициента теплового расширения.

В последующих главах приводятся оригинальные результаты исследований, составившие суть настоящей диссертации.

Так, в главе 3 представлены результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости C_p ряда оксидных материалов: $(Ca_{10}M(VO_4)_7)$, α -фазы бората бария BaB_2O_4 (BBO), трибората лития LiB_3O_5 (LBO), тетрабората стронция SrB_4O_7 (SBO), орто-германата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO, германозелитин), гексагаллат стронция $SrGa_{11}Mg_{0.5}Zr_{0.5}O_{19}$ (HGS)) и фторидных (фторида европия $EuF_{2.136}$, дифторида свинца PbF_2 , трифторида лантана LaF_3 , изовалентных твердых растворов $Ca_{0.5}OSr_{0.5}OF_2$ и $Cd_{0.32}Pb_{0.68}F_2$,

гетеровалентных твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ba}_{0.7}\text{OLa}_{0.3}\text{OF}_{3.30}$).

Выявлено, что характер температурных зависимостей теплоемкостей исследуемых кристаллов соответствует дебаевскому. Интересным экспериментальным фактом, выявленным автором работы, является одинаковое поведение температурных зависимостей теплоемкости для α -и β фаз борага бария BaB_2O_4 .

Автором показано, что введение в состав кристаллов с флюоритовой структурой редкоземельных элементов обеспечивает пелинсийный вклад в теплоемкость.

Также в главе 3 представлены результаты исследования теплового расширения монокристаллических образцов замещенного гексагаллата стронция $\text{SrGa}_{11}\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{19}$ (HGS), трибората лития LiB_3O_5 (LBO), твердых растворов MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) с дифторидами переходных и трифторидами РЗ металлов. Температурные зависимости линейного коэффициента $\alpha(T)$ для кристалла LiB_3O_5 (LBO), полученные автором независимыми способами (рентгеновским и дилатметрическим) согласуются, но отличаются от известных литературных данных.

Показано, что введение во фторидные кристаллы с флюоритовой структурой как изо-, так и гетеровалентных ионов слабо влияет на тепловое расширение.

В главе 4 автором работы представлены измерения теплопроводности для кристаллов ортованадатов YVO_4 , GdVO_4 . Величины теплопроводности, полученные автором настоящей работы, отличаются от величин, приведенных в литературных источниках. Автором получены более высокие значения теплопроводности для кристаллов ванадатов по сравнению с литературными данными. Аргументом, подтверждающим результаты автора настоящей работы, является то, что на основе кристаллов YVO_4 , GdVO_4 реализованы эффективные коммерческие лазеры.

Автором работы показано, что за исключением направления $\langle 110 \rangle$ теплопроводность кристаллов YVO_4 выше по сравнению с величиной теплопроводности кристаллов $GdVO_4$, и автор подтверждает этот факт расчетом температурной зависимости средней длины свободного пробега в этих кристаллах.

В главе 4 приведены результаты исследования теплопроводности этих кристаллов с различными легирующими добавками, что является важным для практического использования данных кристаллов в качестве активных сред твердотельных лазеров.

Представлены результаты исследования теплоемкости кристаллов $Ca_9R(VO_4)_7$ ($R=P3D$) и $Ca_{10}M(VO_4)_7$ ($M = K, Na$). Показано, что поведение температурных зависимостей этих кристаллов, подобно аналогичным зависимостям для стекла. Причиной этого, по мнению автора работы, является значительная разупорядоченность кристаллической структуры.

В главе 5 автором диссертационной работы представлены результаты исследования температурной зависимости теплопроводности значительного количества оксидных соединений: кристаллов со структурой граната, трибората лития (LiB_3O_5), бората бария (BaB_2O_4), тетрабората стронция SrB_4O_7 , германоэвлинита $Bi_4Ge_3O_{12}$, парателлурита TcO_2 , кристаллов ортосиликатов, форстерита Mg_2SiO_4 , твердых растворов на основе диоксида циркония $ZrO_2-Y_2O_3$, александрита $Al_2BeO_4:Cr$, кристаллов корунда Al_2O_3 .

Интересным и важным для лазерной физики результатом данной главы является то, что теплопроводность кристаллов со структурой граната не зависит от концентрации анионных вакансий, в то время как их спектрально-люминесцентные свойства при этом изменяются значительным образом. В то же время показано, что изменение зарядового состояния переходных ионов-активаторов, может значительным образом влиять на величину теплопроводности (на примере кристалла $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr$).

Для кристалла трибората лития (LiB_3O_5) выявлена анизотропия теплопроводности.

Результаты исследований теплопроводности, позволили автору позиционировать кристалл тетрабората стронция SrB_4O_7 в качестве перспективного полифункционального материала фотоники. Эти результаты основаны на благоприятном сочетании у кристалла SrB_4O_7 оптических, механических и тепловых характеристик.

В главе 6 приведены исследования теплопроводности кристаллов кристаллов: β -бора, LaB_6 , SmB_6 , DyB_6 , FeS , керамики Al_2O_3 , AlN .

Автор отмечает сложный характер температурной зависимости теплопроводности для гексаборидов LaB_6 и SmB_6 , что, по-видимому, связано с существованием в каркасных борных системах нескольких неэквивалентных устойчивых положений равновесия редкоземельного иона.

Автором отмечается, что кристаллы нирита характеризуются малой величиной теплопроводности. Основной вклад в теплопроводность данного соединения вносит решеточная теплопроводность.

Показано, что величина теплопроводности керамики Al_2O_3 является близкой к величине теплопроводности лейкосапфира. Некоторые различия этих величин обусловлены рассеянием фононов на границах зерен в керамике.

В главе 7 представлены результаты исследований температурных зависимостей теплопроводности и температурной зависимости длины свободного пробега монокристаллов фторидов. В данной главе описаны особенности поведения температурных зависимостей теплопроводности для кристаллов дифторидов MF_2 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$), бинарных твердых растворов со структурой флюорита, твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}'=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Sr}$) с содержанием в небольшом количестве переходных элементов.

Проведенные результаты исследований выявили существенное различие в характере полученных автором экспериментальных температурных зависимостей теплопроводности для кристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и аналогичных зависимостей, полученных другими авторами из теоретических представлений.

Автором показано, что введение примесей Mn и Co в кристаллы $M_{1-x}M'_xF_2$ ($M=Ca, Sr$; $M'=Mn, Co, Sr$) приводит к снижению их теплопроводности. Этот факт автор связывает с наличием фонон-дефектного рассеяния в данных соединениях.

Большое внимание в главе 7 отводится изучению теплопроводности бинарных гетеровалентных твердых растворов со структурой флюорита $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M=Ca, Sr, Ba, Cd$; $R=Y$, либо РЗ-ион). Интерес к этим соединениям обусловлен их практическим применением в лазерной физике в качестве активных элементов твердотельных лазеров с диодной накачкой.

Автором диссертационной работы проанализирован характер температурных зависимостей теплопроводности для значительного количества гетеровалентных твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ с различными типами М-ионов (Ca, Sr, Ba) и различными РЗ-ионами (Yb, Er, Tm, Gd, Nd, Pr, Ce). Выявлены закономерности поведения температурных зависимостей теплопроводности, и сделана попытка связать эти закономерности с особенностями кластерообразования РЗ-ионов в этих соединениях.

Также в главе 7 исследована теплопроводность монокристаллических тройных растворов фторидов различного состава.

Последний параграф главы 7 посвящен исследованию теплопроводности кристаллов $MF-RF_3$, где $M=Li, Na$, R-РЗ-ион. В кристаллах $LiYF_4$ выявлена связь между величиной теплопроводности и степенью разупорядоченности структуры.

Для кристаллов KY_3F_{10} и $Na_{0.4}Y_{0.6}F_{2.2}$ получены высокие значения теплопроводности.

Анализ результатов измерений теплопроводности кристаллических и керамических образцов с тисопитовой структурой на основе LaF_3 не выявил аномалий теплопроводности, о которой сообщается в литературных источниках (Алиев А.Э., Криворотов В.Ф., Хабибулаев И.К., ФГТ. 1997. Т.39. №9. С. 1548-1553).

В главе 8 автором представлены результаты исследований теплопроводности оптических фторидных керамик и стекол.

Актуальность этих исследований обусловлена большим интересом специалистов по лазерной физике к прозрачной оптической керамике лазерного качества.

Автором работы не выявлены различия в величинах теплопроводности керамик, изготовленных методами горячего прессования и горячего формования, в температурном интервале выше 50 К.

В главе 9 автором сделаны попытки сопоставить полученные им экспериментальные результаты температурных зависимостей теплопроводности с существующими феноменологическими моделями теплопроводности различных материалов.

Попытки автора описать экспериментальную зависимость теплопроводности кристаллов со структурой граната с помощью соотношения Каллауэя с учетом выражения для времени релаксации фононного рассеяния не обеспечили адекватного соответствия.

В этой же главе автор работы акцентирует внимание на том, что теплопроводность кристаллов ортованадатов не зависит от типа допантов и определяется величиной их концентрации.

Автором работы на примере влияния химического состава на теплопроводность фторидных материалов-стекол и антистекол (гетеровалентных твердых растворов с переменным числом ионов в элементарной ячейке), проиллюстрирован принцип эквивалентности источников беспорядка Ю.Д. Третьякова.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Оценивая работу в целом, следует подчеркнуть достоверность полученных экспериментальных результатов. Она подтверждается планированием и всесторонней проработкой деталей эксперимента, воспроизводимостью полученных данных, согласием результатов,

полученных с использованием экспериментальных методик и расчетных данных.

Научная повизпа работы не вызывает сомнений. Автором работы получен богатый экспериментальный материал, который может явиться основой для разработки моделей и теорий теплопроводности диэлектрических материалов.

С позиции **практической значимости** работа представляет несомненный интерес с точки зрения справочного материала для специалистов, разрабатывающих лазерную технику, элементы нелинейной оптики и оптоэлектроники.

Результаты, выводы и положения диссертационной работы прошли апробацию на многочисленных конференциях и симпозиумах международного и всероссийского уровня и полностью отражены в публикациях в ведущих российских и зарубежных изданиях. Общее число публикаций по теме диссертации насчитывает 99 наименований, при этом 55 статей опубликовано в изданиях, которые входят в перечень ВАК. Имеются две монографии и патент на изобретение.

Автореферат диссертации отражает ее содержание.

Результаты работы представляют значительную научную и практическую ценность и **могут быть использованы** в следующих научно-исследовательских организациях: Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова (г. Санкт-Петербург), Санкт-Петербургский институт точной механики и оптики (г. Санкт-Петербург), Институт радиотехники и электроники (ИРЭ) РАН (г. Москва), Институт лазерной физики СО РАН (г. Новосибирск), Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (г. Москва), Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН (г. Москва), Казанский (Приволжский) федеральный университет (г. Казань), Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва и др.

Тем не менее, имеется **ряд вопросов и замечаний к работе**:

1) Автор диссертационной работы не всегда придерживается в ней научного стиля изложения. Работа написана косноязычно и во многих местах изложение является сложным для его восприятия. Часто в работе используются слова, которые можно классифицировать как научный жаргон, например: «выполаживание кривых» (стр.

70), «стеклоподобное поведение теплопроводности» («матричный кристалл» (стр. 91, 123, 161), «снимаемых данных» (стр. 83), «циркулирующие в различных источниках» (стр. 152), «визуально скрадываемые отклонения» и др. В работе очись много некорректно сконструированных предложений, например, на стр. 160. «Отметим только, что величина теплопроводности твердого раствора $Y_{1.5}Er_{1.5}Al_5O_{12}$, исследованного в настоящей работе существенно выше, чем результаты [422].

2) В главах 3,4,5,6 (за исключением главы 7, в которой представлены результаты измерений кристаллов фторидов) автор приводит результаты исследований теплопроводности различных по химическому составу и структуре кристаллов и керамики. Непонятно, каким принципом руководствовался автор, при распределении изложения материала исследований по главам диссертационной работы.

3) Часто в работе используются некорректные подписи к рисункам: например, стр. 53 (Рис. 1.10). «Изготовление керамики горячим формованием кристалла (а) и горячим прессованием порошкообразной шихты (б): 1-цилиндрическая камера, 2-нагреватель, 3-поршень, 4-образец»; стр. 53 (Рис. 1.12) «Атомно-силовая микроскопия керамики CaF_2 »; стр. 105. Рис. 2.8 «Измерительная ячейка...», «Калориметр» и т.д.

4) Выражения и формулы, которые автор приводит в диссертационной работе, не пронумерованы.

5) Выражение $k = 4.7 + 2.0 \cdot 10^5 \cdot \frac{a - a_0}{a^3} \cdot \frac{\varepsilon}{\sqrt{M}}$, которое автор приводит в параграфе 9.1 главы 9, представляется непонятным. Из приведенной формулы видно, что величина $2.0 \cdot 10^5$ должна быть размерного коэффициента, однако смысл его автор работы не поясняет.

6) Представляется сомнительным вариант объяснения концентрационной зависимости теплопроводности твердого раствора $Gd_{3-x}Yb_xGa_5O_{12}$, так как автор работы, считая, что ионы Yb входят только в додекаэдрические позиции решетки аппелирует к тому, что эти данные предоставлены ему «изготовителями кристаллов», при этом не указывает какими конкретно методами подтверждается, что ионы Yb занимают в этом кристалле додекаэдрические позиции.

7) Из изложения материала параграфа 9.5. совершенно непонятно каков принцип положен в основу выбора полиномов и коэффициентов в них, используемых автором в выражении, описывающем концентрационную зависимость теплопроводности твердых растворов в параграфе 9.5., главы 9.

8) Непонятен смысл рис. 9.14 (стр. 395).

Несмотря на сделанные замечания, считаю, что весь комплекс научных исследований, представленный в диссертации, выполнен на хорошем научном уровне и представляет собой существенный вклад в исследование теплопроводности диэлектрических материалов.

Диссертация Попова Павла Аркадьевича является завершённой научной работой и соответствует требованиям, в т.ч. требованию п.7, «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

профессор кафедры общей физики

Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева

д.ф.-м.н., доцент

Рябочкина Полина Анатольевна

21.04.15

430005, г. Саранск,

ул. Большевикская, 68

ryabochkina@freemail.mrsu.ru

| |
|---|
| Личную подпись <i>Рябочкина П.А.</i> |
| заверяю: |
| Ученый секретарь учёного совета ФГБОУ ВПО "МГУ им. Н.П. Огарёва" |
| <i>Удоб. с.ч.</i> |
| <i>21 04 2015 г.</i> |