

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук,
Корсакова Александра Сергеевича на диссертационную работу
Кроля Игоря Михайловича на тему: «**Получение и функциональные свойства
стекловидных и стеклокристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$** »,
представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Актуальность

Диссертационная работа Кроля Игоря Михайловича посвящена получению стёкол и стеклокристаллических прозрачных материалов со свойствами необходимыми для применения их в качестве насыщающихся поглотителей лазеров, работающих в ближнем ИК диапазоне.

В настоящее время, в качестве таких материалов, рассматриваются преимущественно монокристаллы и керамика, легированные ионами переходных металлов, которые обладают рядом недостатков. У монокристаллов такими недостатками являются: дороговизна производства, ограничение максимального размера и формы, а также трудность введения и ограничение максимальной концентрации легирующих элементов. Получение керамики сопряжено, как правило, с потерей прозрачности. Стёкла и стеклокристаллические материалы, полученные по стекольной технологии, являются существенно более дешевыми в производстве и позволяют получать изделия высокого оптического качества. Выбор стеклообразующей системы $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ обусловлен возможностью получения легированных переходными металлами, прозрачных стёкол в широком диапазоне составов.

Общая характеристика диссертационной работы

Представленная диссертация состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 137 страниц, включая 77 рисунков, 20 таблиц, 15 формул и библиографию, содержащую 125 наименования.

Во введении обоснована актуальность проведенного исследования, определены цели и задачи работы, изложена научная и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе представлены теоретические и практические аспекты модуляции добротности ИК лазеров с применением насыщающихся поглотителей на основе прозрачных монокристаллов, стёкол и стеклокристаллических материалов, их функциональные характеристики и особенности получения. Рассмотрены особенности структуры и

спектральные свойства кристаллического $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$. Проанализированы особенности фазообразования, стеклообразования и физико-химические свойства стекол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, показана перспективность данной системы как матрицы для легирования кобальтом.

Во второй главе представлена информация об использованных в работе реактивах и материалах, приведено описание методик получения и исследования физико-химических, спектральных характеристик стекол, стеклокристаллических и кристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$.

Третья глава посвящена особенностям синтеза и свойствам кристаллического $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$ и стёкол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$. Показано образование твёрдых растворов со структурой виллемита $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$. Анализ спектров полученного кристаллического порошка показал вхождение кобальта в тетракоординированном состоянии в структуру виллемита. Были выявлены условия, позволяющие получать стёкла в диапазоне температур 1050 – 1450 °С по области стеклообразования в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$. Установлены характеристические температуры и их зависимость от состава.

В четвёртой главе описаны результаты исследований физико-химических свойств стёкол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$. При dilatометрических исследованиях установлены зависимости от состава dilatометрической температуры размягчения (T_d) и температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) ZBS стёкол. Показано, что T_d для всех исследованных образцов находится в диапазоне от 540 до 594 °С. Определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в диапазоне 200 – 500 °С показало, что его величина изменяется от $0,60 \cdot 10^{-6}$ до $3,06 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹ с преимущественным влиянием B_2O_3 .

В пятой главе исследованы спектральные характеристики ZBS стёкол, легированных кобальтом (0,02 моль %), в видимой и ближней ИК области. Установлено наличие сложной полосы поглощения в видимой области спектра, состоящей из пяти полос, относящихся к электронным переходам $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2T_1(^2G)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2T_2(^2G)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2A_1(^2G)$ и $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2E(^2G)$. Показано, что интенсивность данных полос поглощения существенно зависит от состава матрицы. Широкая полоса поглощения в ближней ИК области относится к электронному переходу $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$.

При одинаковой концентрации (0,02 моль %) кобальта в зависимости от состава ZBS стёкол изменяется интенсивность и положение полос поглощения в видимой и ИК областях. Это можно объяснить влиянием матрицы стекла на координационное окружение кобальта: возрастание интенсивности полос поглощения свидетельствует об увеличении доли $^{IV}Co^{2+}$ в стекле. Площадь данных полос поглощения принимает наибольшие значения для составов

ZBS стёкол, расположенных в области с концентрацией ZnO более 60 масс. %. Области составов стёкол с наиболее интенсивными полосами поглощения соответствуют полям кристаллизации фаз $Zn_3B_2O_6$ и Zn_2SiO_4 по диаграмме состояния. Это указывает на увеличение доли $^{IV}Co^{2+}$, что может быть объяснено кристаллизацией Zn_2SiO_4 , в структуру которого ионы кобальта входят в тетраэдрически координированном состоянии. При дальнейшем увеличении времени выдержки при 615 °C (450 – 840 мин.) наблюдается относительное уменьшение площади полос поглощения, что связано с потерей прозрачности стекла.

Шестая глава посвящена исследованию кристаллизационной способности в области стеклообразования системы $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ и влиянию температурно-временных условий термообработки на спектральные свойства состава ZBS 65-15-20, легированного CoO (0,02 моль %). Образцы ZBS стекла были термообработаны при 650 °C и времени выдержки 2 часа. По данным РФА определено фазовое состояние материала и кристаллизующиеся фазы. Установлено, что основной фазой для составов ZBS 70-10-20 и ZBS 70-20-10 является Zn_2SiO_4 . С целью изучения влияния условий кристаллизации на оптические свойства стекла выбран состав ZBS 65-15-20 (0,02 моль % CoO), расположенный между ZBS 70-10-20 с высокой склонностью к кристаллизации и ZBS 60-20-20, на основе которого были получены устойчивые стёкла. Исследование его кристаллизации проводили при термообработке 560 – 640 °C в течение 8 часов. Формирование кристаллической фазы в стекле установлено после термообработки при 620 и 640 °C в течение 8 часов, основной кристаллизующейся фазой является Zn_2SiO_4 .

Научная новизна

Впервые получены стёкла в области кристаллизации Zn_2SiO_4 в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, легированные кобальтом, находящимся преимущественно в тетраэдрической координации.

Показана взаимосвязь состава, областей кристаллизации и спектральных характеристик (положение и интенсивность полос поглощения $^{IV}Co^{2+}$) легированных кобальтом ZBS стёкол.

Установлено влияние состава, областей кристаллизации на параметры кристаллического поля, рассчитанные на основании положения полос поглощения $^{IV}Co^{2+}$: $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$ и $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$, в ZBS стёклах: с приближением к полям кристаллизации Zn_2SiO_4 и ZnO параметр $10Dq$ возрастает от 3295 до 3349 cm^{-1} ; параметр Рака (B) уменьшается от 941 до 963 cm^{-1} ; ширина оптической запрещённой зоны уменьшается от 3,56 до 3,86 эВ (метод Тауца).

Уточнены границы области стеклообразования в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$ и определены основные кристаллизующиеся фазы: Zn_2SiO_4 , ZnO , $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ и $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$.

Установлено, что площадь полосы поглощения в ИК области (1,3 – 1,7 мкм) перехода ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ IVCo^{2+} в поле кристаллизации Zn_2SiO_4 в 7 раз больше, чем в области $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ при равной концентрации Co^{2+} .

Определена зависимость спектральных характеристик от условий термообработки стекла состава ZBS 65-15-20 (CoO 0,02 моль %) для получения прозрачных стеклокристаллических материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Впервые получены легированные Co^{2+} ZBS стёкла с высоким содержанием оксида цинка (40-70) ZnO -(10-60) B_2O_3 -(0-20) SiO_2 (масс. %). Определены составы, технологически позволяющие проводить варку стекла при температурах от 1050 до 1450 °С.

Получены данные справочного характера зависимостей характеристических температур (T_g , T_c , T_d), ТКЛР, плотности, микротвёрдости и спектральных характеристик от состава ZBS стёкол, легированных кобальтом.

Показана возможность получения ZBS:Co стёкол, обладающих интенсивными полосами поглощения в ИК области (1,3 – 1,7 мкм), сопоставимыми с применяемыми в качестве пассивных модуляторов добротности материалами.

Результаты настоящей работы использованы при разработке новых материалов для создания многотигельной установки по выращиванию кристаллов методом VGF по проекту «Листопад».

Достоверность и апробация результатов. Использование автором современных методов исследований и грамотной интерпретацией полученных результатов не оставляет сомнений в их достоверности. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается значительным объемом научно-технической литературы, представленным и критически оцененным автором, высоким теоретическим, экспериментальным и аналитическим уровнем на котором были проведены исследования при выполнении поставленных задач при достижении цели работы.

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК, 2 из которых в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и 6 тезисов докладов.

В процессе рассмотрения диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. В обзоре литературы приведены литературные источники по многим материалам для пассивных модуляторов добротности, но следовало провести и патентный поиск для установления заявленной новизны.
2. Микротвердость по Виккерсу исследовалась при нагрузках 100, 150 и 200 г. Какая конкретно величина нагрузки использовалась для получения данных в табл. 11 и 13?
3. Получен кристаллический порошок $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$, почему не получены легированные кобальтом бораты цинка, которые так же являются кристаллизующимися фазами в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$?
4. Выбор стеклообразующей системы $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ был обоснован тем, что B_2O_3 так же как и SiO_2 является стеклообразователем. Но почему не рассматривались варианты других стеклообразующих систем или хотя бы $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ с добавками щелочных металлов?
5. Содержание Al_2O_3 в полученных стёклах, при условии использования корундовых тиглей, должно было рассматриваться подробнее.
6. Указано, что «Получены данные справочного характера зависимостей характеристических температур (T_g , T_c , T_d), ТКЛР, плотности, микротвердости и спектральных характеристик от состава ZBS стёкол, легированных кобальтом» Внесены ли эти данные в справочники либо стандарты?
7. Исследовались ли теплофизические свойства изучаемых материалов и дисперсия показателя преломления?

Сделанные замечания являются частными и не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертация Кроля И.М. на тему: «Получение и функциональные свойства стекловидных и стеклокристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$ » является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по разработке легированных кобальтом цинк боросиликатных стекол с полосой поглощения в ИК диапазоне. Полученные результаты имеют значение для развития отрасли знаний по исследованию кобальтсодержащих прозрачных материалов для фотоники.

Результаты работы являются оригинальными, достоверными, имеют научную и практическую значимость; научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационного исследования отражены в публикациях и апробированы на профильных конференциях.

Диссертационная работа Кроля Игоря Михайловича на тему «Получение и функциональные свойства стекловидных и стеклокристаллических материалов в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$ » полностью соответствует требованиям п.п. 9-14. «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в актуальной редакции), представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, а её автор Кроль Игорь Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

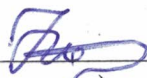
Доктор технических наук

(специальность 01.04.05 – «Оптика»)

ФГАОУ ВО «УрФУ

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,

профессор кафедры технологии стекла


Александр Сергеевич Корсаков
(подпись)

«22» января 2024 г.


Телефон: +7 (343) 375-47-13

Адрес: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

E-mail, a.s.korsakov@urfu.ru

Институт новых материалов и технологий, УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.


Александр Сергеевич Корсаков
(подпись)

Подпись доктора технических наук
официального оппонента Корсакова А.С. заверяю:

УЧЕНЫМ СЕКЦИОН
УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

