ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.078.04

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 14 февраля 2024 г. № 1-2024

О присуждении КРОЛЮ ИГОРЮ МИХАЙЛОВИЧУ, гражданство РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Получение и функциональные свойства стекловидных и стеклокристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$», по специальности 2.6.14 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» принята к защите 30 ноября 2023 года, протокол № 14-2023, диссертационным советом 24.1.078.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119334, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, созданным приказом Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012 г.

Соискатель, Кроль Игорь Михайлович, 1992 года рождения, в 2018 г. окончил ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по специальности 04.04.01 Химия. Диплом Магистра серия 107718 № 0954203 регистрационный номер 402, от 29. июня 2018 года. Кроль И.М. работает в РХТУ им. Д.И. Менделеева младшим научным сотрудником лаборатории технологии веществ электронной чистоты, ассистентом кафедры общей технологии силикатов, ведущим инженером кафедры химии и технологии кристаллов.

Диссертация Кроля И.М. выполнена на кафедре общей технологии силикатов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель – к.т.н., доцент, **Баринова Ольга Павловна**, доцент кафедры общей технологии силикатов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Официальные оппоненты:

1) **Корсаков Александр Сергеевич**, д.т.н., доцент, профессор кафедры технологии стекла ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»;

2) **Моисеева Людмила Викторовна**, к.т.н., научный сотрудник Научного центра лазерных материалов и технологий ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН».

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Акционерное общество «Научно-исследовательский институт технического стекла им. В.Ф. Солинова», в своем положительном заключении, составленном д.т.н. Маширом Ю.И. генеральным конструктором, заместителем генерального директора по науке АО «НИТС им. В.Ф. Солинова» и утвержденном генеральным директором: Калининым В.А. отмечают, что степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается высоким теоритическим, экспериментальным и аналитическим уровнем исследований при выполнении поставленных задач и цели работы. Значимость для науки и производства, полученных автором диссертации результатов, как отмечает ведущая организация, заключается в разработке составов и технологии цинк боросиликатных стекол (ZBS) стекол, легированных Co^{2+}, в получении данных справочного характера зависимостей характеристических температур, ТКЛР, плотности, микротвердости и спектральных характеристик для этих материалов; расширении линейки материалов, применяющихся в качестве насыщающихся поглотителей для импульсных наносекундных ИК лазеров с пассивной модуляцией добротности в диапазоне 1,3 – 1,7 мкм, что

предоставляет конструкторам лазерного оборудования более широкий выбор при разработке лазеров для конкретных целей.

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 завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, в которой содержится решение научной задачи по разработке технологичных цинк боросиликатных стекол с высоким содержанием оксида цинка, легированных кобальтом, обладающих полосой поглощения в ИК области, перспективных для создания пассивных оптозатворов ИК лазеров. Работа обладает научной новизной, теоритической и практической ценностью. Полученные научные результаты, выводы и рекомендации имеют значение для развития отрасли знаний в области химической технологии стекла и получения материалов для фотоники. Диссертационная работа полностью соответствует паспорту специальности 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, и п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в актуальной редакции), а ее автор Кроль И.М. заслуживает присуждения искомой степени. Отзыв обсужден и одобрен на заседании научно-технического совета АО «НИТС им. В.Ф.Солинова», протокол №186 от 11 января 2024 г.

В процессе рассмотрения диссертационной работы у Ведущей организации АО «НИТС им. В.Ф. Солинова» возникли следующие вопросы и замечания:

1. В диссертационной работе получены новые стёкла и стеклокристаллические материалы, но данные результаты, к сожалению, не оформлены в виде патента или заявки на патент.

2. Получены данные о поглощении разработанного стеклокристаллического материала в рабочем диапазоне (1,3 – 1,7 мкм), но

сравнительных данных по физико-химическим параметрам с применяемыми в данном качестве другими материалами приведено недостаточно.

3. Проводились ли попытки получения керамики на основе Zn_2SiO_4 легированного кобальтом по керамической технологии?

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

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что они обладают высоким уровнем компетенции в области технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, наличием публикаций в рецензируемых научных журналах и достижений в области разработки и применения функциональных стёкол, стеклокристаллических материалов и монокристаллов, в том числе легированных ионами переходных металлов, для фотоники. Высокая научная квалификация и авторитет официальных оппонентов и ведущей организации позволяет им объективно оценить научную и практическую значимость представленной диссертационной работы.

По материалам диссертационного исследования Кроля И.М. опубликованы 3 научные статьи в рецензированных научных изданиях, рекомендованных ВАК, в тезисах 6 докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Krol, I. Zinc borosilicate glasses doped with Co^{2+} ions: Synthesis and optical properties / Krol, I., Avetisov, R., Zykova, M., Kazmina, K., Barinova, O. // Optical Materials. 2022. – Vol. 132. – P. 112768. DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112768

Соискателем изучены составы стёкол в системе ZnO-B_2O_3-SiO_2 легированные различными концентрациями кобальта, установлена взаимосвязь состава данных стёкол и их спектральных характеристик. Показано изменение параметров поля лигандов кобальта и цинка в зависимости от состава стёкол.

2. Кроль И.М. Цинкборатные стекла, легированные кобальтом: получение и спектральные свойства / Кроль И.М., Сергун И.Г., Зыкова М.П., Клименко Н.Н., Кучук Ж.С., Баринова О.П. // Стекло и керамика – 2022 – Т. 95. – №. 9. – С. 3-12. (Переводная версия: Krol I. M. Cobalt-Doped Zinc-Borate Glasses: Preparation and Spectral Properties / Krol I. M., Sergun I. G., Zykova M. P., Klimenko N. N., Kuchuk Zh. S., Barinova O. P. // Glass and Ceramics. 2023. Vol. 79. – P. 351-357. DOI: 10.1007/s10717-023-00512-w.)

Соискателем изучены составы стёкол в системе ZnO-B_2O_3 легированные кобальтом, установлена взаимосвязь состава данных стёкол и их спектральных характеристик. Показано влияние областей кристаллизации по диаграмме состояния ZnO-B_2O_3 на спектральные свойства стёкол.

3. Кроль, И. М. Влияние ионов переходных металлов на оптические свойства цинк боросиликатных стёкол эвтектического состава / Кроль, И. М., Баринова, О. П., Зыкова, М. П., Кирсанова, С. В. // Техника и технология силикатов – 2022. – Т. 29. – №. 2. – С. 119-126.

Соискателем исследованы особенности спектральных характеристик стёкол эвтектического состава в системе ZnO-B_2O_3-SiO_2 при различных концентрациях ионов переходных металлов.

На автореферат диссертации Кроля И.М. поступило **6 отзывов**. Все отзывы положительные, часть отзывов содержит рекомендации и замечания:

1. **Отзыв** старшего научного сотрудника лаборатории 2.3 – плазмы ФГБУН Объединённого института высоких температур РАН (ОИВТ РАН), д. ф-м.н. Щавёлкиной М. Б. содержит следующие замечания:

– В пятой главе представлены результаты оценки кристаллического поля лигандов. Сопоставление полученных значений (пунктирная линия) напряжённости кристаллического поля (10Dq/B) и диаграммы Танабе-Сугано (Рисунок 12) показано совпадение положений полос поглощения электронных переходов в спектрах исследуемых стёкол. Это указывает на достоверность рассчитанных параметров кристаллического поля. Каким образом рассчитаны параметры кристаллического поля? Какой был применён метод?

– В результате исследований автор получил интенсивность поглощения разработанных составов стекла, расположенных в области кристаллизации Zn_2SiO_4, сопоставимой с применяемыми в настоящее время материалами ПМД (пассивные модуляторы добротности). Какое преимущество полученных материалов перед применяемыми?

2. **Отзыв** ведущего инженера-технолога НПК-74 АО «Лыткаринский завод оптического стекла», к.т.н., Гулюкина М.Н. содержит следующие замечания:

– Почему для кристаллизации выбран только один состав. Интерес представляют и другие фазы в системе ZnO-B_2O_3-SiO_2.

– Почему в состав не добавляли инициаторы кристаллизации, например, TiO_2?

3. **Отзыв** старшего научного сотрудника лаборатории люминесцентных материалов отдела неорганических технологий Курчатовского комплекса химических исследований (ИРЕА), к.х.н. Акимовой О.В. содержит следующие замечания:

– Введение кобальта в состав стёкол возможно в виде оксида CoO, хлорида, карбоната или других солей. В зависимости от вида исходного сырья могут так же меняться и условия варки. Из текста автореферата неясно, в каком виде вводилась легирующая добавка и были ли рассмотрены различные виды сырьевых материалов?

– Автор обосновал выбор составов стекла близких к Zn_2SiO_4, т.к. кобальт входит в структуру данного кристаллического соединения в требуемом координационном состоянии. Таким образом, велика вероятность того, что в стёклах данной области составов кобальт также будет присутствовать преимущественно в тетраэдрической координации. При этом из текста автореферата непонятна целесообразность введения B_2O_3 в качестве третьего компонента.

4. **Отзыв** руководителя Отделения оптических материалов ООО НТО «ИРЭ-Плюс», к.х.н. Садовского А.П. содержит следующие замечания:

– Работа посвящена кобальтсодержащим стёклам и стеклокристаллическим материалам, но исследование спектральных характеристик можно было проводить для нелегированных стёкол.

– Какими ещё ионами можно легировать данные стёкла, есть ли в литературе такая информация?

5. Отзыв из Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) от заведующего кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, д.т.н. профессора Пантелеева И.Б. и д.х.н., специалиста в области химии твёрдого тела, Колобковой Е.В. с вопросами и замечаниями:

– На сегодняшний день опубликовано большое число работ об использовании стеклокерамик на основе алюмосиликатных стёкол для насыщающихся поглотителей. (например, Saturable absorber: transparent glass-ceramics based on a mixture of Co:β-Zn_2SiO_4 and Co:ZnO nanocrystals» P. Loiko, O. Dymshits http://dx.doi. org/10.1364/AO.55.005505). В них рабочим элементом выступают те же нанокристаллы, что и в диссертационной работе. Какие преимущества дает использование боросиликатных стёкол?

– При разработке элементов лазерных схем важнейшими параметрами являются потери, т.е. оптической качество. При создании прозрачных стеклокерамик эти свойства определяются размерами и концентрацией нанокристаллов. В автореферате нет оценки размеров НК в зависимости от условий кристаллизации (термообработки) и не представлен оптимизированный технологический процесс получения оптических стеклокерамик.

– Если основным критерием качества стекла как материала для пассивной модуляции добротности является коэффициент поглощения чем больше, тем активнее насыщение, то почему нельзя просто увеличить концентрацию четырёх координированного кобальта в стёклах. Из приведённых данных (рис. 22) не очевидно, что стеклокерамика имеет

лучшие перспективы для использования в качестве насыщающегося поглотителя, чем стекло.

6. **Отзыв** от к.х.н., Сычёвой Г.А. в.н.с. лаборатории строения и свойств стекла Института химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова.

– Стр. 9, логично было указать, из каких исходных реактивов готовилась шихта для синтеза стёкол и указать их марку. Представить таблицу составов исследуемых стёкол и указать по синтезу или анализу приведено содержание оксидов.

– Стр. 9, на рис. 1 не указан масштаб.

– На рис. 4-6, 8, 10, 11, 12в и 13не нанесены составы стёкол. В таком оформлении трудно определить конкретные значения иллюстрируемых свойств

– Почему автор использует разные названия рисунков 7 и 9? В первом случае «Спектры поглощения», а во втором «Полоса поглощения»? И на этих же рисунках разные обозначения составов 70-30, 60-40 и 40-60.

В дискуссии по диссертационной работе приняли участие: д.ф.-м.н. Белоусов В.В. (ИМЕТ РАН); академик РАН, д.х.н. Бузник В.М.(ВИАМ); д.т.н. Красный Б.Л. (БАКОР); д.х.н. Беляков А.В. (РХТУ им. Д.И. Менделеева); д.х.н. Казин П.Е. (МГУ им. Ломоносова); д.т.н. Кольчугина Н.Б. (ИМЕТ РАН); Падалко А.Г. (ИМЕТ РАН); чл.-корр. РАН, д.т.н. Комлев В.С. (ИМЕТ РАН).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- Уточнена область стеклообразования в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ (ZBS) для получения легированных кобальтом ZBS стекол;
- Исследовано влияние состава на термические и физико-химические свойства стекол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$;
- Показано влияние состава на спектральные характеристики (в видимой и ИК области) и координационное состояние ионов кобальта в ZBS стеклах для получения интенсивного поглощения в ближней ИК области;

- Получены легированные ZBS стёкла, близкие по составу к Zn_2SiO_4, содержащие, преимущественно, тетраэдрически координированные ионы кобальта;
- Изучено влияние температурно-временных условий кристаллизации на спектральные свойства (в видимой и ИК области) материалов на основе цинк боросиликатного стекла, легированного кобальтом;
- Получены прозрачные материалы в системе $ZnO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2{:}Co^{2+}$, сравнимые по интенсивности полос поглощения с применяемыми материалами для насыщающихся поглотителей.

Теоретическая значимость диссертационного исследования обоснована тем, что:

- **Впервые получены** стёкла в области кристаллизации Zn_2SiO_4 в системе $ZnO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$, 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;
- **Установлено**, что площадь полосы поглощения в ИК области (1,3 – 1,7 мкм) перехода $^4A_2(^4F)\rightarrow{}^4T_1(^4F)$ $^{IV}Co^{2+}$ в поле кристаллизации Zn_2SiO_4 в 7 раз больше, чем в области $Zn_4B_6O_{13}$ при равной концентрации Co^{2+}.
- **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.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **разработаны** составы в области (40-70)ZnO-(10-60)B_2O_3-(0-20)SiO_2 (масс. %) и технология получения легированных Co^{2+} ZBS стёкол при температуре варки от 1050 до 1450°C;
- **определены подходы** к получению ZBS:Co стёкол и стеклокристаллических материалов, содержащих преимущественно тетраэдрически координированные ионы Co^{2+};
- **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.

Оценка достоверности результатов исследований выявила:

Достоверность, оригинальность и научная новизна результатов работы подтверждены применением комплекса современных методов исследования, большим объемом полученных экспериментальных данных, воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов с литературными данными, публикациями в рецензируемых научных изданиях и участием на конференциях всероссийского и международного уровня.

Личный вклад автора:

заключается в сборе и анализе литературных данных, постановке задач исследований, планировании, проведении, обработке и анализе экспериментальных данных. Лично или при непосредственном участии автора были подготовлены материалы статей и конференций, проведены исследования свойств полученных материалов методами РФА, ИК спектроскопии, а также спектроскопии в УФ и видимой области. В соавторстве выполнены анализы полученных материалов методами дифференциальной сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии.

Диссертационный совет констатирует, что диссертация Кроля И.М. является законченной научно-квалификационной работой, направленной на решение важной научно-технической и практической задачи по разработке

технологичных легированных кобальтом боросиликатных стекол с высоким содержанием оксида цинка в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$, обладающих интенсивными полосами поглощения в ИК области. По своему содержанию диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

На заседании 11.02.2024 г. диссертационный совет 24.1.078.04 пришел к выводу о том, что диссертация Кроля И.М. по своей актуальности и практической значимости соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Кроль Игорь Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 7 докторов наук по научной специальности 2.6.14 и технической отрасли наук, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 15, против присуждения ученой степени – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Зам. председателя
диссертационного совета 24.1.078.04,
чл.-корр. РАН, д.т.н. В.С. Комлев

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.078.04,
к.г.-м.н. С.Н. Ивичева
14.02.2024 г.