

УТВЕРЖДАЮ

Временный генеральный директор

АО «НИТС им. В.Ф. Солинова»

Калинин Владимир Александрович

Подпись

Дата

19.01.24

Печать



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт технического стекла им. В.Ф. Солинова», АО «НИТС им. В.Ф. Солинова»

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

Актуальность Область применения лазерного оборудования огромна. В ней используются лазеры мощностью от нескольких ватт до нескольких сотен ватт, использующих в качестве поглотителей преимущественно монокристаллы и керамику, легированные ионами переходных металлов. Для средних и мощных лазеров применение монокристаллов оправдано несмотря на: дороговизну производства, ограничение максимального размера и формы, а также трудностей введения и ограничение максимальной концентрации легирующих элементов. Получение керамики сопряжено, как правило, с потерей прозрачности. Для маломощных бытовых лазерных приборов наиболее целесообразно было бы применение более технологичных насыщающихся поглотителей лазеров, работающих в ближнем ИК диапазоне. 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 и выделение при термообработке стекол стеклокристаллических материалов близких по составу к Zn_2SiO_4 . Исходя из этого тема диссертационной работы «Получение и функциональные свойства стекловидных и стеклокристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$ » является актуальной.

Цель работы – получение легированных кобальтом стекол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, и стеклокристаллических материалов близких по составу к Zn_2SiO_4 , исследование их функциональных свойств и спектральных характеристик для применения в качестве насыщающихся поглотителей инфракрасных лазеров, работающих в области 1,3 – 1,7 мкм.

В работе решались следующие задачи:

- синтез стёкол и уточнение области стеклообразования в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для получения легированных кобальтом ZBS стекол;

- исследование влияния состава на термические и физико-химические свойства стекол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$;

- изучение влияния состава на спектральные характеристики (в видимой и ИК области) и координационное состояние ионов кобальта в цинк боросиликатных стеклах; выбор состава стекла по совокупности свойств для получения интенсивного поглощения в ближней ИК области;

- получение легированных ZBS стёкол, близких по составу к Zn_2SiO_4 , содержащих преимущественно тетраэдрически координированные ионы кобальта;

- изучение влияния температурно-временных условий кристаллизации на спектральные свойства (в видимой и ИК области) материалов на основе цинк боросиликатного стекла, легированного кобальтом;

- получение прозрачных материалов в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$, сравнимыми по интенсивности полос поглощения с применяемыми материалами для насыщающихся поглотителей.

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 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Co}^{2+}$. Проанализированы особенности фазообразования, стеклообразования и физико-химические свойства стекол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, 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 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$.

Третья глава посвящена особенностям синтеза и свойствам кристаллического $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Co}^{2+}$ и стёкол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$. Установлены характеристические температуры и их зависимость от состава.

В четвёртой главе описаны результаты исследований физико-химических свойств стёкол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

В пятой главе исследованы спектральные характеристики ZBS стёкол, легированных кобальтом (0,02 моль %), в видимой и ближней ИК области.

Шестая глава посвящена исследованию кристаллизационной способности в области стеклообразования системы $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и влиянию температурно-временных условий термообработки на спектральные свойства состава ZBS 65-15-20, легированного CoO (0,02 моль %).

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций заключается:

1. В получении и исследовании стёкол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, легированных кобальтом, находящемся преимущественно в тетраэдрической координации и выделяющейся в процессе термообработки кристаллической фазы Zn_2SiO_4 при сохранении прозрачности.
2. В установлении взаимосвязи состава, областей кристаллизации и спектральных характеристик (положение и интенсивность полос поглощения $^{IV}\text{Co}^{2+}$) легированных кобальтом ZBS стёкол.
3. В установлении влияния состава, областей кристаллизации на параметры кристаллического поля, рассчитанные на основании положения полос поглощения $^{IV}\text{Co}^{2+}$: $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$ и $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$, в ZBS стёклах: с приближением к полям кристаллизации Zn_2SiO_4 и ZnO параметр $10Dq$ возрастает от 3295 до 3349 см^{-1} ; параметр Рака (B) уменьшается от 941 до 963 см^{-1} ; ширина оптической запрещённой зоны уменьшается от 3,56 до 3,86 эВ (метод Тауца).
4. В уточнении границы области стеклообразования в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$ и определении основных кристаллизующиеся фаз: Zn_2SiO_4 , ZnO , $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ и $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$.
5. В установлении размеров площадей полос поглощения в ИК области (1,3 – 1,7 мкм) перехода $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$ $^{IV}\text{Co}^{2+}$ и их соотношения в полях кристаллизации Zn_2SiO_4 и $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ при равной концентрации Co^{2+} .
6. В определении зависимости спектральных характеристик от условий термообработки стекла состава ZBS 65-15-20 (CoO 0,02 моль %) для получения прозрачных стеклокристаллических материалов.

Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов заключается:

1. В разработке составов в области (40-70) ZnO -(10-60) B_2O_3 -(0-20) SiO_2 (масс. %) и технологии ZBS стёкол, легированных Co^{2+} при температуре варки от 1050 до 1450 °С.
2. В получении данных справочного характера зависимостей характеристических температур (T_g , T_c , T_d), ТКЛР, плотности, микротвёрдости и спектральных характеристик от состава ZBS стёкол, легированных кобальтом.
3. В определении возможности и разработке технологических параметров

получения ZBS:Co стёкол и стеклокристаллических материалов, содержащих ионы кобальта в преимущественно тетраэдрической координации, обладающих интенсивными полосами поглощения в ИК области (1,3 – 1,7 мкм), сопоставимыми с применяемыми в качестве пассивных модуляторов добротности материалами.

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.

Конкретные рекомендации, имеющие прикладной характер по использованию результатов и выводов диссертации заключаются: В расширении диапазона возможных составов технологичных 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.

Кроме этого разработанные составы цинк боросиликатного стекла, имеющие температуру варки от 1050 до 1450 °С, могут быть использованы как эффективная матрица для легирования другими ионами переходных и редкоземельных металлов для создания люминесцентных материалов и насыщающихся поглотителей в других спектральных диапазонах.

Достоверность и апробация результатов. Использование автором современных методов исследований и грамотной интерпретацией полученных результатов не оставляет сомнений в их достоверности.

Соответствие диссертации паспорту специальности. По специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов диссертация полностью соответствует паспорту данной научной специальности в п.п. 1 и 2.

Замечания

В процессе рассмотрения диссертационной работы 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?

4. В работе имеют место незначительные опечатки и неточности формулировок.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной

работы Кроля Игоря Михайловича.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация **Кроля Игоря Михайловича** 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, 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, теоретической 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. Текст диссертации и автореферата изложен в логической последовательности грамотным техническим языком. Диссертационная работа полностью соответствует паспорту специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и соответствует критериям п.п. 9-14. «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции Правительства Российской Федерации), предъявляемым к работам, представленным на соискание ученой степени кандидата 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.

Отзыв на диссертацию и автореферат рассмотрен и одобрен на заседании научно-технического совета АО «НИТС им. В.Ф. Солинова», протокол № 186 от 11.января 2024 г.

Доктор технических наук,
(05.17.11 – Технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов)
генеральный конструктор,
заместитель генерального директора
по науке АО «НИТС им. В.Ф. Солинова»

Сведения о ведущей организации:

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт технического стекла им. В.Ф. Солинова», АО «НИТС им. В.Ф. Солинова»

Адрес: 117218, г. Москва, ул. Кржижановского, д. 29, корп. 5

Телефон: +7(499) 125-39-21 E-mail: info@intgs.ru



Машир Юрий Иванович

Лориса
Караваева
Заведующий
ВИАО
ИИТСТ
Солинова
В.А. Келлини