

ОТЗЫВ

официального оппонента кандидата химических наук
Моисеевой Людмилы Викторовны 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

Легированные тетраэдрически координированными ионами Co^{2+} прозрачные материалы характеризуются интенсивными полосами поглощения в ближней ИК области и представляют интерес в качестве эффективных насыщающихся поглотителей. Помимо этого диапазон их работы 1,3 – 1,7 мкм безопасен для глаз и находится в окне прозрачности атмосферы, поэтому широко используются для ИК лазеров, применяемых в лазерной хирургии, в системах целеуказания экологического и природного контроля, локации летательных аппаратов и машинного зрения.

Стекла и стеклокристаллические материалы являются перспективной альтернативой монокристаллам, где применение не связано с большой лучевой нагрузкой на материал. В настоящее время в качестве насыщающихся поглотителей активно используют монокристаллы $MgAl_2O_4:Co^{2+}$, $YAG:Cr^{4+}$, $YAG:V^{3+}$. Стёкла в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ исследовались многими исследователями, но целиком область стеклообразования для небольших масс шихты рассматривается впервые. Кроме того, ZBS стёкла характеризуются прозрачностью в широком диапазоне длин волн, что представляет интерес для оптических материалов, в том числе для легирования ионами переходных металлов.

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 наименований.

Целью данного исследования являлось получение легированных кобальтом стекол и стеклокристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, 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.

Были успешно выполнены следующие поставленные в работе **задачи**:

- синтез стёкол и уточнение области стеклообразования в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ для получения легированных кобальтом ZBS стекол;
- исследование влияния состава на термические и физико-химические свойства стекол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$;
- 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 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$, сравнимых по интенсивности полос поглощения с применяемыми материалами для насыщающихся поглотителей.

Введение

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

Первая глава

Проанализированы особенности 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 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Co}^{2+}$.

Рассмотрены 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.

Вторая глава

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

Особенности синтеза и свойства кристаллического $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Co}^{2+}$ и стёкол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$. Показано образование твёрдых растворов со структурой виллемита $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Co}^{2+}$. 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 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$. Установлены характеристические температуры и их зависимость от состава.

Четвёртая глава

Результаты исследований физико-химических свойств стёкол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. При дилатометрических исследованиях установлены зависимости от состава дилатометрической 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 $3,06 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ с преимущественным влиянием B_2O_3 .

Пятая глава

Спектральные характеристики ZBS стёкол, легированных кобальтом (0,02 мол.%), в видимой и ближней ИК области. Установлено наличие сложной полосы поглощения в видимой области спектра, состоящей из пяти полос, относящихся к электронным переходам $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$, $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_1(^2\text{G})$, $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_2(^2\text{G})$, $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{A}_1(^2\text{G})$ и $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{E}(^2\text{G})$. Показано, что интенсивность данных полос поглощения существенно зависит от состава матрицы. Широкая полоса поглощения в ближней ИК области относится к электронному переходу $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$.

При одинаковой концентрации (0,02 мол.%) 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 $^{\text{IV}}\text{Co}^{2+}$ 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.

Шестая глава

Исследована кристаллизационная способность стекол в области стеклообразования системы $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ и влияние температурно-временных условий термообработки на спектральные свойства стекол, легированных CoO (0,02 мол.%). 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 мол.% 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 °С в течение 8 часов. Формирование кристаллической фазы в стекле установлено после термообработки при 620 и 640 °С в течение 8 часов, основной кристаллизующейся фазой является Zn_2SiO_4 . Установлено, что при термообработке 615 °С в течение 150 – 300 минут интенсивность полосы поглощения 1,3 – 1,7 мкм, которая относится к электронному переходу $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$, возрастает, а после длительной термообработки (450 – 840 мин.) наблюдается относительное уменьшение площади полосы поглощения, что связано с потерей прозрачности стекла.

Научная новизна состоит в том, что 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 $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$ и определены основные кристаллизующиеся фазы: Zn_2SiO_4 , ZnO , $Zn_4B_6O_{13}$ и $Zn_3B_2O_6$. 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+} . Определена зависимость спектральных характеристик от условий термообработки стекла состава ZBS 65-15-20 (CoO 0,02 мол.%) 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 по интенсивности с полосами поглощения материалов, применяемых в качестве пассивных модуляторов добротности.

Достоверность и апробация результатов

Использование автором современных методов исследований и грамотная

интерпретация полученных результатов не оставляют сомнений в их достоверности. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается значительным объемом научно-технической литературы, представленной и критически оцененной 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.

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.

В процессе рассмотрения диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. Термин «стекловидный материал» можно было везде заменить термином «стекло».
2. В работе приведен критерий устойчивости стекла ($T_c - T_g$), тогда как обычно за устойчивость стекла принимают ($T_x - T_g$).
3. Присутствует неточность формулировок. За напряжённость кристаллического поля принимают то $10Dq/B$, то Dq/B , то просто $10Dq$.
4. На рис.67 в надписи указана фаза $Zn_4V_6O_{13}$, а на самой рентгенограмме данная фаза отсутствует.

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

Заключение

Диссертационная работа Кроля И.М. на тему: «Получение и функциональные свойства стекловидных и стеклокристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$ » является самостоятельно выполненной, оригинальной и завершённой научно-квалификационной работой. В работе содержится решение научной задачи получения новых прозрачных стекловидных и стеклокристаллических материалов, легированных кобальтом, обладающих интенсивными полосами поглощения в ближней ИК области. Результаты исследования имеют значение для развития отрасли знаний по изучению кобальтсодержащих стёкол и стеклокристаллических материалов для фотоники. Данная работа содержит результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Учитывая актуальность, новизну и научно-технический уровень выполненных исследований, а также практическую значимость, диссертационная работа Кроля Игоря Михайловича «Получение и функциональные свойства стекловидных и стеклокристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$ », представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов 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), а её автор Кроль Игорь Михайлович заслуживает присуждения искомой степени.

Официальный оппонент

кандидат химических наук,

(специальность 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»)

Научный центр лазерных материалов и технологий ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН», научный сотрудник.



Людмила Викторовна Моисеева
(подпись)

« 23 » 01 2024 г.

Адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

Телефон: +7(499)503-87-77

E-mail: lmois@lst.gpi.ru

Научный центр лазерных материалов и технологий ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН»

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




Людмила Викторовна Моисеева
(подпись)

Подпись кандидата химических наук
официального оппонента Моисеевой Л.В. заверяю.

ВРИО Ученого Секретаря




23.01.2024
Инушков А.В.