

Отзыв

ведущей организации – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

на диссертацию Алексеева Романа Олеговича

на тему: «Высокопреломляющие стекла с высоким содержанием оксида лантана»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертационная работа Алексеева Р.О. посвящена исследованию свойств и структурных особенностей высокопреломляющих стекол с высоким содержанием оксида лантана, а также разработке многокомпонентных стекол оптического качества и технологии их получения с целью расширения номенклатуры технологичных оптических стекол с высоким показателем преломления и подтверждение их применимости в качестве материалов оптического приборостроения. Работа представлена в традиционной форме и содержит введение, литературный обзор, методическую часть, результаты исследований и их анализ, заключение и список литературы, изложена на 154 страницах машинописного текста, включая 12 таблиц, 76 рисунков и 152 библиографических источника.

Актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью комплексного решения задач в области оптического приборостроения и разработке новых материалов, в частности, стекол, используемых в качестве составных элементов оптических систем. В литературном обзоре диссертационной работы обозначены основные тенденции в развитии технологии оптического стекла, которые направлены на усовершенствование современных оптических систем. Поскольку именно высокопреломляющие стекла является наиболее востребованными для задач всего сектора оптического приборостроения, актуальность выбранной темы не вызывает сомнений.

Научная новизна работы заключается в уточнении областей стеклообразования в нескольких боратных и боросиликатных лантан-содержащих стеклообразующих системах и выборе составов, перспективных для модифицирования. Следует отметить применение автором методов спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES и EXAFS) для определения структурных параметров лантан-ниобийборатных стекол (длин связей и координационных чисел), что позволило объяснить приемлемую стеклообразующую способность расплавов с низким содержанием оксида стеклообразователя. Для формирования волноводных структур в объеме многокомпонентного стекла были подобраны оптимальные параметры фемтосекундного лазерного излучения, которые позволяют записывать треки с локальным изменением показателя преломления $\Delta n = -5 \times 10^{-3}$.

Практическая значимость заключается в том, что диссертантом были разработаны многокомпонентные стекла с показателями преломления $n_d = 1,81-2,04$ и плотностью не более $4,8 \text{ г/см}^3$, которые могут быть успешно синтезированы в условиях миниатюризованного производства с получением заготовок оптического качества. Также, в работе подробно описана разработанная лабораторная технология получения многокомпонентного стекла, в результате которой можно получать стекла 2-й категории бесвильности и 2-й категории пузырькости при объеме стекловаренного сосуда всего 300 мл при максимальной температуре варки $1450 \text{ }^\circ\text{C}$. Автором предложены некоторые модели структуры ближнего атомного окружения для высокопреломляющих лантан-содержащих стекол, которые могут быть использованы при разработке новых оптических стекол.

Достоверность полученных результатов подтверждается широким набором экспериментальных методов, использованных в исследовании, таких как, ДТА/ДСК, РФА, оптическая и ИК-спектроскопия, EXAFS-спектроскопия и др.

Во введении приведены ключевые тенденции развития производства оптического стекла, а выбор стекол с высоким содержанием оксида лантана, как основного объекта исследования, обоснован высоким потенциалом применимости La_2O_3 для обеспечения требуемых оптических характеристик. Целью работы является выявление структурных особенностей и связанных с ними возможностей синтеза оптических стекол с высоким содержанием оксида лантана, установление концентрационных пределов, допускающих получение стекол оптического качества, и расширение номенклатуры технологичных оптических «легких» стекол с высоким показателем преломления $n_d \approx 1,75\text{--}1,95$; коэффициентом дисперсии $v_d \geq 30$ в сочетании с плотностью менее 5 г/см^3 , и подтверждение их применимости в качестве материалов оптического приборостроения. Достижение поставленной цели подтверждается в 6-ти пунктах положений, выносимых диссертантом на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертации. Приводится общий обзор высокопреломляющих стекол, компонентной основы высокопреломляющих стекол, факторов, влияющих на оптические характеристики стекол и особенности технологии получения высокопреломляющих стекол. Отдельные разделы литературного обзора посвящены обсуждению лантан-содержащих оптических стекол и структурной роли лантана в них. Приведен целый ряд значимых применений для высокопреломляющих оптических стекол, что в очередной раз подчеркивает актуальность диссертационного исследования. В конце обзора сделаны выводы, на основании которых были выбраны объекты исследования, сформулирована цель и задачи работы.

Во второй главе описывается методология подготовки сырьевых материалов и получения стекол, кратко приведено описание методов исследования, применяемых в работе для определения структуры и свойств высокопреломляющих лантан-содержащих стекол. Используемые методы являются широко распространенными для стеклообразных материалов и позволяют судить о влиянии химического состава на свойства и структуру, а полученные с помощью данных методов результаты не вызывают сомнений.

В третьей главе приводятся экспериментальные результаты исследования нескольких боратных и боросиликатных лантан-содержащих стеклообразующих систем, а также их анализ. В двух системах были определены и уточнены области стеклообразования и выбраны составы для последующего модифицирования на основании комплекса оптимальных кристаллизационных свойств и оптических характеристик. Следует отметить грамотный выбор замещающих компонентов матрицы и модифицирующих добавок и их концентраций, который приводит к нужному результату и достижению основной цели исследования. Автором неоднократно отмечается возможность реализации разработанных многокомпонентных составов стекол в близких к опытно-промышленным условиям, что демонстрируется на примере лабораторной технологии варки стекла системы LABS в объеме 300 мл и получения отливки оптического качества. Однако стоит отметить, что необходимо проведение более масштабных варок и конкретизировать возможные объемы получения оптически однородных стекол предложенных составов.

В процессе разработки высокопреломляющих лантан-содержащих стекол диссертантом были предприняты попытки объяснить стеклообразующую способность расплавов, содержащих большое количество нестеклообразующих оксидов. В некотором роде это удалось обосновать с помощью комплекса структурных методов, в частности метода

рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES и EXAFS). Экспериментально определенные границы стеклообразования и данные, полученные методом XAFS-спектроскопии, позволили сделать предположение о связи локальной структуры атомов лантана со стеклообразующей способностью. Изложенные данные позволяют заключить, что лантан-боратные стекла, модифицированные оксидами Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 являются перспективной основой для разработки оптических стекол с высокими значениями показателя преломления ($n_d > 1,8$).

Таким образом, полученные Алексеевым Р.О. результаты носят как фундаментальный, так и прикладной характер и могут быть использованы в научно-исследовательской и образовательной деятельности и рекомендованы к внедрению в научно-практическую и производственную деятельность предприятий схожей направленности.

В заключении приведены выводы по диссертационной работе, которые в достаточной степени освещают полученные результаты и их значимость. Обозначен ряд рекомендаций по применению результатов исследования и перспективы развития данной тематики.

По диссертационной работе можно сделать ряд замечаний:

1. Насколько меняется химический состав стекла в зависимости от того какой состав задали (по синтезу) и какой получили по основным компонентам (по анализу)? Оказывает ли влияние материал тигля на химический состав стекла? Приводился ли анализ химического состава?
2. На чем основан выбор модификаторов?
3. Какие «оптимальные физико-химические характеристики» пытались получить в исследуемых/синтезируемых материалах?
4. Как по данным ДСК устанавливался характер кристаллизации - объемная или поверхностная?
5. Сопоставлялись ли температуры стеклования, которые были определены по дилатометрическим кривым и с помощью ДСК?
6. Измеряли ли спектры пропускания в лазерно-модифицированных и не модифицированных областях? Измеряли ли спектры оптических потерь? Использовали ли другие лазерные системы, кроме фемтосекундного лазера?
7. Что происходит с краем поглощения при добавлении высокопреломляющих компонентов, оценивалось ли это, и как данный факт влияет на возможность практического использования исследуемых стекол?
1. На диаграмме свойств синтезированных стекол видны максимумы и минимумы, что может свидетельствовать об образовании структурных группировок, с чем это может быть связано в вашей работе, анализировалось ли это?
8. Какие основные принципы заложены в предложенной Вами структурной модели?
9. Сопоставлялись ли полученные вами данные по свойствам с литературными данными или результаты получены вами впервые и являются уникальными?
10. Чем объясняется отличие области стеклообразования, полученной вами, от данных, приведенных в литературных источниках?
11. Какой практический выход от формирования модифицированных областей в стеклах при локальном лазерном излучении?
12. Существуют ли в изучаемой области системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (названной областью перспективных материалов) термически стойкие химические соединения?

Указанные замечания не снижают общей положительной характеристики диссертационного исследования Алексеева Р.О. Диссертанта можно охарактеризовать как

целеустремленного и вдумчивого исследователя, способного отстаивать получаемые результаты.

Заключение

Диссертация Алексева Р.О. на тему «Высокопреломляющие стекла с высоким содержанием оксида лантана» является законченным, оригинальным научным исследованием, посвященным изучению высокопреломляющих стекол с высоким содержанием оксида лантана.

По теме диссертации опубликовано 18 работ, в том числе патенте РФ на изобретение и 4 научные статьи, индексируемые в международных базах данных (Scopus, WoS). По материалам диссертационного исследования были сделаны доклады на международных и российских конференциях. Автореферат и перечень публикаций в полной мере отражают основное содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Алексева Романа Олеговича, представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, соответствует паспорту заявленной специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов диссертация «Высокопреломляющие стекла с высоким содержанием оксида лантана» удовлетворяет всем критериям, определенным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», а ее автор – Алексей Роман Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Научный доклад по результатам диссертационной работы Алексева Романа Олеговича был заслушан и обсужден на заседании Семинаров «Физическая химия стекла и стеклообразующих расплавов» (в рамках секции по физической химии РХО им. Д. И. Менделеева (СПб отделение), и Семинара "Стекло: наука и практика" ИХС РАН (Протокол № 4 от 02.02.2023).

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Заместитель директора по научной работе,
кандидат химических наук



Наталья Геральдовна
Тюрнина

Адрес: 199034, г. Санкт-Петербург,
наб. Макарова, д. 2
Телефон: +7 812 328-07-02
e-mail: ichsran@isc.nw.ru



Подпись Тюрниной Н.Т.
удостоверяю

О.В. Крутлова