

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.166.08,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И.  
ЛОБАЧЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РФ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

Аттестационное дело \_\_\_\_\_ №

Решение диссертационного совета от 24.05.2018 г., протокол заседания №10

О присуждении Кетковой Людмиле Александровне, гражданке РФ, ученой степени доктора химических наук. **Диссертация** «Гетерофазные неоднородности как источник неселективных оптических потерь в высокочистых материалах для волоконной и силовой оптики ИК-диапазона», **в виде рукописи**, по специальности **02.00.01** – неорганическая химия принята к защите 19 февраля 2018 г. (протокол заседания № 4) диссертационным советом Д 212.166.08, созданным на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства образования и науки Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, приказ Министерства образования и науки Российской Федерации №105/нк от 11.04.2012).

**Соискатель**, Кеткова Людмила Александровна, 1959 года рождения. В 1982 году окончила физический факультет Горьковского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по специальности «физика», в 1989 году окончила аспирантуру при Институте химии высокочистых веществ РАН по специальности «физическая химия». В 1992 году защитила диссертацию на соискание учёной степени кандидата химических наук «Межфазное распределение взвешенных частиц субмикронных размеров при дистилляции» в специализированном совете по химическим наукам, созданном при Институте

химии высокочистых веществ РАН. В настоящее время Кеткова Людмила Александровна работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых, Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России), в лаборатории аналитической химии высокочистых веществ в должности старшего научного сотрудника.

**Диссертация выполнена** в ФГБУН Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук (ИХВВ РАН).

**Официальные оппоненты:**

**Буфетов Игорь Алексеевич**, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, зам. директора по научной работе ФГБУН «Научный центр волоконной оптики» РАН,

**Тверьянович Юрий Станиславович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной химии и лазерного материаловедения ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,

**Михайлов Михаил Дмитриевич**, доктор химических наук, профессор, зам. генерального директора по научной работе и развитию АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»

дали **положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** – ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) **в своем положительном отзыве**, составленном и подписанным заведующей лабораторией физической химии стекла д.х.н. Антроповой Татьяной Викторовной, указала, что диссертационная работа Кетковой Людмилы Александровны «Гетерофазные неоднородности как источник неселективных оптических потерь в высокочистых материалах для волоконной и силовой оптики ИК-диапазона» представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, которая по форме и содержанию соответствует

требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 (ред. от 02.08.2017), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Кеткова Людмила Александровна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

**Соискатель** имеет 73 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации 20 статей в рецензируемых научных изданиях, которые включены в перечень ВАК для опубликования основных научных результатов диссертации, и 24 тезиса докладов на международных и всероссийских научных конференциях, общим объемом 11,2 печатных листов.

**Недостоверные сведения о списке трудов, об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, в диссертации Кетковой Л.А. отсутствуют.**

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Гаврищук, Е.М. Границы влияния гетерофазных включений на оптические потери в высокочистых материалах для ИК-оптики/ Е.М. Гаврищук, **Л.А. Кеткова**, О.П. Лазукина, М.Ф. Чурбанов //Неорганические материалы. -2007. - Т. 43. - №3. - С.275-280.
2. **Кеткова, Л.А.** Определение гетерофазных включений в стёклах, не прозрачных в видимом диапазоне/ Л.А. Кеткова, А.В. Курилин, М.Ф. Чурбанов // Неорганические материалы.- 2008. –Т. 44.- №6.- С.1-5.
3. Shiryaev, V.S. Heterophase inclusions and dissolved impurities in  $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  glass/ V.S. Shiryaev, **L.A. Ketkova**, M.F. Churbanov, A.M. Potapov, J. Troles, P. Houizot, J.-L. Adam, A.A. Sibirkin //Journal of Non-Crystalline Solids.-2009.-V. 355.- P. 2640–2646.
4. Караксина, Э.В. Получение композитов  $\text{As}_2\text{S}_3/\text{ZnS}(\text{ZnSe}):\text{Cr}^{2+}$ , активных в среднем ИК-диапазоне/ Э.В. Караксина, **Л.А. Кеткова**, М.Ф. Чурбанов, Е.М. Дианов// Неорганические материалы. - 2013.- Т. 49. -№3. -С. 223-229.

5. **Ketkova, L.A.** 3D Laser Ultramicroscopy: A Method for Nondestructive Characterization of Micro and Nanoinclusions in High\_Purity Materials for Fiber and Power Optics/ L.A. Ketkova, M. F. Churbanov // Inorganic Materials.- 2014.- V. 50.-No. 12.- P. 1301–1316.
6. **Ketkova, L.A.** Nature of heterophase inclusions in high-purity optical fiber materials as studied with 3D laser ultramicroscopy/ L.A. Ketkova// Optical Materials.-2015.-V. 47.-P.251–255.
7. Shiryaev, V.S. Preparation and investigation of Pr<sup>3+</sup>-doped Ge-Sb-Se-In-I glasses as promising material for active mid-infrared optics/ V.S. Shiryaev, E.V. Karaksina, T.V. Kotereva, M.F. Churbanov, A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, **L.A. Ketkova**, N.S. Zernova, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev //Journal of Luminescence. – 2017.-V.183.-P.129-134.
8. **Ketkova, L.A.** Heterophase inclusions as a source of non-selective optical losses in highpurity chalcogenide and tellurite glasses for fiber optics/ L.A. Ketkova, M.F. Churbanov// Journal of Non-Crystalline Solids. -2018. -V.480. -P. 18-22.
9. Churbanov, M.F. Contamination of glassy arsenic sulfide by SiO<sub>2</sub> particles during melt solidification in silica glassware/ M.F. Churbanov, S.V. Mishinov, V.S. Shiryaev, **L.A. Ketkova**// Journal of Non-Crystalline Solids.-2018.-V.480.- P.3-7.

**На диссертацию и автореферат поступили отзывы:**

**Аветисова Игорь Христофорович**, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой химии и технологии кристаллов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева». В качестве замечаний отмечено следующее:

1. Не совсем уместно выглядит в разделе «Научная новизна» описание методик для измерений рассеяния (п. 3). Это серьезное достижение, которое составляет одну из основополагающих составляющих диссертационной работы, характеризует высокую практическую значимость работы.

2. В таблице 2 приводится интервал определяемых концентраций в единицах  $\text{см}^{-3}$  - от  $10^2$  до  $10^{10} \text{ см}^{-3}$ . При этом минимальная объемная доля дисперсной фазы для 3D-ЛУМ составляет  $10^{-14} \%$ . Эти единицы требуют пояснений, так как содержание примесей даже в исключительно чистых материалах вряд ли ниже, чем  $10^{12}$  штук атомов/ $\text{см}^3$ .

**Дунаева Анатолия Алексеевича**, доктора технических наук, доцента, начальника лаборатории оптических сред и функциональных кристаллических материалов УФ, видимого и ИК диапазонов акционерного общества «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова». В качестве замечаний отмечено следующее:

По прочтению автореферата следует сделать замечание к тексту, сводящееся к сравнительно скромному изложению технологий высокочистых материалов для волоконной и силовой оптики (стр. 23- 27), хотя названия и тематика авторских публикаций не дают повода для сомнения в участии автора в синтезе и получении материалов.

**Зломанова Владимира Павловича**, доктора химических наук, профессора химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. В качестве замечаний отмечено следующее:

1. Следовало бы более четко сформулировать понятие чистоты. Оно является относительным и связано с необходимостью измерений, которые проводятся путем сопоставления измеряемой величины с некоторым стандартом. Выбрать такой стандарт непросто. Для этого, по-видимому, можно использовать функциональные свойства вещества. Например, свойства полупроводников определяются концентрацией носителей заряда. Критерием чистоты в этом случае может быть соотношение между требуемой функциональной концентрацией носителей заряда (например, для фотоприемников она должна быть ниже уровня  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) и той, которая обусловлена свойствами вещества (собственными и примесными дефектами).

2. Распределение неоднородностей в веществе является случайным. В связи с этим стоило бы более широко использовать дисперсионный анализ и статистические критерии однородности.

**Козюхина Сергея Александровича**, доктора химических наук, главного научного сотрудника Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук. В качестве замечаний отмечено следующее:

В работе (по крайней мере, в автореферате это не нашло должного отражения) практически не рассматриваются вопросы взаимодействия включений различной природы и разного размера с матрицей халькогенидных стекол, а основной упор сделан на разработке методик, их применении для исследованных объектов и определении концентрации включений, размеров и т.д. Несомненно, это имеет важное, в первую очередь, практическое значение, но поскольку халькогенидные стекла (ХС) относятся к так называемым «мягким» стеклам, а для таких типичных представителей ХС как  $As_2S_3$ , который обладает достаточно плотной сеточной структурой и большой склонностью к насыщению энергетически-слабых ковалентных связей, и для которых получение гомогенных наночастиц в них, например, металлов представляется маловероятным, то ответ на вопрос, как встраиваются наноразмерные включения типа углерода в матрицу представляется важным. Также в тексте автореферата имеются опечатки, например, на рис.8, указан состав  $Ge_{53}S_4$ .

**Родченкова Владимира Ильича**, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Федерального исследовательского центра Институт прикладной физики Российской академии наук. В качестве замечаний отмечено следующее:

1. Одним из источников примесных включений в высокочистых стёклах является материал аппаратуры для синтеза и очистки стекла. В работе большое внимание уделяется загрязнению материалом кварцевой аппаратуры халькогенидных стёкол и его влиянию на их пропускание. Но остаётся до конца неясным: содержатся ли частицы платины в высокочистых теллуридных стёклах,

которые синтезируют в тиглях из этого материала и какова их роль. Прояснение этого вопроса довольно интересно, так как поглощающие частицы могут не только увеличивать оптические потери, но и ухудшать лучевую прочность материала, что может стать серьёзным препятствием в применении теллуридных стёкол в силовой оптике.

2. В автореферате отмечается, что за последние годы достигнуто значительное снижение содержания примесей в ИК стёклах для волоконной оптики. Так как это касается общего содержания примеси как в растворённой форме, так и в виде примесных частиц, то должно приводить не только к снижению интенсивности селективного поглощения, но и неселективных потерь. Тогда, почему в работе примесные частицы по-прежнему рассматриваются как актуальные источники неселективных потерь в стёклах с предельно низким содержанием примесей?

**Семашко Вадима Владимировича**, доктора физико-математических наук, ведущего научного сотрудника НИЛ «Магнитной радиоспектроскопии и квантовой Электроники им. С.А. Альтшулера» и **Кораблевой Стеллы Леонидовны**, кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника НИЛ «Магнитной радиоспектроскопии и квантовой Электроники им. С.А.Альтшулера». В качестве замечаний отмечено следующее:

Поскольку результаты обработки экспериментальных данных (цифровых изображений кадров Z-сканирования и решение обратной задачи светорассеяния) существенно зависят от алгоритма обработки фотографий, следовало бы уделить больше внимание обсуждению выбранных алгоритмов и программному обеспечению их реализующему.

**Игнатъевой Лидии Николаевны**, доктора химических наук, зав. лабораторией фторидных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук. Отзыв без замечаний.

**Арбузова Валерия Ивановича**, доктора физико-математических наук, профессора кафедры оптоинформационных технологий и материалов Санкт-

Петербургского национального исследовательского Университета информационных технологий, механики и оптики. Отзыв без замечаний.

**Сапрыкина Анатолия Ильича**, доктора технических наук, главного научного сотрудника, руководителя аналитической лаборатории и ЦКП ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Отзыв без замечаний.

Все отзывы положительные и их авторы отмечают, что диссертационная работа в полной мере соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям в Постановлении Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. «О порядке присуждения ученых степеней»).

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** их компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций в рецензируемых журналах и высоким профессиональным уровнем.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- **разработаны** теоретические подходы и новые экспериментальные методы исследования микро- и наноразмерных гетерофазных включений в стеклообразных и поликристаллических материалах волоконной и силовой оптики ИК-диапазона, позволившие установить вклад включений в оптические потери указанных материалов, оптимизировать методики их синтеза и значительно снизить уровень оптических потерь;

- **предложены:** 1). методология оценки границ чувствительности оптических потерь к присутствию включений в материале; 2). инструментальные методики определения природы, концентрации и размеров включений в высокочистых оптических материалах, учитывающие специфику этих материалов как объектов дисперсионного анализа; 3). схема дифференциальной диагностики собственного рассеяния на «замороженных» флуктуациях и на высоких концентрациях включений в высокооднородных стёклах;

- **доказана** определяющая роль гетерофазных неоднородностей в неселективных оптических потерях неорганических материалов инфракрасной оптики - высокочистых халькогенидных, теллуритных стёкол и поликристаллов сульфида цинка;

- **введены** представления о фазовой неоднородности как факторе, ограничивающем предельную оптическую прозрачность стёкол, склонных к кристаллизации и ликвации.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- **доказан факт значительного** влияния температурно-временных условий синтеза высокочистых неорганических материалов ИК оптики на концентрацию и размеры гетерофазных включений и, как следствие, на уровень вносимых ими оптических потерь в этих материалах;

- **применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован** комплекс современных теоретических и экспериментальных методов исследования: дифференциальные и интегральные методы светорассеяния; оптическая микроскопия; рентгенофазовый анализ, лазерная калориметрия объёмных материалов, ИК спектрометрия и спектроскопия полных оптических потерь волоконных световодов; численные расчёты по теории Ми рассеяния электромагнитного излучения на частицах;

- **изложены** результаты теоретического и экспериментального исследования влияния гетерофазных включений на оптическую прозрачность высокочистых халькогенидных, теллуритных стёкол и халькогенидов цинка;

- **раскрыты** закономерности эволюции размеров и концентрации включений на различных этапах синтеза и очистки указанных неорганических материалов;

- **изучена** природа рассеяния оптического излучения в высокочистых и высокооднородных образцах теллуритных стёкол, склонных к кристаллизации;

- **проведена модернизация** представлений об источниках принципиально неустранимых оптических потерь на рассеяние в стеклообразных материалах, проявляющих тенденцию к кристаллизации и ликвации.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что:**

- **разработаны** методики лазерной 3D ультрамикроскопии для определения концентрации, распределения по размерам и природы включений в высокочистых неорганических материалах инфракрасной оптики и практические рекомендации по оценке их влияния на уровень неселективных оптических потерь;

- **создана** современная экспериментальная установка для неразрушающего контроля микро- и наноразмерных включений в объёмных образцах высокочистых оптических материалов, в том числе непрозрачных в видимом диапазоне;

- **определены** концентрации и размеры гетерофазных неоднородностей в неорганических стёклах на основе высокочистых сульфидов и селенидов мышьяка, сурьмы и германия, диоксида теллура и оксидов цинка и вольфрама, в поликристаллах сульфида цинка, полученных CVD методом;

- **представлены** данные, необходимые для оптимизации методик синтеза указанных материалов, обеспечивающей их получение с более высокой степенью однородности и оптической прозрачности.

**Оценка достоверности результатов исследований выявила:**

- **для экспериментальных работ** достоверность полученных результатов обеспечивается высоким уровнем научного оборудования, применявшегося в экспериментах, современными физико-химическими методами исследования и автоматизированными методиками обработки данных, успешным тестированием методик лазерной 3D ультрамикроскопии с помощью стандартов размера частиц, апробацией интегральных методик рассеяния на материалах, для которых характеристики интегрального рассеяния хорошо известны и приведены в литературе.

- **теория** построена на хорошо известных и многократно апробированных во многих областях науки и техники расчётах характеристик рассеяния и поглощения излучения на частицах на базе теории Ми, которая является признанным стандартом расчётов в методах светорассеяния;

- **идея базируется** на получении экспериментальных данных о рассеянии оптического излучения на гетерофазных неоднородностях в высокочистых неорганических материалах с целью выявления закономерностей их влияния на оптическую прозрачность этих материалов;

- **использованы** современные научные представления о синтезе, физико-химических свойствах и методах исследования функциональных неорганических материалов волоконной и силовой оптики ИК диапазона, основанные на анализе данных отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации;

- **установлено**, что наблюдается хорошая корреляция между теоретическими заключениями и полученными экспериментальными данными;

- **использованы** современные методы исследования влияния размера и концентрации гетерофазных неоднородностей на оптические свойства материала с помощью измерений рассеяния лазерного излучения и оптической микроскопии.

**Личный вклад соискателя состоит** в анализе литературы по проблематике диссертационной работы, постановке задач исследования, разработке экспериментальных и теоретических методов их решения, в создании и реализации в ИХВВ РАН экспериментальной установки лазерной 3D ультрамикроскопии для контроля гетерофазных включений в высокочистых оптических материалах, в проведении большей части работ по получению экспериментальных данных, в их обработке, интерпретации и обобщении результатов исследований, в их апробации на конференциях различного уровня и подготовке публикаций по выполненной работе.

**Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства**, что подтверждается наличием обоснованного и целенаправленного плана

исследований, формулировки цели работы и выводов на основании полученных результатов.

На заседании 24 мая 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Кетковой Л.А. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 6 докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 20 против 0, недействительных бюллетеней 0.

Заместитель председателя

диссертационного совета Д 212.166.08

д.х.н., профессор

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.166.08

к.х.н.

24 мая 2018 г.



Крылов Валентин Алексеевич

Буланов Евгений Николаевич