

Отзыв официального оппонента

Тверьяновича Юрия Станиславовича на диссертацию **Сибиркина Алексея Алексеевича** на тему «**Получение теллуритно–молибдатных стекол с улучшенной оптической прозрачностью**», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Актуальность исследования. Объектами исследования являются двойные и многокомпонентные теллуритные стекла, содержащие оксид молибдена. Эти материалы сочетают достоинства оксидных стекол и прозрачность в ИК диапазоне, так как образованы оксидами тяжелых элементов. Высокая интенсивность комбинационного рассеяния дает возможность использования таких стекол для создания лазеров на эффекте Рамана. Привлекательные акустооптические и нелинейные характеристики в комбинации с достаточной механической прочностью и устойчивостью стекол к воздействию окружающей среды делают их интересными для изготовления разнообразных функциональных устройств современной техники.

Эти стекла известны достаточно давно. Однако, не смотря на их указанные выше достоинства, проблемы с синтезом мешали их практическому использованию. А именно. Большие температуры и продолжительность синтеза, обусловленные тугоплавкостью оксидов тяжелых металлов и их высокой вязкостью, ведут к переходу материала тиглей в стеклообразующий расплав и частичному восстановлению оксидов.

Выше перечисленными обстоятельствами и определяется актуальность решения задачи разработки принципиально новой методики синтеза, позволяющей получить теллуритно-молибдатные стекла с широкой областью прозрачности.

Новизна

Считаю, что главным элементом новизны является то, что автор для решения задачи синтеза высокопрозрачных ТМС нашел нетривиальное решение. А именно, ввел в состав шихты сложные соединения, содержащие не только целевые, но и посторонние элементы, удаляемые в процессе синтеза. Это позволило сократить температуру, продолжительность синтеза и сместить в нужную сторону окислительно-восстановительное равновесие.

Научная и практическая значимость

Известна группа работ, в которых в состав шихты халькогенидных стекол вводились посторонние и удаляемые в процессе синтеза элементы - тяжелые галогены. Целью этого было удаление поглощающих оптическое излучение примесей. В настоящей работе используется аналогичный прием, но для решения других задач – снижение температуры синтеза и смещение окислительно-восстановительного равновесия. Две группы работ, объединенных общим принципом (введение в состав шихты добавок, удаляемых в процессе синтеза), уже позволяют говорить о формировании нового направления в синтезе оптических стекол: примесностимулированное просветление стекол. В этом и состоит научная значимость диссертации.

Прикладная значимость состоит в разработке метода получения имеющих прикладное значение ТМС с принципиально улучшенными характеристиками.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

С этим результатом следует ознакомить холдинг Швабе и в первую очередь Государственный институт прикладной оптики (Казань), Лыткаринский завод оптического стекла и др.

Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, списка цитируемой литературы из 351 наименования, содержит 300 страниц текста, 126 рисунков и 52 таблицы.

В первой главе проанализированы литературные источники, опубликованные до начала в 2005 году работ по теме диссертации и посвященные традиционному методу получения ТМС и характеристике свойств таких стекол.

Вторая глава представляет собой углубленный анализ литературных данных о поведении соединений теллура, молибдена, висмута и лантана в водном растворе, который показал возможность их совместного осаждения для получения гомогенизированной шихты.

В третьей главе представлены результаты определения границ областей стеклования и некоторых свойств в тройных ТМС системах, исследуемых в работе, для случая использования традиционного метода синтеза.

Четвертая глава посвящена исследованию возможностей получения ТМС из высокодисперсной шихты. Повышение гомогенности и дисперсности шихты достигается осаждением смеси соединений из водного раствора, например, действием аммиака на солянокислые растворы соединений теллура, молибдена, висмута, лантана.

В пятой главе представлены результаты исследований подавления процесса восстановления ионов Mo^{+6} применением окислителей, генерируемых в конденсированной фазе. Окислительную среду, препятствующую восстановлению Mo^{+6} , создавали введением в шихту твердых окислителей (ортотеллуровой кислоты, нитратов висмута и редкоземельных элементов). Сопоставлена эффективность использования окислителей, находящихся в конденсированной фазе, и газообразных окислителей (воздуха, кислорода), находящихся над стеклообразующим расплавом.

В шестой главе описывается метод получения ТМС из сложных оксидов. Термическая обработка шихты призвана обеспечить полноту протекания процессов образования сложных оксидов, обладающих более

низкой температурой плавления по сравнению с соответствующими бинарными оксидами, что позволит снизить продолжительность и температуру гомогенизирующего плавления.

В седьмой главе показано, что основной причиной снижения оптической прозрачности изучаемых стекол является частичное восстановление ионов молибдена. Предложены методы оценки концентрации молибдена в степени окисления 5 с помощью ЭПР и фотометрирования образцов стекол. Не исключаю, что эту главу можно было рассмотреть раньше, обосновав тем самым задачу получения стекол, не содержащих Mo^{+5} .

Большую значимость имеет **восьмая глава**. В ней суммированы и систематизированы результаты работы, предложена методология выбора метода формирования шихты в зависимости от требований, предъявляемых к синтезу стекол.

По диссертационной работе имеются следующие замечания.

1. В 8 главе обсуждается возможность влияния воды и ОН групп на оптические свойства стекол. И хотя освобождение стекла от этих поглощающих примесей не входило в задачи диссертации, остается сожалеть, что соответствующий спектральный интервал не представлен на кривых оптического поглощения стекол.
2. Известно, что висмут в некоторых степенях окисления поглощает свет видимого диапазона. Такая возможность не анализируется в работе.
3. Кривые ДТА в работе излишни и не читаемы. Для обсуждения результатов достаточно табличного представления данных.
4. Раздел 8.2, посвященный халькогенидным стеклам, является лишним.

Сделанные замечания не снижают научной ценности диссертации и не ставят под сомнение полученные результаты.

Общая характеристика диссертационной работы

В диссертации решается задача получения ТМС с максимально широким окном прозрачности. Заслугой автора является то, что он подошел к решению этой, казалось бы, чисто технологической проблемы, с позиций фундаментальной науки. Это позволило выяснить причины сужения области прозрачности и химические процессы, лежащие в основе этого явления. В результате разработан подход, который может быть применен к усовершенствованию методов синтеза более широкого круга различных классов оптических материалов.

Источник проблемы, на решение которой направлена работа, это явление изменения степени окисления элементов, входящих в состав стекла, в процессе синтеза. Изящество предложенного решения состоит в том, что негативные последствия этого явления устраняются с его же помощью. А именно. Нежелательное снижение степени окисления молибдена компенсируется с помощью снижения степени окисления теллура.

Благоприятное впечатление производит сравнительный анализ достоинств и недостатков использованных методов синтеза стекол, проведенный в 8 главе. Его квинтэссенцией является таблица 51. Это позволит исследователям в дальнейшем осознанно выбирать метод синтеза в зависимости от решаемой задачи.

Выводы, сформулированные по диссертационной работе, научно обоснованы, базируются на достоверных экспериментальных результатах и отражают основные научные достижения, полученные соискателем. Диссертация написана хорошим и понятным научным языком. Содержание автореферата достаточно полно и адекватно отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертация Сибиркина Алексея Алексеевича на тему «Получение теллуритно–молибдатных стекол с улучшенной оптической прозрачностью», представленная на соискание ученой степени доктора

химических по специальности 02.00.01 – неорганическая химия наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и получены экспериментальные результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной проблема, имеющей не только научное, но и важное практическое значение, что соответствует требованиям п. 9 и 10 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями Постановления от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой лазерной химии и лазерного материаловедения федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет",

профессор, д.х.н.,

Тверьянович Юрий Станиславович

19 ноября 2019 199034, Санкт Петербург, Университетская наб. д. 7-9

e-mail: y.tveryanovich@spbu.ru; тел. +7-911-751-50-94

Подпись Ю.С. Тверьяновича заверяю:

