

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Балуевой Кристины Вадимовны

**«Термодинамика висмутсодержащих халькогенидных и теллуритных стекол
для волоконной оптики»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа Балуевой К.В. направлена на изучение физико-химических свойств высокочистых висмутсодержащих халькогенидных $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$ ($s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$) и теллуритных $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 2, 5, 8$ мольн.%) стекол.

Объекты исследования привлекают внимание исследователей разнообразием областей их применения (телекоммуникации, волоконная оптика, косметология, лазерная хирургия и др.). Обе стеклообразующие системы обладают широкими областями стеклообразования и пропускания, высокими показателями преломления, хорошей растворимостью редкоземельных элементов в своих матрицах. Висмут оказывает значительное влияние на свойства исследуемых стекол: наличие активных центров висмута в халькогенидной системе способствует появлению люминесценции в инфракрасной области спектра, а в теллуритной – оптической нелинейности и устойчивости к кристаллизации.

Методы исследования. В соответствии с целями и задачами исследования для характеристики образцов стекол использовали дифференциальную сканирующую калориметрию, дилатометрию, пикнометрию, для подтверждения результатов теоретических прогнозов - рентгенографию.

Актуальность выбранной темы обусловлена ограниченностью литературных данных о теплофизических свойствах халькогенидных и теллуритных стекол, содержащих висмут, а также отсутствием методик прогнозирования их термодинамических свойств и кристаллизационной устойчивости. Такая информация необходима при выборе оптимальных составов стекол, подборе условий их синтеза и вытяжки волоконных световодов для получения материалов с нужными оптическими характеристиками.

Целью диссертационной работы являлась разработка методик полной термодинамической характеристики халькогенидных $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$ ($s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$) и теллуритных $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 2, 5, 8$ мольн.%) стекол с определением стандартных термодинамических функций, включая энтальпии образования, и исследованием кристаллизационной устойчивости.

Научная новизна исследования заключается в разработке и использовании методик термодинамического исследования халькогенидных Ge-S-Bi и теллуритных TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ стекол для получения следующих значимых и новых результатов:

- температурных зависимостей теплоемкостей, плотностей и коэффициентов термического расширения в широком диапазоне температур от 0 К;
- фундаментальных характеристик стекол (теплоемкость, стандартные термодинамические функции);
- стандартных энтальпий образования стекол при 298.15 К;
- термодинамически обусловленного состава кристаллических фаз для каждой серии исследуемых стекол.

Практическая значимость работы обусловлена как возможностью использования полученных результатов для модернизации процессов синтеза исследуемых стекол и вытяжки из них волоконных световодов, так и применением разработанных методик термодинамического исследования к другим видам стекол. Эти методики могут быть полезны в организациях, специализирующихся на разработке оптических стекол и стеклокерамик.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, полученных результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы из 173 ссылок на работы российских и зарубежных авторов и приложения.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об апробации работы и публикациях.

Первая глава посвящена обзору литературы, в которой приводятся сведения об обнаруженных люминесцентных свойствах в различных висмутсодержащих материалах и проблеме соотнесения люминесценции со степенью окисления висмута, а также свойствах и применении как теллуритных и халькогенидных стекол в целом, так и конкретных, исследуемых составов. При этом особое внимание уделено термодинамическим свойствам близких по составу стекол.

Вторая глава представляет собой методологическую часть диссертационной работы. В ней приведено описание использованных в работе приборов и установок, а также теоретическая выкладка методик обработки экспериментальных значений и прогнозирования термодинамических свойств.

В **третьей главе** представлены основные результаты работы и их обсуждение.

Для каждой исследуемой стеклообразующей системы в соответствии с разделами главы 2 приведены результаты термического анализа с характеристиками фазовых переходов, измерения теплоемкости, на основании которых по статтермодинамической модели рассчитаны стандартные термодинамические функции. Значения этих функций вынесены отдельно в Приложение, что позволяет проанализировать их более подробно. Отдельно стоит отметить, что используемая в работе статтермодинамическая модель позволяет «зашифровать» массивные таблицы с термодинамическими данными в виде набора параметров, а их зависимости от состава позволяют получить набор стандартных термодинамических функций для промежуточных составов серии стекол без проведения эксперимента. Кроме того, с помощью вышеуказанной модели по экспериментальным значениям плотности и коэффициента термического расширения выявлены их температурные зависимости от 0 К.

Другая часть экспериментальных результатов посвящена термодинамическому исследованию кристаллизационной устойчивости стекол. Оригинальный прием термодинамического моделирования, при котором компоненты расплава стекла и его переохлажденного состояния, представляемые ассоциированным раствором, сопоставляются с кристаллизующимися компонентами, привел автора к формулировке термодинамического фактора, объясняющего наблюдаемые кристаллизационные проявления для исследованных в работе стекол. Использование метода минимизации энергии Гиббса позволило автору установить термодинамически обусловленный состав возможных продуктов кристаллизации стекол с подтверждением прогноза данными РФА, а также, в частности, определить температуры размягчения халькогенидной и теллуридной систем. Не менее важной выглядит разработанная модель валентно-орбитальной аппроксимации, позволившая на основе валентно-орбитальных характеристик атомов установить распределение зарядов на них и рассчитать степени окисления висмута в стеклах.

Несмотря на кажущееся разделение, экспериментальная часть работы представляет собой цельное исследование: полученные термодинамические функции стекол, в частности, энергия Гиббса, используются при определении энтальпий образования, исходя из которых, в свою очередь, рассчитаны степени окисления висмута для каждого состава стекла.

По содержанию работы имеются **вопросы и замечания**:

1. Построение диссертации несколько нетрадиционно.
- а. Диссертация посвящена, как следует из названия, термодинамике висмутсодержащих стекол. Более того, в автореферате указано: **«Цель работы** Разработка методик

термодинамической характеристики стеклообразующих систем ...» Литературный же обзор содержит информацию о применении и эксплуатационных свойствах этих материалов. В то время как в нем следовало изложить и проанализировать основные концепции термодинамического описания стеклообразных материалов, используемые в научной литературе. Таким образом, в диссертационной работе фактически отсутствует литературный обзор предмета исследования.

- b. Описание синтеза стекол находится в результатах и их обсуждении, а не в экспериментальной части, содержащей описание остальных методик.

2. Из сравнения результатов исследования теллуритных и халькогенидных стекол складывается впечатление, что они гораздо лучше проработаны для первых из них.

- a. Табл. 3.1 и рис. 3.2. Почему величина скачка теплоемкости $\Delta C_p^\circ (Tg)$, Дж/(моль·К) для стекла $GeS_{1.60}Bi_{0.02}$ отличается от остальных стекол в 2 раза в то время как его состав отличается от другого стекла всего на 13%, а все параметры статистической модели (табл. 3.2) плавно зависят от состава? Почему на рис. 3.2 отсутствуют экспериментальные данные, которые позволили автору в табл. 3.1 указать экспериментальную величину ΔC_p° для стекла $GeS_{1.25}Bi_{0.02}$ (95.1 ± 2.7) Дж/(моль·К)? Если тем не менее она действительно такова, то это означает, что величина ($C' - C''$) для этого стекла в разы больше, чем для остальных стекол. Автор справедливо отмечает, что этот параметр определяется температурными режимами получения стекла и проведения измерений. Но эти режимы одинаковы для всех стекол. В этом отношении аналогичный рисунок (3.13) для теллуритных стекол выглядит абсолютно правильным (значения и C' и C'' для всех стекол имеют соизмеримые величины).

- b. Рис. 3.4. Согласно физике твердого тела температурная зависимость КТР с точностью до постоянного множителя повторяет температурную зависимость C_p . Следовательно, в области низких температур зависимость описывается кубической по температуре функцией, которая при повышении температуры переходит в функцию с плавно уменьшающейся производной по температуре. С чем связана близость температурной зависимости к линейной в данном случае? В то же время аналогичный график (3.15) для теллуритных стекол абсолютно корректен.

- c. При описании структуры стекол и переохлажденных стеклообразующих расплавов в литературе используется представление о структурных единицах. Именно они являются элементарными единицами структуры стекла, а не отдельные атомы. В этом отношении набор компонентов, используемых в диссертации для описания теллуритных стекол вполне понятен. Это оксиды, каждому из которых можно сопоставить структурную единицу. В случае халькогенидных стекол абсолютно не ясно, что автор понимает под такими компонентами, как Bi или Ge и зависимость их доли от температуры (см. рис. 3.5).

3. Стр. 46, уравнение (2.21) в левой части стоит мольный объем, а одно из слагаемых правой части в диссертации определено как «изменения температуры, связанные с коллективными степенями свободы для стекла» Соблюдается ли при этом идентичность размерности обеих частей уравнения?

4. На стр. 47. непонятно сформулирована следующая фраза: «Принято считать, что кристаллизационные процессы в стеклообразующих системах (СС) из состояния переохлажденного расплава обусловлены чисто кинетическими факторами, поскольку такое состояние является метастабильным. Однако на практике в 2-х и

более компонентных СС кристаллизуются не все компоненты сразу, а наблюдается «покомпонентная» кристаллизация, т.е. выделение фазы с преобладающим по составу компонентом». Во-первых, почему обусловленность чисто кинетическим фактором противоречит последовательной кристаллизации различных фаз многокомпонентного стекла? Во-вторых, порядок выделения кристаллических фаз не связан с преобладанием компонентов в составе стекла. Так в халькогенидных стеклах, содержащих халькогениды 3-d переходных металлов даже в концентрации менее 1 мол.%, именно их соединения выделяются в первую очередь.

5. На стр. 70 читаем: «Рассчитанные значения стандартных энтальпий образования исследованных халькогенидных стекол из таблицы 3.9, которые хорошо соответствуют найденным из экспериментальных данных величинам (таблица 3.5), показывают тенденцию уменьшения энтальпии образования стекол, то есть возрастания их энергетической выгодности по мере увеличения содержания висмута в составе стекла.» Однако в обеих таблицах энергетическая выгодность образования стекол $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0.02}$ растет при увеличении x , а значит при уменьшении атомной доли Bi.

Однако сделанные замечания никоим образом не меняют общей положительной оценки диссертационной работы по следующим причинам. Развитие термодинамического подхода к описанию стеклообразного состояния с одной стороны является крайне важным и значимым направлением в развитии теории этого состояния. Его успешная реализация существенно упростит решение широкого спектра практических материаловедческих задач. С другой стороны, его реализация чрезвычайно сложна, учитывая термодинамическую неравновесность предмета исследования и высокую степень развитости не только межатомных, но и межмолекулярных взаимодействий, формирующих, так называемую, сетку стекла (иными словами, учитывая используемое в диссертации представление об ассоциированных растворах, можно говорить о предельно высокой степени ассоциации). Поэтому, с учетом значимости и сложности решаемой в диссертации задачи, сделанные замечания не являются критическими.

Текст автореферата полностью соответствует содержанию диссертации. Представленные в работе результаты исследований опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых Web of Science и Scopus.

Выполненное исследование соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки).

Таким образом, по своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости работа Балугеой К.В. на тему «Термодинамика висмутсодержащих халькогенидных и теллуридных стекол для волоконной оптики» полностью соответствует всем требованиям к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9-14), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. В действующей редакции, а ее автор, Балугеа Кристина Вадимовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Официальный оппонент –
профессор, заведующий кафедрой лазерной химии
и лазерного материаловедения
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
доктор химических наук

Тверьянович Юрий Станиславович



Длинную подпись
Ю.С. Тверьяновича
И.О. начальника отдела кадров
И.И. Константинова

27.09.2022

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.htm>

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
198504, Санкт-Петербург, Петергоф,
Университетский проспект, дом 26. Институт химии СПбГУ
Тел. +7(911)7515094
E-mail: y.tveryanovich@spbu.ru
27.09.2022