

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Балуевой Кристины Вадимовны** "**Термодинамика висмутсодержащих халькогенидных и теллуритных стекол для волоконной оптики**", представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки)

Стеклообразующие системы Ge-S-Bi и $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ являются перспективными материалами для изготовления элементов оптики, в частности волоконных световодов. Содержание Bi влияет на оптические и теплофизические свойства стекла (показатели преломления и области пропускания в ИК диапазоне). Ограниченные литературные данные по физическим свойствам этих систем и отсутствие информации о термодинамических свойствах делают актуальным термодинамическое исследование, которое является целью диссертационной работы Балуевой К.В. Исследование основано на экспериментальном определении и теоретической оценке физико-химических свойств и термодинамических характеристик висмутсодержащих халькогенидных стекол. Особенностью предлагаемого подхода является выбор в качестве критерия кристаллизационной устойчивости стекол разности потенциалов кристаллизующихся компонентов в кристалле и в ассоциированном растворе, моделирующем переохлажденный расплав. Сравнение энергии Гиббса этих же состояний позволяет делать предположения об их термодинамической устойчивости.

Основу работы представляют экспериментальные исследования серии составов для стеклообразующих систем Ge-S-Bi и $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и оценки их термодинамических характеристик, которые для исследованных составов приводятся впервые. Несомненный практический интерес представляет предложенная в работе методика прогнозирования кристаллизационной устойчивости стекол.

Структура работы. Диссертационная работа (124 страниц) содержит введение, 3 главы, выводы, список использованной литературы (173 наименования), приложения (7 стр. табличных данных). Текст содержит 26 рисунков и 23 таблицы.

Глава 1 содержит обзор литературы, в котором представлено современное состояние проблемы. Обзор содержит анализ работ, связанных со свойствами и применением стеклообразующих систем Ge-S-Bi и $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и влиянием Bi на их свойства.

В **главе 2** описана методика дилатометрических, пикнометрических и ДСК измерений. Самостоятельный интерес представляет математический аппарат, использованный для теоретической оценки и прогнозирования термодинамических характеристик, основанный на обработке данных ДСК измерений. Описана многопараметрическая модель, основанная на статистической термодинамике. К сожалению, нет оценки, как на расчете параметров статистической модели и термодинамических функций отражается погрешность исходных данных (погрешность измерений ДСК $\sim 2\%$ и волюмометрии $\sim 5\%$).

В **главе 3** приведены результаты исследования халькогенидных Ge-S-Bi и теллуритных $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ стекол методами ДСК, дилатометрии, пикнометрии. На их основе получены температурные зависимости теплоемкости, стандартные термодинамические функции, включая энтальпии образования. На основе термодинамических данных выполнен количественный прогноз кристаллизационной устойчивости стекол, подкрепленный данными рентгенофазового анализа. Приведены оценки степеней окисления висмута в стеклах.

При знакомстве с работой возник ряд вопросов и замечаний.

Замечания

1. В работе нет информации, подтверждающей характеристики исследуемых образцов (состав, состояние, однородность).
 2. Как объясняется немонотонность зависимости плотности стекол от содержания серы в $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0.02}$ (табл. 3.3): выпадает значение плотности состава $\text{GeS}_{1.35}\text{Bi}_{0.02}$.
- Связано ли это с особенностями данного состава или неточностью измерений (к сожалению, при описании пикнометрической методики не упомянуто число измерений для расчета погрешности, а в тексте отсутствуют исходные экспериментальные данные).

3. В работе несколько раз упомянут метод нелинейной регрессии (напр. стр. 56 и 76), но не приведено само уравнение регрессии. О каких регрессионных зависимостях от состава стекла идёт речь в пункте 3.2 задач исследования и пункте 2 выводов диссертации?
- Уравнение регрессии, приведённое на рис. 3.3 для монотонно убывающих значений, прогнозирует существование экстремума для величины h^* . Связано ли это с неудачным выбором уравнения регрессии (полином 2-го порядка) или отражает реальное свойство системы?
6. Можно ли каким-то образом оценить погрешность рассчитанных термодинамических свойств с учётом погрешности использованных в расчёте экспериментальных данных?
- Погрешность измерений плотности табл. 3.3 и 3.12 не позволяет увидеть различие плотности при температурах 20 и 75 °С, при этом расчет, опирающийся на экспериментальные значения, должен иметь подобную погрешность на рис. 3.4. и 3.15 соответственно.
 - Зависимости плотности от температуры и содержания серы на рис.3.4 и 3.12 не проходят через экспериментальные точки, которые в пределах погрешности имеют равные значения (см. табл. 3.3 и 3.12). Как была выполнена экстраполяция "с использованием экспериментальных данных" на широкий интервал температур.
 - Погрешность расчетных и литературных значений энтальпии, использованных для определения валентно-орбитальных характеристик, достигает ~5% в табл. 3.6 и ~0.8% в табл. 3.15, поэтому результаты расчета заряда в табл. 3.7, 3.8 и 3.16, 3.17 должны иметь сопоставимую погрешность. При этом степень окисления висмута в стекле, приведённая в табл. 3.8 и 3.17, для разных составов практически неразличима. Превышает ли степень окисления висмута значения +3 в табл. 3.17 (и +2 в табл. 3.8)?
7. По расчётам равновесного состава.
- По существу работы не представляется необходимым обсуждать и моделировать состав газовой фазы, равновесный стеклу, расплаву или твердому раствору (см. рис. 3.5, 3.6, и далее).

- Вызывает вопрос возможность существования и рост доли жидких компонентов Bi и GeS в равновесии с кристаллической фазой при низких (300-400 К) температурах на рис.3.6.

Менее существенные замечания и неточности в формулах.

Пропущены индексы в ур. 2.35.

Не расшифрованы обозначения W в формулах 2.23-2.24 и m_i в сносках к табл. 3.2 и 3.1, смысл "Списка условных обозначений" теряется, когда в нём приведены далеко не все обозначения.

Величина ΔV в формуле 2.21 – очевидно изменение объёма, а не температуры.

Сбой нумерации рисунков (см. рис. 3.17–3.19)

Заключение

Замечания не обесценивают результаты и выводы работы.

Диссертационная работа Балугеовой Кристины Вадимовны "Термодинамика висмутсодержащих халькогенидных и теллуридных стекол для волоконной оптики" содержит методику термодинамического прогнозирования кристаллических фаз в стеклах, представляющую интерес для развития физической химии стеклообразного состояния и для волоконной оптики. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой и соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9-14), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Цель диссертационной работы можно считать достигнутой: экспериментально определены физико-химические свойства, на основе которых рассчитаны термодинамические функции изученных стёкол в большом температурном интервале, предложен критерий кристаллизационной устойчивости стекол. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях в международных и российских научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и в 15 тезисах конференций. Содержание автореферата в целом соответствует тексту диссертационной работы.

Работа построена на экспериментальных данных и результатах расчета, основанных на предложенной методике, полученных с участием автора и со-

ответствует направлению исследований "Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов". Это позволяет утверждать, что Балужева Кристина Вадимовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия, хим. науки),
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН),
ведущий научный сотрудник
тел. +79101207768,
e-mail: vbfedoseev@yandex.ru

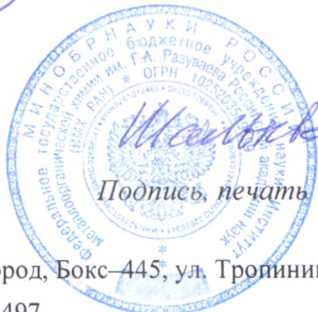

Подпись

6.10.2022

дата

Виктор Борисович Федосеев

Подпись д.х.н. Федосеева В.Б. заверяю:
Ученый секретарь ИМХ РАН



Подпись, печать

К.Г. Шальнова

Служебный адрес: 603950, г. Нижний Новгород, Бокс-445, ул. Тропинина, 49,
тел.: +7 (831) 462-7709, Факс: +7 (831) 462-7497.