

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Тюриной Елизаветы Александровны
«Получение и физико-химические свойства особо чистых стекол системы
 $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ ($x = 0-15$; $y = 40-42$) для инфракрасной оптики», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.1. – Неорганическая химия

Диссертационная работа Тюриной Елизаветы Александровны посвящена получению и исследованию свойств особо чистых стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ ($x = 0-15$; $y = 40-42$). Такие стекла являются перспективными материалами для изготовления волоконных световодов и оптических стеклокерамик, прозрачных в ближнем и среднем инфракрасном (ИК) диапазонах. Выраженная способность растворять редкоземельные элементы (РЗЭ) делает стекла этой системы перспективными материалами для источников излучения, усилителей и лазеров среднего ИК диапазона.

Актуальность. Исследованию свойств стекол системы Ga – Ge – S посвящено достаточно большое число работ. Однако преимущественно в них рассматриваются стекла, относящиеся к разрезу $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, с 10–30 мол. % Ga_2S_3 , что соответствует содержанию серы 64–66.7 ат. %. Свойства стекол с атомной долей серы не более 60 ат. % исследованы в единичных работах. Возрастающий практический интерес к таким стеклам обусловлен тем, что с уменьшением содержания серы увеличивается растворимость РЗЭ, улучшаются параметры люминесценции, повышается прозрачность в среднем ИК диапазоне, снижается коэффициент термического расширения. Это определяет актуальность комплексного исследования свойств стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ ($x = 0-15$; $y = 40-42$).

Ключевая проблема получения особо чистых стекол системы Ga – Ge – S заключается в крайне низкой летучести галлия в форме простого вещества и сульфидов. Это делает невозможным дистилляционную очистку стеклообразующего расплава, которая является основным способом снижения содержания примесей. Поэтому задача разработки новых способов получения особо чистых стекол на основе сульфидов германия и галлия является актуальной.

Целью диссертационной работы Тюриной Елизаветы Александровны было исследовать физико-химические, оптические свойства, кристаллизационную устойчивость и фазообразование при кристаллизации стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ ($x = 0-15$; $y = 40-42$) и разработать способ их получения с низким содержанием лимитируемых примесей. Для достижения поставленной цели был успешно решен ряд научных задач, включающих: 1) определение характеристических температур стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ ($x = 0-15$; $y = 40-42$) и расчет параметров кристаллизационной устойчивости на основе этих температур; 2) исследование

прозрачности стекол в ближнем и среднем ИК диапазонах и влияния химического состава на положение коротковолновой и длинноволновой границ пропускания. Установление составов стекол по совокупности свойств наиболее подходящие для изготовления волоконных световодов и оптической стеклокерамики; 3) исследование фазообразования при кристаллизации стеклообразующих расплавов и стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 0-15$), определение фазового и химического состава кристаллов, их размера и микроструктуры; 4) разработку способа получения стекол системы $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{S}$ с низким содержанием примесей, включающего синтез, очистку и вакуумную загрузку в реактор сульфида германия(II) пропусканием паров серы над германием и синтез сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой; 5) получение контрольных образцов стекол с содержанием примеси водорода в форме SH-групп не более 1 ppm(ат.); гетерогенных включений микронного размера < 100 шт./см³.

Диссертация Тюриной Елизаветы Александровны состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Работа изложена на 179 страницах машинописного текста, содержит 80 рисунков и 17 таблиц, список литературы включает 221 источник.

Во введении обоснована актуальность получения и исследования свойств стекол системы $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{S}$, указаны основные проблемы в этой области. На основании этого сформулированы цель работы и задачи, решение которых необходимо для достижения поставленной цели. Представлены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор свойств стекол системы $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{S}$, известных к настоящему времени. Описаны существующие способы получения этих стекол, подчеркнуты принципиальные трудности синтеза и глубокой очистки шихты, связанные с низкой летучестью галлия в форме простого вещества и халькогенидов.

Во второй главе представлена экспериментальная часть работы, описаны методики исследования физико-химических, оптических свойств стекол, их кристаллизационной устойчивости. Приведены результаты исследования фазообразования при кристаллизации стеклообразующих расплавов и стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 0-15$). Показано, что кристаллизация расплавов дополнительно усложняется микроликвацией. Приведено описание разработанного способа получения стекол систем $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{S}$ и $\text{Ga} - \text{Sb} - \text{S}$, включающий синтез и загрузку в реактор сульфида германия(II) и сульфида сурьмы(III) пропусканием паров серы над соответствующим простым веществом, и синтез сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой. Способ позволяет получать образцы стекол с рекордно низким содержанием оптически активных примесей для систем на основе сульфидов германия и галлия.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. В работе впервые отмечается существенное влияние изоморфизма на фазообразование в системе $\text{Ga}_x\text{Ge}_{100-x}\text{S}_{100-y}$. Установлено, что при кристаллизации стеклообразующих расплавов образуются твердые растворы на основе сульфида галлия(III) и сульфидов германия, а не бинарные сульфиды, как считалось ранее. Твердые растворы формируются в виде скелетных кристаллов, расщепление при росте которых приводит к образованию дендритной кристаллической структуры. Впервые показано, что для системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ характерна микроликвация с образованием сферических включений со средним размером 0.8–3 мкм и бóльшим, по сравнению с основным стеклом, показателем преломления. Обсуждаются ключевые преимущества разработанного способа, определяющие возможность получения образцов с низким содержанием примесей.

Соответствие паспорту специальности. Тема и содержание диссертации полностью соответствуют паспорту специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки) по следующим пунктам:

2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

3. Химическая связь и строение неорганических соединений;

5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.

Неорганические наноструктурированные материалы;

Раскрытие результатов. Основные научные результаты, выводы и положения, выносимые на защиту, достаточно полно раскрыты в 5 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК (Journal of Non-Crystalline Solids, Неорганические материалы), 1 статье сборника трудов международной конференции (2022 International Conference Laser Optics) и 9 тезисов докладов российских и международных конференций. Содержание автореферата соответствует диссертационной работе.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые установлено, что кристаллизационная устойчивость расплавов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 0-8$), характеризуемая объемной долей кристаллических включений, и соответствующих им стекол, определяемая параметром ΔT , имеет противоположно направленные зависимости от состава. С одной стороны, параметр ΔT уменьшается с увеличением содержания галлия, с другой – снижается объемная доля кристаллических включений при закалке расплава.

В работе впервые показано существенное влияние изоморфизма на химический состав и микроструктуру фаз, образующихся при кристаллизации расплавов и стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 10-15$). Установлено образование твердых растворов в матрице стекла, изоструктурных полиморфным модификациям сульфидов галлия и германия. Выявлено влияние концентрации

германия на устойчивость твердого раствора $\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ с кубической сингонией элементарной ячейки.

Впервые обнаружено, что при закалке расплавов $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 10\text{--}15$ ат. %) твердые растворы формируются в виде скелетных кристаллов, расщепление при росте которых приводит к образованию дендритной кристаллической микроструктуры.

Впервые в системе $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 0\text{--}15$ ат. %) обнаружено и охарактеризовано микроликвационное расслоение.

Разработан способ получения особо чистых стекол систем $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{S}$ и $\text{Ga} - \text{Sb} - \text{S}$, включающий синтез, очистку и вакуумную загрузку сульфида германия(II) или сульфида сурьмы(III) и синтез сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой. Способ позволяет изготавливать образцы с содержанием примеси водорода в форме SH-групп не более 1 ppm(ат.) и гетерогенных включений микронного (1–100 мкм) и субмикронного (0.1–1 мкм) размеров не более 100 шт./см³.

Практическая значимость Установлены составы стекол в системе $\text{Ga}_x\text{Ge}_y\text{S}_{100-y}$ ($x = 0\text{--}8$; $y = 40\text{--}42$ ат. %), которые по совокупности физико-химических, оптических свойств и кристаллизационной устойчивости наиболее пригодны для изготовления волоконных световодов. Определены условия получения этих стекол, исключающие образование кристаллических включений размером более 0.1 мкм в количестве, превышающем 100 шт./см³.

Закономерности, выявленные в результате исследования фазообразования при кристаллизации расплавов и стекол $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$ ($x = 10\text{--}15$), являются научными основами для разработки оптической стеклокерамики, обладающей высокой прозрачностью в спектральном диапазоне 2–10 мкм и улучшенными по сравнению со стеклом механическими свойствами.

Особо чистые стекла, полученные по разработанному способу, могут быть использованы для изготовления волоконных световодов с низкими оптическими потерями в спектральном диапазоне 1–6 мкм.

Высокая степень достоверности полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментально полученных данных, представленных в работе, и обеспечивается правильной постановкой эксперимента и использованием современного научного оборудования и физико-химических методов анализа.

Выводы диссертационной работы раскрывают ее суть и соответствуют поставленной цели и задачам исследования.

Сильной стороной работы является целостность всего исследования, выбрана интересная и сложная система Ga-Ge-S , проведено термодинамическое моделирование процессов синтеза с участием галогена, изучены процессы кристаллизации, в том числе концентрационные зависимости старта кристаллизационных процессов при изовалентном замещении германия на

галлий. Действительно убедительным выглядит доказательство формирования и существования твердого раствора сульфидов германия и галлия в системе $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$, полученное подробными исследованиями дифракционной картины после кристаллизации составов. Важным является и практическая ценность данного аспекта – возможность синтезировать объемные образцы стеклокерамики. Обнаружена интересная особенность, связанная с обратной зависимостью параметра ΔT и объемной долей кристаллических включений при увеличении содержания галлия. В обычных системах эта зависимость ровно обратная, в том числе в халькогенидных. Нельзя не отметить и достижения в работе, связанные с организацией процесса синтеза стекол, позволившего провести очистку от примесей и одновременно синтезировать стекло без потери состава. Именно этот аспект позволил автору изучить столь сложную систему и получить значимые и новые результаты в работе. Также следует отметить очень грамотное изложение материалов исследования, отсутствие грамматических и пунктуационных ошибок или опечаток, что также характеризует автора диссертационной работы как сформировавшегося ученого.

Замечания. Несмотря на высокий научный уровень работы, она вызывает некоторые вопросы и замечания.

1. В работе не указаны скорости охлаждения образцов стекол и влияние объема синтезированного стекла на скорость охлаждения образца. Упоминается начальная и конечная температуры «охлаждение в воду» или «охлаждение в воздух» в том время как более научный подход — это указание скорости в том числе закона скорости охлаждения. В промышленной реализации синтеза этот фактор будет иметь важное значение.
2. Кристаллизационная устойчивость стеклообразующих составов автором рассмотрена подробно, однако не уделено внимание кинетическим аспектам процессов кристаллизации. Возможно такие исследования проводились, но в работе не указаны.
3. Тепловые эффекты сильно зависят от термической истории объектов. Несмотря на то, что процессы синтеза образцов проходили в идентичных условиях полезно все образцы термообработать в изостатических условиях. Влияла ли история термообработки на сдвиги тепловых эффектов?
4. Проводилось ли автором термодинамическое моделирование реакций с учетом возможности вступать соединений германия и галлия с реакционным сосудом – кварцевым стеклом, к тому же в ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения Si-O (см. рис. 43)?
5. Не совсем удачная фраза «Разработанный способ получения особо чистых стекол систем Ga – Ge – S и Ga – Sb – S позволяет на 1,5–2 порядка снизить содержание лимитируемых примесей по сравнению с традиционным методом» на стр. 143

диссертации. Так на 1 или 2 порядка снижается концентрация и каких конкретно примесей и правильно указывать отсылку на традиционный метод, так как таких методов очень много. При этом в тексте диссертации есть описание этого традиционного метода на стр.6, но после его описания встречается фраза «Это позволяет снизить содержание примесей на 1–2 порядка по сравнению с простым синтезом», что вносит некоторую сумятицу в понятия «традиционный», «простой» и разработанные методы очистки.

Указанные замечания не снижают качество рецензируемой работы и не влияют на степень достоверности научных результатов и выводов диссертанта.

Из проведенного анализа диссертации, автореферата и публикаций Тюриной Елизаветы Александровны следует, что цель работы достигнута, а поставленные задачи выполнены.

Заключение

Диссертационная работа Тюриной Елизаветы Александровны «Получение и физико-химические свойства особо чистых стекол системы $\text{Ga}_x\text{Ge}_{y-x}\text{S}_{100-y}$ ($x = 0-15$; $y = 40-42$) для инфракрасной оптики» соответствует паспорту специальности 1.4.1. – Неорганическая химия. По своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений, выводов и достоверности результатов диссертационная работа Тюриной Елизаветы Александровны полностью соответствует всем требованиям к кандидатским диссертациям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в действующей редакции. Автор диссертации, Тюрина Елизавета Александровна, заслуживает присвоения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент: кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной химии института машиностроения, материалов и транспорта Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого»

Семенча Александр Вячеславович



Контактная информация: ФГАОУ ВО СПбПУ, ИММиТ, кафедра прикладной химии

Адрес места работы: ФГАОУ ВО СПбПУ

195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, Химический корпус

Телефон: +7 (812) 552-65-23

E-mail: asemencha@spbstu.ru

«11» октября 2024 г.

