

В диссертационный совет 99.2.159.02
при Российском химико-технологическом университете
имени Д. И. Менделеева и Южно-Российском государственном
политехническом университете (НПИ) имени М. И. Платова

О Т З Ы В

официального оппонента
на диссертационную работу Бутенкова Дмитрия Андреевича на тему
«Синтез, структура и физико-химические свойства
оксохлоридных свинцовых стёкол»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 2.6.14.
«Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»

Диссертация Бутенкова Д.А. посвящена актуальным материаловедческим вопросам создания новых оптических ИК-люминесцентных стеклянных материалов, излучение которых покрывает область от 800 до 3000 нм. Непрерывный рост и развитие технологий в области оптики и фотоники стимулируют поиск новых функциональных материалов с управляемыми спектрально-люминесцентными характеристиками, а также с повышенной стойкостью к термическим и химическим воздействиям. В диссертации описаны фундаментальные закономерности «состав — структура — свойства» для оксохлоридных свинцовых стеклообразующих систем с упором на оптические и люминесцентные характеристики. Важным с практической точки зрения результатом является демонстрация люминесценции в спектральной области 2–3 мкм, полученной за счёт легирования стёкол ионами Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} . В диссертационной работе раскрывается влияние $PbCl_2$ на структуру стеклообразной сетки стёкол на основе B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , TeO_2 , а также показана возможность управления физико-химическими свойствами стёкол за счёт введения $PbCl_2$. Отдельным достоинством работы является большое количество полученных новых экспериментальных данных. Материал логично изложен, научные положения обоснованы, достоверность сведений подтверждается применением современных аналитических методов.

Научная новизна диссертационной работы

Впервые получены смешанные стёкла в системах: $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$ и уточнены области стеклообразования по хлориду свинца. Оптимизирована лабораторная методика синтеза. Установлено влияние компонентов шихты на структурные характеристики и физико-химические свойства синтезированных стекол. Методами колебательной спектроскопии установлено деполимеризирующее действие хлорида свинца: Встраивание PbCl_2 в стеклообразную сетку идёт в по механизму разрушения пирамид $[\text{PbO}_4]$ и мостиковых связей $\text{Pb}-\text{O}-\text{Э}$, также $\text{Э}-\text{O}-\text{Э}$ ($\text{Э} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Te}$). При этом уменьшается энергия фононов стёкол. Получены фундаментальные сведения о свойствах стёкол: термических, механических, физических, оптических и спектрально-люминесцентных.

Практическая значимость диссертационной работы

В диссертационной работе предложена концепция управления свойствами оксидных стёкол за счёт модифицирования их химического состава введением PbCl_2 . Получены стёкла, относящиеся к классу сверхтяжёлых флинтгов ($n_d > 1,9$; $V_d < 20$), при этом с шириной оптической запрещенной зоны более 3,4 эВ, что важно для оптики.

На основе стёкол состава $30\text{PbCl}_2-35\text{PbO}-35\text{GeO}_2$ и $50\text{PbCl}_2-50\text{TeO}_2$, легированных Tm^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} , получена люминесценция в спектральном диапазоне 1,4–3 мкм, что важно для создания твердотельных лазеров и волоконно-оптических систем связи.

Обоснованность и достоверность результатов диссертационного исследования обусловлена применением современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа: спектрально-абсорбционного анализа, спектрофлуориметрии, ИК-Фурье спектроскопии, спектроскопии КРС, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализом, термического анализа. Достоверность полученных данных подтверждается их воспроизводимостью и статистической значимостью массива полученных данных. Подтверждением достоверности и новизны полученных в работе результатов являются публикации в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах.

Результаты диссертационной работы были доложены на множестве научных международных и всероссийских конференций в области технологии функциональных материалов, оптики и фотоники и были опубликованы в высокорейтинговых рецензируемых журналах «Journal of Non-Crystalline Solids» (Q2), «Ceramics» (Q2) и «Стекло и керамика» (Q3), «Russian Journal of General Chemistry» (Q4) индексируемых в международных системах цитирования Web of Science и Scopus.

Диссертация Бутенкова Дмитрия Андреевича состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части и итогов работы, общим объемом 202 страницы, включая 102 рисунка, 39 таблиц, 299 литературных ссылок.

Во **введении** диссертант приводит информацию об актуальности темы, излагает цель и задачи диссертационной работы. Сформулирована научная новизна, теоретическая значимость и практическая ценность работы; кратко описаны объекты и методики исследований; приведены положения, выносимые на защиту и информация о достоверности и реализации результатов работы. Указан личный вклад автора и данные по апробации работы; указаны публикации и обосновано соответствие содержания работы паспорту специальности. Приведены сведения о структуре и объёме диссертации.

В **первой главе** приведен обширный обзор современной научной литературы, в котором автор рассматривает основные инфракрасные материалы, их преимущества и недостатки. Приведены сведения о галогенидах свинца, стёклах на их основе. Основная часть литературного обзора посвящена стёклам, содержащим $PbCl_2$, рассмотрены методы их получения и свойства. На основании выполненного обзора литературы автором сделан вывод о возможности получения стёкол, излучающих в инфракрасном диапазоне и перспективности исследований закономерности «состав — структура — свойства» для оксохлоридных систем. Отмечается, что из-за наличия в шихте галогенидных компонентов, необходимо подобрать условия синтеза для минимизации потерь на улетучивание и пирогидроллиз. Кроме того, необходимо исследовать химическую стойкость оксогалогенидных стёкол.

Во второй главе указаны используемые материалы и реактивы, описаны метод синтеза, методы исследования структуры и свойств синтезированных материалов.

В третьей главе представлены результаты синтеза и исследования характеристик стёкол в системах $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$. Автором были получены стекла исследуемых систем в широких концентрационных диапазонах: от 0 до 50 мол.% PbCl_2 , исследованы их физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства. Установлено деполимеризующее действие хлорида свинца с помощью ИК-Фурье и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Встраивание хлорида свинца идёт в первую очередь по механизму разрушения пирамид $[\text{PbO}_4]$ и мостиковых связей $\text{Pb}-\text{O}-\text{Э}$, также $\text{Э}-\text{O}-\text{Э}$ ($\text{Э} = \text{B, Si, Ge, Te}$). Впервые для оксохлоридных свинцовых стёкол изучены спектры и кинетики затухания люминесценции РЗ-ионов (Nd^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+}) в области 0,8–3,0 мкм. Для иона Nd^{3+} в системе $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$ выполнены расчёт по теории Джадда — Офельта. Исследована химическая стойкость стёкол. Установлены зависимости характеристических температур, микротвёрдости, ширины оптической запрещённой зоны, границы ИК-пропускания, показателя преломления, химической стойкости от содержания PbCl_2 в стёклах.

Итоги работы резюмируют полученные данные и формулируют основные выводы диссертации. Сообщается, что в результате проведённого диссертационного исследования получены фундаментальные данные о стеклообразовании и свойствах оксохлоридных свинцовых стёкол. Систематически исследована структура сетки стёкол, а также их термические, механические, физические, оптические и спектрально-люминесцентные свойства. Изучена химическая стойкость стёкол, а также стабильность их люминесцентных характеристики.

Все вышесказанное позволяет заключить, что полученные автором результаты и выводы обладают новизной, а выполненная работа представляет научный интерес и имеет перспективы практического применения.

Основные замечания и вопросы по работе

1. При интерпретации спектров комбинационного рассеяния света и ИК-Фурье-спектроскопии следует обозначения различных структурных фрагментов включать в квадратные скобки [], чтобы визуально отличать их от

формул соединений.

2. Существует разделение на два типа колебаний: валентные – с изменением длин связей между атомами, и деформационные – с изменением (валентных) углов между связями. Дальнейшее выделение каких-либо видов связано уже с тем, как в результате смещений атомов меняется симметрия молекулы относительно элементов симметрии: симметричное-антисимметричное, чётное-нечётное и т.д. При описании структуры стёкол принято ограничиться валентными и деформационными колебаниями.

3. Диссертант приводит многочисленные обобщающие таблицы в литературном обзоре и в экспериментальной части. Следует для одних и тех же параметров придерживаться единых единиц измерения. Например - минуты для времени выдержки расплава, микросекунды для значений времён жизни возбуждённых состояний РЗ-ионов.

4. По тексту работы встречаются технические опечатки и орфографические ошибки.

Указанные вопросы замечания не влияют на общую положительную оценку работы Бутенкова Дмитрия Андреевича «Синтез, структура и физико-химические свойства оксохлоридных свинцовых стёкол». Автором выполнен большой объем экспериментов, связанных с синтезом и исследованием структуры и свойств новых материалов. Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, результаты которого показывают возможность практического использования новых ИК-люминесцентных материалов и перспективность дальнейшего развития этого направления исследований.

Заключение

Рассмотренная диссертационная работа обладает актуальностью, а представленные в ней результаты достоверны и обладают научной новизной. Результаты работы были доложены на тематических международных и отечественных конференциях, и опубликованы в ведущих научных рецензируемых журналах. Число публикаций автора соответствует критериям пункта 13 раздела II Положения Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней". По теме диссертации опубликовано 10 работ, индексируемых в базах данных Scopus и

Web of Science, в том числе 5 публикаций – в журналах, входящих в перечень ВАК РФ. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают основное содержание диссертационной работы.

Актуальность и значимость проведённых Бутенковым Д.А. исследований подтверждается также многочисленными грантами и стипендиями, которыми была поддержана диссертация.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в следующих организациях Российской Федерации, деятельность которых лежит в области исследования и производства новых люминесцентных материалов: Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН), Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН), ООО «Лазерные компоненты».

Диссертационная работа Бутенкова Дмитрия Андреевича «Синтез, структура и физико-химические свойства оксохлоридных свинцовых стёкол», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная для развития материаловедения научная задача по получению фундаментальных данных о стеклообразовании и свойствах оксохлоридных свинцовых стёкол в системах $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{V}_2\text{O}_3$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$. По тематике, методам исследования, предложенным научным положениям диссертационная работа соответствует пунктам 1 и 3 паспорта специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Считаю, что по актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости, личному вкладу автора диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Автор диссертационной работы «Синтез, структура и физико-химические свойства оксохлоридных свинцовых стёкол» Бутенков Дмитрий Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Официальный оппонент,

Заведующий лабораторией спектроскопии кристаллов и стёкол
отдела лазерных материалов и фотоники

Научного центра лазерных материалов и технологий имени В.В. Осико

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук»,

кандидат физико-математических наук

 **В.Е. Шукшин**
03.06.2026

Шукшин Владислав Евгеньевич

Адрес: 119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38.

E-mail: shukshinve@lst.gpi.ru

Официальный телефон: +7 (499) 503-8777 доб.595.

Подпись руки заведующего лабораторией спектроскопии кристаллов и стёкол
отдела лазерных материалов и фотоники Научного центра лазерных
материалов и технологий имени В.В. Осико Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»,
кандидата физико-математических наук Шукшина Владислава Евгеньевича
удостоверяю:


Заведующий лабораторией
10927-008
Шукшин В.Е.
ЗАВЕРЯЮ
СЕКРЕТАРЬ ИОФ РАН
Глушков В.В.