

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и инновациям
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
доктор химических наук, доцент
Шарафан Михаил Владимирович

« 05 » _____ 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» на диссертационную работу Бутенкова Дмитрия Андреевича «Синтез, структура и физико-химические свойства оксохлоридных свинцовых стёкол», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность диссертационного исследования

Развитие приборов инфракрасного диапазона ограничено номенклатурой материалов. Она представляет собой несколько десятков используемых кристаллов, стёкол и плёнок. Главным требованием к материалам инфракрасной техники является способность пропускать длинноволновое излучение. Таким свойством обладают соединения с преимущественно бескислородным характером химических связей. По сравнению с оксидными соединениями такие материалы имеют существенно сниженные механические характеристики и нестабильны в условиях атмосферы. По этим причинам поиск новых люминесцентных, лазерных и оптических материалов с улучшенной стабильностью для инфракрасного диапазона спектра является актуальной задачей. Одним из вариантов решения задачи представляется модифицирование химического состава известных материалов с целью улучшения функциональных свойств. Наиболее часто при работе в данном направлении в качестве модификаторов выбирают фториды, в частности фторид свинца. При этом в открытых источниках данных по введению в состав оксидных стёкол хлоридов, бромидов и йодидов на порядки меньше. Установлено, что стёкла, содержащие $PbCl_2$, синтезировали и исследовали как твердотельные электролиты и люминофоры видимого диапазона, однако данные о стеклообразовании, структуре сетки и физико-химических свойствах

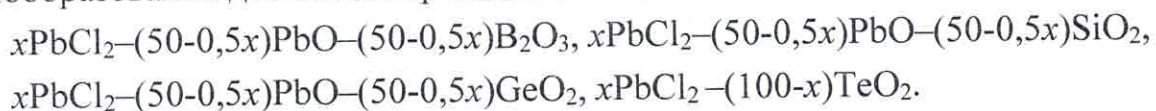
названных материалов носят обрывочный характер.

Итак, поисковые исследования новых оптических стёкол на основе свинцовых оксохлоридных систем и изучение их физико-химических свойств являются **актуальными**, а результаты имеют фундаментальное и прикладное значение.

Таким образом, диссертационная работа Бутенкова Дмитрия Андреевича посвящена актуальной **цели** – получение фундаментальных данных о стеклообразовании и свойствах оксохлоридных свинцовых стёкол.

Для достижения цели автором были сформулированы следующие **задачи**:

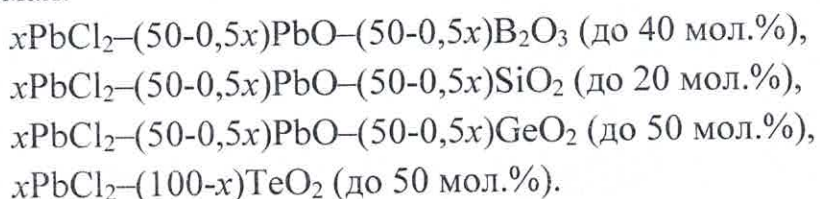
1. Подобрать условия синтеза и определить области стеклообразования для оксохлоридных свинцовых стёкол в системах:



2. Исследовать структуру синтезированных стёкол и влияние химического состава на структуру. Исследовать термические, механические, физические и оптические свойства стёкол. Установить закономерности «состав-структура-свойства» стёкол.

3. Синтезировать легированные РЗ-ионами (Nd^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+}) стёкла и исследовать их спектрально-люминесцентные свойства.

Научная новизна работы состоит в том, что автором впервые синтезированы новые составы стёкол с высоким содержанием PbCl_2 в системах:



Исследованы физико-химические термические, механические, физические и оптические свойства стёкол и установлены закономерности «состав-структура-свойства» для ряда оксохлоридных свинцовых стёкол. Впервые методами колебательной спектроскопии исследовано влияние PbCl_2 на структуру сетки оксохлоридных свинцовых стёкол. Установлено деполимеризирующее действие хлорида свинца. Встраивание хлорида свинца идёт в первую очередь по механизму разрушения пирамид PbO_4 и мостиковых связей Pb-O-Э , также Э-O-Э ($\text{Э} = \text{B, Si, Ge, Te}$). Важным следствием введения PbCl_2 является уменьшение энергии фононов стёкол.

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.

Получены данные по диапазонам прозрачности стёкол. Установлено, что

добавление PbCl_2 увеличивает диапазон пропускания как в УФ-диапазоне, так и ИК-диапазоне спектра. Для лучшего состава $50\text{PbCl}_2\text{--}50\text{TeO}_2$ диапазон пропускания составляет 0,35–6,5 мкм.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в предложенной автором концепции улучшения функциональных свойств оксидных стёкол за счёт введения в качестве модификатора PbCl_2 . Также на основе стёкол состава $30\text{PbCl}_2\text{--}35\text{PbO--}35\text{GeO}_2\text{--REF}_3$ и $50\text{PbCl}_2\text{--}50\text{TeO}_2\text{--REF}_3$ ($\text{RE} = \text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$), получена люминесценция в области 0,8–3,0 мкм с значениями времён жизни, превосходящими известные оксидные и оксофторидные стеклообразующие системы. Материалы перспективны для применений в устройствах активной оптики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Условия синтеза и области стеклообразования для оксохлоридных свинцовых стёкол в системах $x\text{PbCl}_2\text{--}(50\text{--}0,5x)\text{PbO--}(50\text{--}0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{PbCl}_2\text{--}(50\text{--}0,5x)\text{PbO--}(50\text{--}0,5x)\text{SiO}_2$, $x\text{PbCl}_2\text{--}(50\text{--}0,5x)\text{PbO--}(50\text{--}0,5x)\text{GeO}_2$, $x\text{PbCl}_2\text{--}(100\text{--}x)\text{TeO}_2$.

2. Структура синтезированных стёкол и влияние химического состава на структуру. Экспериментальные данные о термических, механических, физических, оптических свойствах и химической стойкости стёкол. Закономерности «состав-структура-свойства».

3. Спектрально-люминесцентные свойства легированных РЗ-ионами ($\text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) оксохлоридных свинцовых стёкол.

Обоснованность и достоверность результатов диссертационного исследования обусловлена применением совокупности современных методов анализа и аналитического оборудования, включая энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ, термический анализ, оптическую микроскопию, рефрактометрию, спектрально-абсорбционный анализ, спектрофлуориметрию, ИК-Фурье спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света. Достоверность полученных результатов подтверждается статистикой экспериментов с воспроизводимыми результатами и сходимостью экспериментально полученных данных с результатами исследований других групп.

По результатам диссертации опубликованы 42 работы, из которых 10 работ, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, в том числе 5 статей в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также получен 1 патент на изобретение. Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях, посвященных проблемам функциональных материалов, оптики и фотоники.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Бутенкова Дмитрия Андреевича состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 202 страницы, включая 102 рисунка, 39 таблиц и библиографию, содержащую 299 наименований.

Во введении автор приводит обоснование актуальности темы диссертации, излагает цель и задачи диссертационной работы, научную новизну, теоретическую значимость и практическую ценность, описывает объекты и методики исследований, указывает положения, выносимые на защиту, дает информацию о достоверности результатов, реализации результатов работы, личном вкладе автора, апробации результатов, публикациях по теме диссертации, о структуре и объеме диссертации. Также приведены сведения о соответствии содержания диссертации паспорту специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Первая глава содержит обзор литературы, в котором рассматриваются галогениды свинца, а также стёкла, модифицированные ими. Анализируя современную литературу, автор отмечает, что исследований на данную тематику не так много, и в ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ уменьшается их количество. Автором диссертации отмечены преимущества $PbCl_2$ т.к. в нём получена люминесценция РЗ-ионов в диапазоне 2-5 мкм с большими временами жизни, его энергия фононов меньше, чем у фторида свинца, он менее гигроскопичный, чем бромид и йодид свинца, а также не чувствителен к УФ и видимому свету.

В обзоре литературы также приведен анализ методик синтеза и свойств стёкол, содержащих $PbCl_2$. Синтез таких систем требует тщательного подбора условий и температурно-временных режимов варки стекла вследствие летучести и склонности к пиролизу компонентов шихты. Оксохлоридные свинцовые стёкла в основном исследовались как твердотельные электролиты. Механические, оптические, и термические свойства исследовались в единичных работах. Данные о характеристических температурах представлены только температурами стеклования T_g и в редких случаях кристаллизации T_c . Структура сетки оксохлоридных стёкол на основе B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , и TeO_2 нуждается в уточнении. В доступной литературе нет данных о химической стойкости оксохлоридных стёкол, несмотря на предположения во многих публикациях о том, что они существенно устойчивее галогенидных систем.

Автор отмечает, что оксохлоридные свинцовые стёкла могут быть перспективны в ИК-фотонике, но данные в литературе скудны, времена жизни возбуждённых состояний РЗ-ионов исследованы в единичных работах. Люминесценция в среднем ИК-диапазоне в свинцовых оксохлоридных стёклах не исследовалась и не было попыток её зарегистрировать.

На основании аналитического обзора источников автором сформулированы цель и задачи диссертационного исследования и показана актуальность работы с потенциально возможным применением оксохлоридных свинцовых стёкол в качестве материалов электроники и фотоники.

Во второй главе автор обосновывает выбор объектов исследования, приводит характеристики используемых в работе материалов и реактивов, описывает используемое оборудование и методы исследования. Также в данной главе детально описаны основные аспекты практической части диссертационной работы: методики синтеза стёкол, методики измерения характеристик полученных стёкол.

Третья глава посвящена синтезу и исследованию основных характеристик оксохлоридных свинцовых стёкол, а также анализу влияния хлорида свинца на структуру сетки и свойства стёкол.

Стёкла синтезировали в системах $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$, были установлены пределы стеклообразования по PbCl_2 . Кроме того, для систем $\text{PbCl}_2-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{PbCl}_2-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ исследованы области стеклообразования во всём диапазоне составов. Для синтеза стёкол автором предложены лабораторные методики, включая использование тиглей с крышками и оптимизированные температурно-временные режимы варки, что позволяет получать образцы с минимальным отклонением реального химического состава от номинального. По результатам СЭМ-РСМА распределение компонентов шихты в стёклах однородное. Пределы областей стеклообразования обуславливаются ликвацией, но в системе $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$ он обусловлен кристаллизацией стеклообразующего расплава, что подтверждено методом РФА.

В главе подробно исследована структура сетки стёкол методами ИК-Фурье спектроскопии и комбинационным рассеянием света (КРС). Во всех рассмотренных оксохлоридных свинцовых системах PbCl_2 играет роль модификатора и деполимеризатора структурной сетки стекла. Встраивание хлорида свинца идёт в первую очередь по механизму разрушения пирамид PbO_4 и мостиковых связей $\text{Pb}-\text{O}-\text{Э}$, также $\text{Э}-\text{O}-\text{Э}$ ($\text{Э} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Te}$). Встраивание хлорида свинца в структуру сетки подтверждает факт появления в спектрах КРС уширенных колебательных мод, присущих связи $\text{Pb}-\text{Cl}$. Ещё одним важным выводом является уменьшение энергии фононов стёкол при введении в PbCl_2 состав стёкол за счёт уменьшения интенсивностей высокочастотных колебаний структурной сетки.

Детальное изучение свойств стекол системы $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$ показало, что в исследуемых стеклах введение

$PbCl_2$ приводит к линейному снижению значений температур стеклования и значений микротвёрдости, что вызвано разрушением мостиковых связей. Одновременно линейно увеличиваются молярный объем, ширина оптической запрещённой зоны, показатель преломления и граница ИК-пропускания стёкол. Изменения свойств объясняется изменениями в структуре сетки оксохлоридных стёкол. Также была исследована химическая стойкость стёкол и стабильность их характеристик в условиях климата Юго-восточной Азии.

В данной главе подробно рассмотрены оптические свойства стёкол. Введение хлорида свинца приводит к расширению как УФ, так и ИК-границы пропускания стёкол. Значения показателя преломления и числа Аббе позволяет отнести исследуемые стёкла к сверхтяжёлым флинтам.

Автором исследованы спектрально-люминесцентные свойства стёкол систем $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)B_2O_3$, $xPbCl_2-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)SiO_2$, $PbCl_2-(50-x)PbO-(50-x)GeO_2$, $xPbCl_2-(100-x)TeO_2$ легированных ионами Nd^{3+} . Согласно расчётам по теории Джадда-Офельта, происходит уменьшение параметров Ω_2 , Ω_4 и Ω_6 с увеличением концентрации $PbCl_2$ в составе стёкол. Это указывает на изменение локального окружения ионов Nd^{3+} с оксидного на более ионное (хлоридное). Изменение локального окружения приводит к уменьшению интенсивностей полос поглощения, а также к гипсохромному сдвигу спектров люминесценции и увеличению времени жизни уровня $^4F_{3/2}$ иона Nd^{3+} .

По совокупности физико-химических свойств для легирования редкоземельными ионами Ho^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} (0,15 - 2 мол. %) автором были выбраны оптимальные составы стёкол – $30PbCl_2-35PbO-35GeO_2$ и $50PbCl_2-50TeO_2$. Впервые для стёкол, содержащих $PbCl_2$, получена интенсивная инфракрасная люминесценция, в том числе в диапазоне 2-3 мкм. По сравнению с оксидными и оксофторидными стёклами на основе TeO_2 и GeO_2 , синтезированные образцы демонстрируют более длительное время жизни люминесценции.

Основные замечания и вопросы по работе

1. Синтез всех стёкол в диссертационной работе был проведен в корундовых тиглях и в атмосфере воздуха. Чем объясняется выбор? Проводились ли эксперименты по синтезу стёкол в других атмосферах и с использованием тиглей из других материалов? Возможно, варьируя условия синтеза, можно было бы получить более эффективную ИК-люминесценцию.

2. Насколько однородно распределение РЗ-ионов в матрицах оксохлоридных стёкол? Почему в германатную систему вводили только 0,15 мол. % легирующих добавок?

3. Автором работы приведены интенсивные параметры Джадда-Офельта и определены вероятности спонтанных переходов. Однако, не были

вычислены радиационное время жизни и коэффициенты ветвления. Учитывая, что экспериментальное время жизни было получено, вычисление радиационного времени жизни позволило бы соискателю рассчитать квантовую эффективность люминесценции, в частности для канала 1064 нм, которую можно было бы сравнить с данными из других научных источников.

4. Единица измерения сечения поглощения см^2 , т.е. σ_{abs} определяется как отношение коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ (см^{-1}) к концентрации активных ионов N (в см^{-3}). В подписи к таблице 3.17 ошибочно указано, что величина $\int \sigma(\nu) d\nu \lambda$ – является сечением поглощения.

5. Утверждение автора о связи параметров Ω_4 и Ω_6 исключительно с твердостью матрицы является неполным. Данные параметры отражают комплекс физико-химических и структурных свойств материала матрицы, включая жесткость, вязкость и поляризуемость, и не могут быть сведены только к механической твердости.

6. Текст диссертации содержит опечатки и грамматические ошибки, на страницах 11, 12, 110, 159.

Указанные замечания не снижают общего высокого научного уровня и ценности работы диссертанта. Поставленные цели достигнуты, задачи решены, полученные экспериментальные данные и их интерпретация не вызывают сомнения. Результаты диссертационной работы Бутенкова Дмитрия Андреевича могут быть рекомендованы к практическому использованию при синтезе ИК-люминесцентных стекол для фотоники.

Заключение

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 целостное и завершённое научное исследование, в рамках которого получен ряд новых результатов, представляющих несомненный фундаментальный и практический интерес. Материал диссертации изложен последовательно, рисунки и графики полно иллюстрируют полученные автором результаты.

Результаты диссертационной работы были доложены на международных и отечественных профильных конференциях, а также опубликованы в ведущих российских и зарубежных журналах: 10 публикаций в изданиях, индексируемых Web of Science, Scopus, в том числе 5 публикации в высокорейтинговых рецензируемых журналах «Journal of Non-Crystalline Solids» (Q1, K1) «Ceramics» (Q2, K2), «Стекло и керамика» (Q3, K1) и «Российский химический журнал» (Q4, K2), входящих в перечень ВАК. Число публикаций автора соответствует критериям пункта 13 раздела II «Положения

о порядке присуждения ученых степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают основное содержание диссертации.

Диссертация отличается логикой изложения и организации материала, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 2.6.14 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов». В частности, в соответствии с пунктом 1 направлений исследования в диссертационной работе получены новые составы стекол в системах $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$; а в соответствии с пунктом 3 направлений исследования проведено исследование физико-химических свойств стекол систем $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{SiO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$, $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$, легированных Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} , а также исследованы их функциональные и люминесцентные характеристики, приведены закономерности «состав-структура-свойства».

Результаты работы Бутенкова Д.А. могут быть рекомендованы для использования в следующих организациях Российской Федерации, деятельность которых лежит в области исследования и производства новых оптических и люминесцентных материалов: ООО «ВПГ Лазеруан» (ООО «ВПГ Лазеруан»)), АО «Оптиковолокonné системы», ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН), АО «НПО Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова».

По своей, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Синтез, структура и физико-химические свойства оксохлоридных свинцовых стёкол» полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, предъявляемым к кандидатским диссертациям, является завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема, получены фундаментальные данные о стеклообразовании и свойствах оксохлоридных свинцовых стёкол. В диссертации были поставлены задачи, для которых автор нашел новые научно обоснованные технические и технологические решения в области синтеза материалов с заданными функциональными свойствами, имеющие существенное значение для развития страны. Автор работы, **Бутенков Дмитрий Андреевич**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности

2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Отзыв на диссертацию и автореферат подготовлен:

доктором физико-математических наук, профессором кафедры теоретической физики и компьютерных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Исаевым Владиславом Андреевичем;

кандидатом физико-математических наук, доцентом кафедры радиофизики и нанотехнологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Хаммуд Алаа

Диссертация Бутенкова Д.А. «Синтез, структура и физико-химические свойства оксохлоридных свинцовых стёкол» и отзыв заслушаны, обсуждены и утверждены на расширенном заседании кафедры теоретической физики и компьютерных технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (КубГУ) (протокол № 12 от «29» мая 2026 г.). Отзыв одобрен единогласно участвовавшими в заседании специалистами путем открытого голосования: «За» – 12 человек, «Против» – нет, «Воздержались» – нет.

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры теоретической физики
и компьютерных технологий, профессор

В.А. Исаев

Кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры радиофизики
и нанотехнологий

А. Хаммуд

Декан физико-технического факультета
доктор физико-математических наук, доцент

Е.В. Строганова

Подписи профессора Исаева В.А. и доцента Хаммуд Алаа заверяю.

Ученый секретарь

совета университета, к.ф.н., доцент

Е.М. Касьянова

Сведения о ведущей организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»

Адрес: 350040, Краснодарский край, город Краснодар, улица Ставропольская, дом 149.

Тел.: +7(861) 219-95-02

Электронная почта: rector@kubsu.ru

Сайт: <https://www.kubsu.ru>