

На правах рукописи

Балуф

Балуева Кристина Вадимовна

**ТЕРМОДИНАМИКА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ
И ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук» (ИХВВ РАН)

Научный руководитель:

Кутьин Александр Михайлович
доктор химических наук, в.н.с.
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Институт
химии высокочистых веществ им. Г.Г.
Девярых РАН» (г. Нижний Новгород)

Официальные оппоненты:

Тверьянович Юрий Станиславович
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой лазерной химии и
лазерного материаловедения Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Санкт-Петербургский
государственный университет» (г. Санкт-
Петербург)

Федосеев Виктор Борисович
доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки «Институт металлорганической
химии им. Г.А. Разуваева РАН» (г. Нижний
Новгород)

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет им. Д.И.
Менделеева» (г. Москва)

Защита состоится «27» октября 2022 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу 603022, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1267> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

История получения и разработок многокомпонентных халькогенидных и теллуридных материалов насчитывает не одно десятилетие. Существующие и сложившиеся области их практического применения в фотонике, телекоммуникациях, волоконной оптике и других областях обусловлена не только многообразием возможных составов, но и рядом востребованных физико-химических свойств. Объекты настоящего исследования – стеклообразующие системы Ge-S-Bi и $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – являются перспективными основами для легирования как модифицирующими элементами для обеспечения требуемых физико-химических свойств, так и ионами редкоземельных элементов – для оптических.

Стекла Ge-S-Bi представляют интерес ввиду наличия у них широкой полосы люминесценции (1.2 – 2.3 мкм), обеспечиваемой активными центрами висмута. Природа таких центров по исследованиям в России и за рубежом, с физико-химической точки зрения свелась к выявлению взаимосвязи инфракрасной (ИК) люминесценции с высоковалентным состоянием, а в последних работах с низковалентным состоянием висмута. Используемый для определения стандартной энтальпии образования метод валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА) позволяет параллельно вычислить распределение зарядов на атомах. В работе эта возможность использована для определения степеней окисления Bi в стеклах Ge-S-Bi и $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в зависимости от их состава. Дополнительная информация о зависимостях валентного состояния висмута от состава стекла может расширить область их оптических приложений.

Стекла $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ показали возможность изготовления из них волоконных световодов и генерации суперконтинуума. Несмотря на то, что в этих стеклах люминесценция на висмутовых центрах не обнаружена, добавка Bi_2O_3 значительно влияет на их оптические и теплофизические свойства, способствуя увеличению их области пропускания в ИК диапазоне спектра, а также линейного и нелинейного показателей преломления.

Для контроля поведения стекол Ge-S-Bi и $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ на стадиях получения из них заготовок и последующей вытяжки волоконных световодов необходима информация об их термодинамических характеристиках. В литературе для отдельных составов исследуемых стеклообразующих систем кроме температур стеклования имеются ограниченные данные по плотности, коэффициенту термического расширения, но полностью отсутствует информация по температурным зависимостям стандартных волюметрических и калорических функций, в том числе по стандартным энтальпиям образования.

В связи с вышеизложенным, термодинамическое исследование висмутсодержащих стеклообразующих систем Ge–S–Bi и TeO₂–WO₃–Bi₂O₃ с расчетом степеней окисления висмута и возможных продуктов кристаллизации в зависимости от состава является важной и актуальной задачей.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 19-33-90220); Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ.

Цель работы

Разработка методик термодинамической характеристики стеклообразующих систем с их применением к халькогенидным GeS_sBi_{0.02} ($s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$) и теллуритным (78- x)TeO₂-22WO₃- x Bi₂O₃ ($x = 2, 5, 8$ мольн.%) висмутсодержащим стеклам, включающих калориметрический и волюметрический эксперимент с расчетом полного набора стандартных термодинамических функций стекол, расплавов и температурных зависимостей плотности и коэффициента термического расширения, а также исследование кристаллизационной устойчивости стекол с выявлением возможных продуктов и условий их кристаллизации.

Задачи исследования

Для халькогенидных GeS_sBi_{0.02} ($s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$) и теллуритных (78- x)TeO₂-22WO₃- x Bi₂O₃ ($x = 2, 5, 8$ мольн.%) висмутсодержащих стекол:

1. определить методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) теплоемкость стекла, расплава, в том числе переохлажденного, и определить характеристики стеклования; определить плотность и коэффициент термического расширения (КТР) методами пикнометрии и дилатометрии соответственно.
2. рассчитать комплекс стандартных термодинамических функций: теплоемкости $C_p^\circ(T)$, изменения энтальпии $H^\circ(T) - H_l^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T) - S_l^\circ(0)$ и энергии Гиббса $G^\circ(T) - H_l^\circ(0)$, включая температурные зависимости плотности и КТР по параметрам квазичастичной термодинамической теории стекла и расплава, найденным при совместной обработке данных калориметрического и волюметрического эксперимента.
3. показать, что описанная в пунктах 1, 2 методика позволяет:
 - 1) теоретически обоснованно экстраполировать калорические и волюметрические функции в низкотемпературную область до 0 К.
 - 2) предсказать термодинамические свойства в ряду соединений при промежуточных неисследованных составах по установленным регрессионным уравнениям параметров теории от состава.

4. определить стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$) исследуемых стекол путем сравнения определенной по данным ДСК энергии Гиббса с соответствующими значениями в области расплава, представляемого ассоциированным раствором из характеризуемых справочными данными компонентов. По найденным значениям ($\Delta_f H^\circ_{298}$) с использованием метода валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА) рассчитать распределение зарядов по атомам и определить валентное состояние висмута в зависимости от состава стекла.
5. для исследования кристаллизационной устойчивости стекол разработать основанную на методе минимизации энергии Гиббса методику термодинамического анализа возможных продуктов кристаллизации.

Научная новизна полученных результатов

Для четырех образцов халькогенидных $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$ ($s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$) и трех образцов теллуритных $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 2, 5, 8$ мольн.%) стекол:

1. Впервые методом дифференциальной сканирующей калориметрии (приборная база фирмы Netzsch) определены температурные зависимости теплоемкостей в стеклообразном, переохлажденном жидком и жидком состояниях.
2. Впервые определены стандартные термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H_i^\circ(0)$, $S^\circ(T)-S_i^\circ(0)$, $G^\circ(T)-H_i^\circ(0)$ указанных образцов и термодинамические характеристики стеклования (температура и скачок теплоемкости).
3. По разработанной методике для всех исследованных образцов стекол впервые установлены стандартные энтальпии образования. Расчеты основаны на сопоставлении энергии Гиббса представляемого ассоциированным раствором расплава и его переохлажденного состояния со значениями, полученными после обработки данных ДСК.
4. Ранее отсутствующая методика исследования кристаллизационной устойчивости стекол позволяет выявлять возможные продукты кристаллизации в зависимости от температуры и состава стекла. Наблюдаемые ДСК пики кристаллизации и их рентгенографическая расшифровка подтверждают предсказания методики, основанные на анализе термодинамического фактора.

Практическая ценность

Впервые полученные данные о теплоемкости, термодинамических функциях и характеристиках высокочистых 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 в зависимостях от их состава являются справочными данными и на

практике могут быть использованы для совершенствования синтеза стекол и получения оптических волокон. При этом теплоемкость и энтальпия – необходимые данные для оптимизации тепловых режимов обработки заготовок и вытяжки из них волоконных световодов.

Практически значимым результатом является разработанная на основе квазичастичной теории экспресс-методика обработки данных современного ДСК эксперимента по теплоемкости совместно с определением плотности и КТР, которая позволяет: 1) получить полный набор стандартных калорических (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) и волюметрических функций; 2) надежно экстраполировать указанные свойства в область низких температур до 0 К; 3) прогнозировать термодинамические функции неизученных стекол с промежуточными составами по вытекающему из теории параметрическому подобию свойств.

Наличие стандартных термодинамических функций (СТФ) дает возможность использовать наиболее эффективное предсказательное средство анализа многокомпонентных гетерофазных систем в химической термодинамике – метод минимизации энергии Гиббса. Его практически значимое применение в выполненной работе – методика прогнозирования кристаллизующихся компонентов с определением условий их выделения из переохлажденного расплава. Расчетная методика предварительного анализа кристаллизационной устойчивости стекол может сократить трудоемкие экспериментальные исследования при выборе и разработке новых материалов для волоконно-оптических приложений.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты определения теплоемкости стекла, расплава, характеристик стеклования методом ДСК, а также плотности и КТР методами пикнометрии и дилатометрии для 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.%) висмутсодержащих стекол.
2. Полный набор стандартных термодинамических функций для изученных стекол, включая температурные зависимости плотности и КТР, рассчитанный по параметрам квазичастичной термодинамической теории стекла и расплава, как результат совместной обработки данных калориметрического и волюметрического эксперимента. При этом методические дополнения пп 1, 2 включают:
 - результаты экстраполяции калорических и волюметрических функций в низкотемпературную область до 0 К.

- способ предсказания термодинамических свойств в ряду соединений при неисследованных составах по установленным регрессионным уравнениям параметров теории от состава.
3. Методика и результаты определения стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$) исследуемых стекол, а также результаты их использования для расчета распределения зарядов по атомам на основе метода валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА) с последующим определением валентного состояния висмута в зависимости от состава стекла. Установлено, что степень окисления висмута в халькогенидных стеклах увеличивается с +1.99 до +2.09 с ростом содержания серы, а в теллуритных стеклах – слабо уменьшается с +3.02 до +2.96 с увеличением содержания оксида висмута с 2 до 8 % мольн.
 4. Разработанная для исследования кристаллизационной устойчивости стекол методика, основанная на методе минимизации энергии Гиббса. По результатам термодинамического анализа возможных продуктов кристаллизации предсказан порядок и состав последовательно выделяющихся при нагревании GeS и GeS₂ в халькогенидной системе Ge–S–Bi и выделение TeO₂ и WO₃ из теллуритной системы TeO₂-WO₃-Bi₂O₃.

Личный вклад автора

Диссертантом выполнены поиск и анализ литературных данных, все экспериментальные исследования, обработаны полученные результаты, проведены необходимые расчеты и их анализ. Автор участвовал в формулировке цели и постановке задач исследования, в обобщении полученных результатов и формулировке выводов.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы были представлены, докладывались и обсуждались на XVI Всероссийской конференции и IX Школе молодых ученых, посвященных 100-летию академика Г.Г. Девятовых «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение» – г. Нижний Новгород, 2018 г.; 24-ой Нижегородской сессии молодых ученых (технические, естественные, математические науки) – г. Нижний Новгород, 2019 г.; X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии – г. Москва, 2020 г.; Второй научно-технической конференции «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии» – г. Москва, 2020 г.; 19-ой Международной конференции по лазерной оптике (ICLO 2020) – г. Санкт-Петербург, 2020 г.; Шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» – г. Москва, 2020 г.; Научно-

практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение (РедМет-2021)» – г. Москва, 2021 г.; XXI, XXII, XXIII, XXV Всероссийских конференциях молодых ученых-химиков (с международным участием) – г. Нижний Новгород, 2018, 2019, 2020, 2022 г.; XVII Всероссийской конференции и X Школе молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» – г. Нижний Новгород, 2022 г.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах «Journal of Non-Crystalline Solids», «Журнал неорганической химии», «Неорганические материалы», а также тезисы 15 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 124 страницах; состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержит 26 рисунков и 23 таблицы. Список литературы включает 173 ссылки на работы российских и зарубежных авторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа по поставленной цели, решенным задачам и полученным результатам 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ И ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ (обзор литературных данных)

В данной главе диссертационной работы представлены и проанализированы имеющиеся в литературе сведения о степени окисления висмута, отвечающего за люминесцентные свойства висмутсодержащих кристаллических и стеклообразных материалов. Показано, что впервые вопрос о природе активных центров висмута в стеклах возник при обнаружении инфракрасной люминесценции в силикатных стеклах Bi:SiO_2 в 1999 году. Особое внимание уделено висмутсодержащим халькогенидным и теллуритным стеклообразующим системам. Представлены области применения, рассмотрено влияние висмута на оптические свойства стекол, в том числе на

люминесцентные, проведен анализ имеющихся литературных данных по термодинамическим и теплофизическим свойствам.

В результате анализа рассмотренных литературных источников обнаружено, что висмутсодержащая халькогенидная стеклообразующая система Ge–S–Bi в инфракрасной области спектра обладает широкой полосой люминесценции, обусловленной наличием активных центров висмута, наиболее вероятно находящимся в низших степенях окисления. В теллуритных стеклах $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ люминесценция на висмутовых центрах не выявлена, однако замечено влияние добавки оксида висмута на устойчивость стекол к кристаллизации, их оптические и теплофизические свойства.

Для обеих стеклообразующих систем отсутствует информации о температурной зависимости калорических (теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) и волюметрических свойств (плотность, коэффициент термического расширения). Известные термодинамические данные ограничиваются температурами стеклования и начала кристаллизации, которые позволяют только качественно определить термическую устойчивость стекол. Кроме того установлено, что стекла Ge–S–Bi и $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ склонны к кристаллизации, однако состав кристаллизующихся фаз изучен лишь для халькогенидной системы.

Термодинамическое исследование и выявление температурных зависимостей стандартных калорических и волюметрических свойств халькогенидных и теллуритных стекол наряду с количественной оценкой степени окисления висмута в них и составом кристаллизующихся фаз позволит использовать полученные данные для различных теплофизических и термодинамических расчетов с целью совершенствования технологии синтеза и условий эксплуатации устройств из данных материалов. На основании вышеизложенного сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ И ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ

Вторая глава диссертации включает описание используемой аппаратуры, методик измерений и методов обработки экспериментальных данных.

Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 404 F1 Pegasus (Netzsch Geratebau, Германия) использовался для измерения температурных зависимостей теплоемкости и температур фазовых и физических превращений стекол в области 300–950 К.

Надежность работы калориметра была поверена путем определения термодинамических характеристик плавления (температур и энтальпий) стандартных калибровочных образцов (нитрата рубидия, нитрата калия, перхлората калия, сульфата серебра, хлорида цезия, хромата калия, карбоната бария и карбоната стронция). Установлено, что данный прибор и методика измерений позволяют определять температуры фазовых превращений с погрешностью ± 0.5 К, энтальпии переходов – ± 1 %.

Теплоемкость стекол определялась методом отношений («Ratio method»). В качестве стандартного образца сравнения (эталоны) использовался корунд (Al_2O_3). Во всех трех измерениях (базовая линия, стандарт, образец) сохранялись идентичными следующие параметры: поток аргона, скорость потока аргона (суммарный расход 80 мл/мин), начальная температура (293 К), скорость нагрева (5 К/мин), масса тигля и крышки, положение тигля на сенсоре. Погрешность определения теплоемкости стекол в температурном интервале 293-1000 К была не хуже ± 2 %.

Горизонтальный кварцевый дилатометр применялся для определения термического коэффициента линейного расширения стекол (ТКЛР). За результат измерения принималось среднее арифметическое значение величины восьми измерений одного образца стекла. Значение термического коэффициента объемного расширения (ТКОР) равно утроенному ТКЛР.

Метод **пикнометрии** использовался для определения плотности стекол при 293 и 343 К. Иммерсионной жидкостью являлась дистиллированная вода. Температура измерялась с точностью ± 1 К, масса – с точностью до 0.0001 г. За результат измерения принималось среднее арифметическое значение величины десяти измерений одного образца стекла.

Методы обработки экспериментальных результатов. Расчет стандартных термодинамических функций, а также определение температурных зависимостей плотности и ТКОР выполнены по оригинальной модельно-статистической методике^{1,2}, математический аппарат которой основан на квазичастичном представлении, отражающем природу тепловых возбуждений в стекле и расплаве. Настоящая модель в рамках принятых физических терминов определяет базовые термодинамические функции

¹ Kutysin, A.M. Presentation of excess thermodynamic functions of glass-forming systems in databases / A.M. Kutysin, A.D. Plekhovich // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015). Nizhny Novgorod, Russia, June 22-26, 2015. – P. 52.

² Kutysin, A.M. Quasiparticle formulation of thermodynamic functions of glasses and melts / A.M. Kutysin // 20th International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (ISNOG 2016). Nizhny Novgorod, Russia, August 21-26, 2016. – P. 61.

жидкостей, включая их переохлажденное состояние, стекол, а также содержит в себе возможности описания кристаллов.

Термодинамический анализ кристаллизационной устойчивости стекол осуществлялся с помощью компьютерной программы расчета многокомпонентных гетерогенных систем с химическими и фазовыми превращениями Chemical Thermodynamics Calculator (СТС), в основу алгоритма которой положен метод минимизации энергии Гиббса. При этом термодинамические функции расплава стекол определялись моделью ассоциированного раствора Д.И. Менделеева, которая при достаточном полном наборе жидкофазных компонентов и их ассоциатов отражает термодинамические свойства реального раствора.

Определение стандартной энтальпии образования стекол выполнено в результате сопоставления в области расплава и его переохлажденного состояния энергии Гиббса, вычисленной по модели ассоциированного раствора и рассчитанной по измеренным теплоемкостям стекла и его состояния после температуры стеклования с учетом характеристик стеклования.

Расчеты распределения зарядов на атомах с целью определения степени окисления висмута в халькогенидных и теллуридных стеклах выполнены методом валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА)³, реализующим взаимосвязь стандартных энтальпий образования стекол с зарядами на атомах.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной главе представлены результаты термодинамического исследования изучаемых халькогенидных и теллуридных стекол: температурные зависимости теплоемкостей с характеристикой выявленных фазовых и физических переходов, стандартные термодинамические функции, температурные зависимости плотности и коэффициента термического расширения, состав кристаллизующихся фаз в зависимости от состава стекла, стандартные энтальпии образования и степени окисления висмута в стеклах.

Термодинамические функции

Термограммы халькогенидных $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$ ($s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$) и теллуридных $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 2, 5, 8$ мольн.%) стекол были получены в интервале температур 300–820 К и 300–950 К соответственно.

Для всех образцов халькогенидных стекол при скоростях нагревания 2.5, 5 и 10 К/мин наблюдалась кристаллизация (рис. 1а), причем температуры

³ Kut'in, A.M. Standard thermodynamic functions of GeS_xBi ($1 < x < 2$) glasses / A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, K.V. Balueva, M.V. Sukhanov, I.V. Skripachev // J. Non-Cryst. Solids. 2019. Vol. 509. P. 74–79.

кристаллизации T_{cr} и стеклования T_g возрастают по мере увеличения содержания серы в образцах стекол.

В серии теллуритных стекол переходящий в плавление пик кристаллизации при скоростях нагревания 2.5, 5 и 10 К/мин наблюдался лишь для образца с наименьшим содержанием оксида висмута (рис. 1б), а значение T_g возросло с увеличением содержания оксида висмута в составе стекол.

Термодинамические характеристики фазовых переходов халькогенидных и теллуритных стекол приведены в табл. 1.

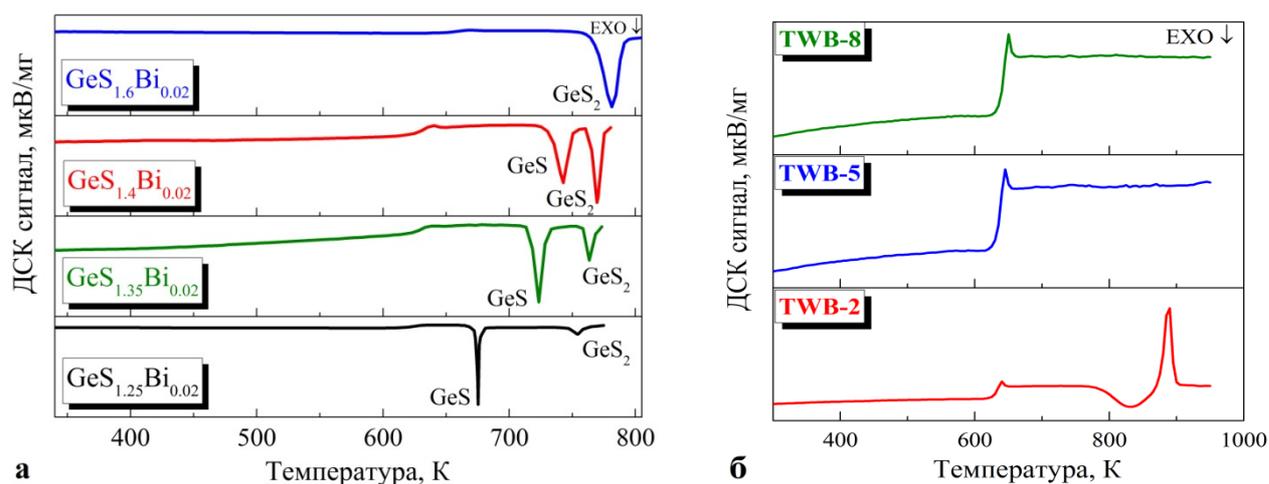


Рис. 1. Термограммы стекол $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$ (а) и $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ (б) при скорости сканирования 5 К/мин.

Таблица 1. Зависимость термодинамических характеристик фазовых переходов стекол $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$ от содержания серы и стекол $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ от содержания оксида висмута

Содержание серы (s) и оксида висмута (x , мольн.%) в образцах стекол	Температура стеклования $T_g, \pm 2$ К	Температура начала кристаллизации $T_{cr}, \pm 2$ К	Скачок теплоемкости $\Delta C_p^\circ(T_g)$, Дж/(моль · К)	
			Эксп.	Расчет
а) $s = 1.25$	620	674	95.1 ± 2.7	92.5
б) $s = 1.35$	625	716	89.2 ± 1.1	88.4
в) $s = 1.40$	630	733	85.7 ± 1.3	84.5
г) $s = 1.60$	655	762	41.5 ± 1.2	40.4
а) $x = 2$	630	785	46.4 ± 2.9	43.6
б) $x = 5$	635	-	52.8 ± 3.9	48.9
в) $x = 8$	640	-	51.8 ± 4.2	45.7

Теплоемкость образцов халькогенидных стекол изучена в диапазоне от 300 К до температуры начала кристаллизации (рис. 2а), теллуритных стекол – от 300 К до 950 К, за исключением образца, содержащего 2 мольн.% Bi_2O_3 (рис. 2б). При этом наблюдается возрастание теплоемкости по мере увеличения

содержания серы в халькогенидном стекле и увеличения содержания оксида висмута в теллуритном стекле. Общий характер температурных зависимостей C_p , в том числе в интервалах стеклования, такой же, как для ранее изученных стеклообразного GeS_2 и теллуритно-вольфраматных стекол соответственно.

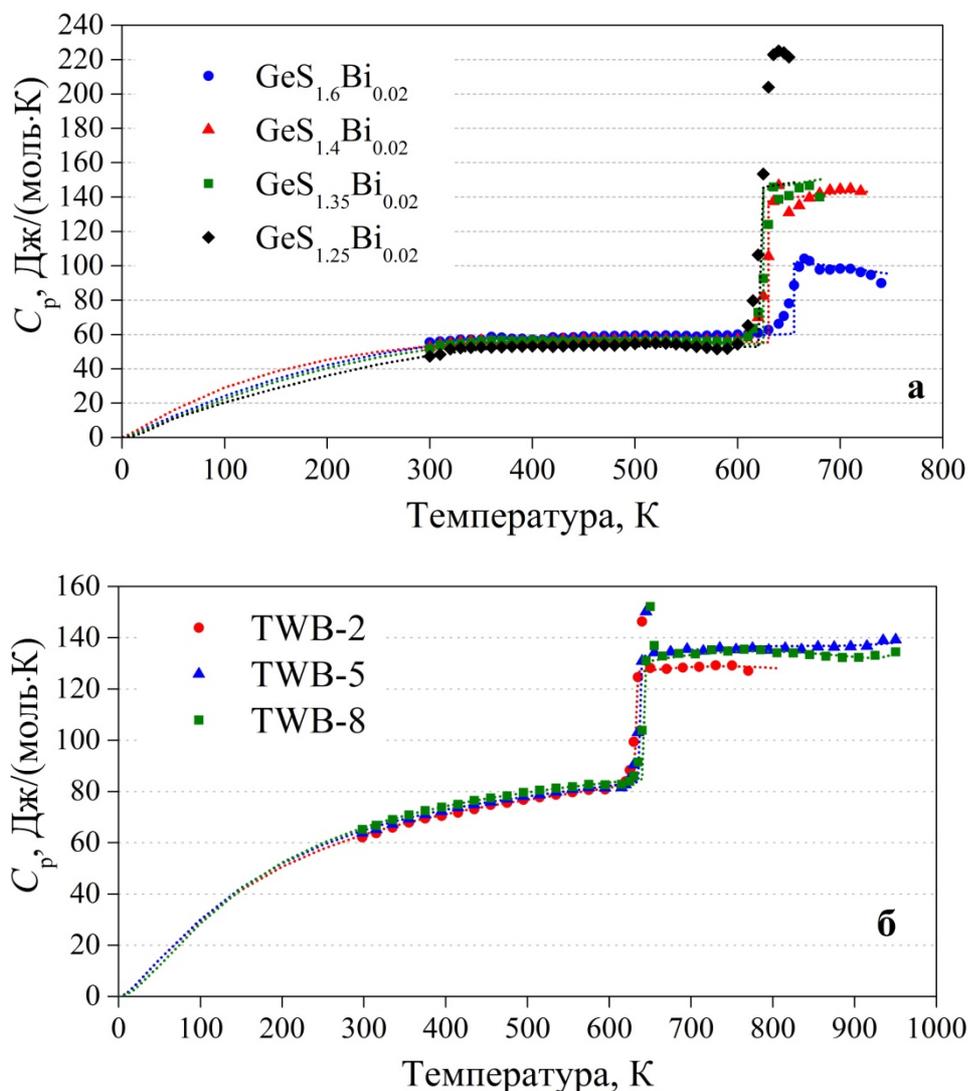


Рис. 2. Измеренные значения (значки) теплоемкости стекол $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$, где $s = 1.25$ (\blacklozenge); 1.35 (\blacksquare); 1.4 (\blacktriangle); 1.6 (\bullet) (а) и $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$, где $x = 2$ (\bullet); 5 (\blacktriangle); 8 (\blacksquare) мольн.%, в сопоставлении с результатами экстраполяции (пунктирная линия) по статистической модели.

Обработка данных по теплоемкости халькогенидных и теллуритных стекол с использованием модельно-статистического подхода позволила методом нелинейной регрессии найти параметры модели (рис. 3), с помощью которых была проведена экстраполяция теплоемкости в низкотемпературную область и впервые рассчитаны стандартные термодинамические функции (теплоемкость, изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) халькогенидных и теллуритных стекол в кристаллическом и жидком состояниях от 0 К.

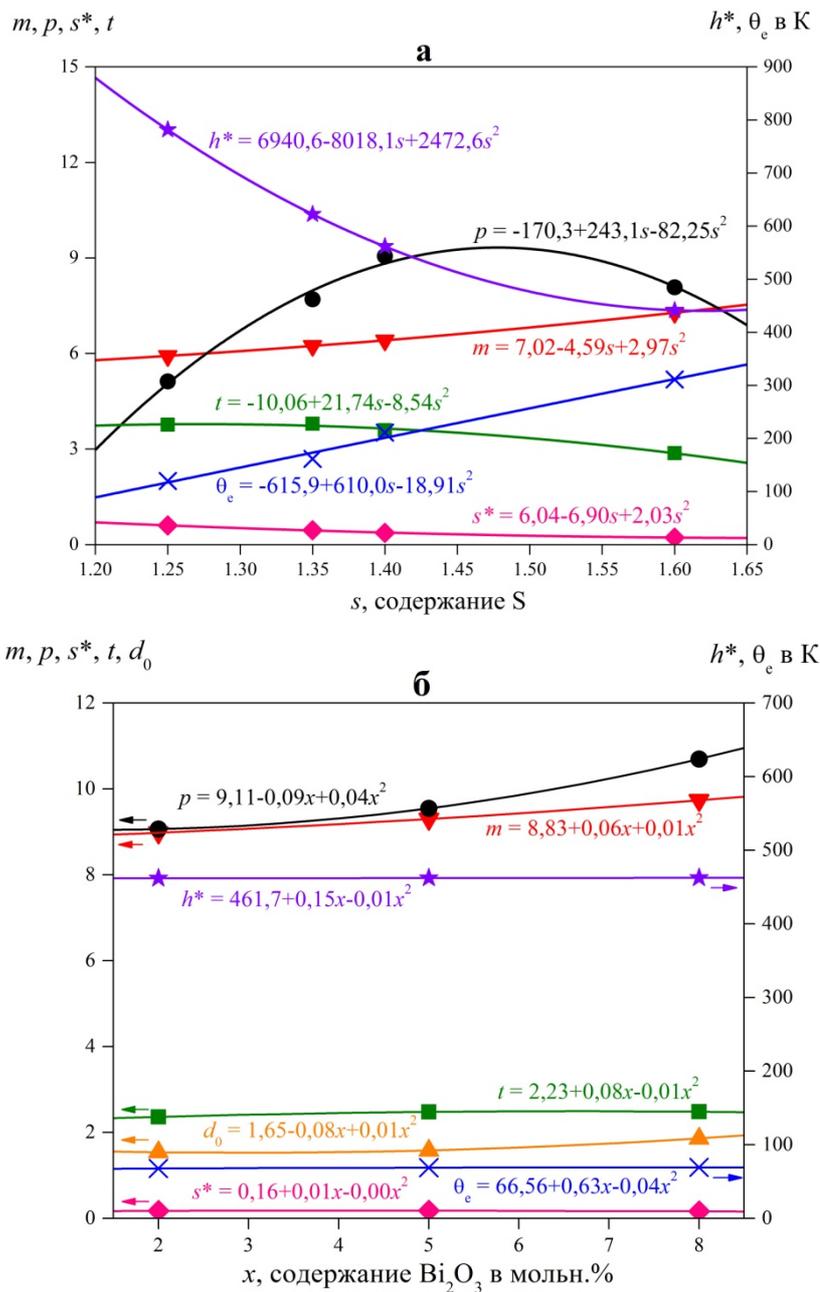


Рис. 3. Тенденция изменения параметров статистической модели для серии стекол $GeS_5Bi_{0,02}$ (а) и $(78-x)TeO_2-22WO_3-xBi_2O_3$ (б) в зависимости от содержания серы и оксида висмута в составе стекла соответственно.

Установленные зависимости параметров статистической модели позволяют провести предсказательный расчет термодинамических свойств неисследованных халькогенидных и теллуридных стекол рассмотренных в данной работе серий.

Волюметрические свойства

Экспериментально полученные значения плотности и термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) халькогенидных и теллуритных стекол использовались для определения объемных параметров статистической модели, благодаря которым были установлены температурные зависимости плотности и термического коэффициента объемного расширения в широком диапазоне температур от 0 К (рис. 4).

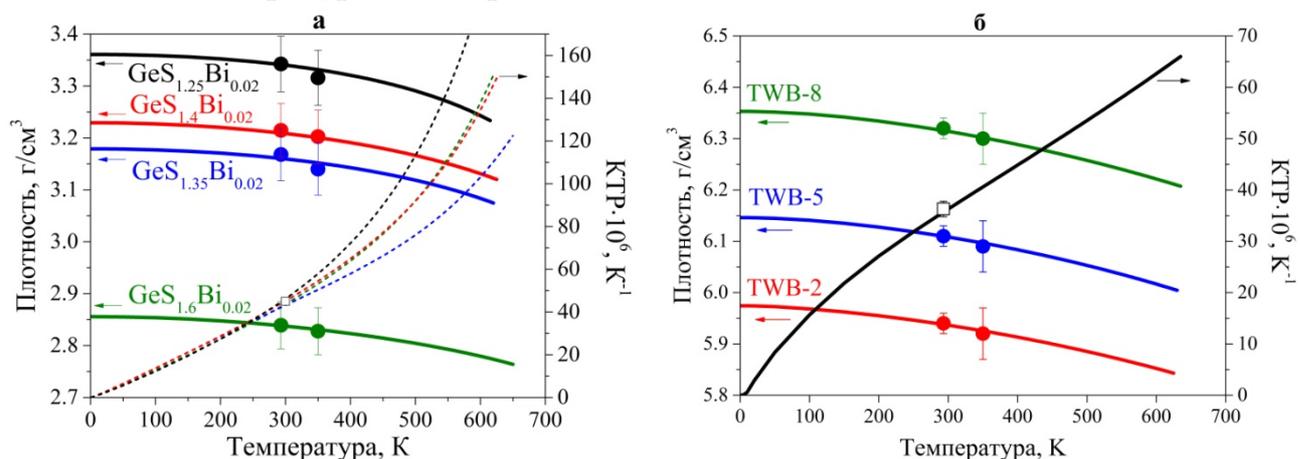


Рис. 4. Рассчитанные температурные зависимости плотности и коэффициента термического расширения (линии) стекол $\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$ (а) и $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ (б) от содержания серы и оксида висмута соответственно с использованием экспериментальных данных (значки) для стеклообразного состояния.

Полученные экспериментальные значения плотности и ТКЛР хорошо согласуются с литературными данными.

Анализ кристаллизационной устойчивости

С целью выявления состава возможных кристаллизующихся фаз и определения термодинамических факторов, отвечающих за кристаллизацию в процессе охлаждения расплава халькогенидной и теллуритной стеклообразующих систем, были проведены термодинамические расчеты с использованием пересыщения на кристаллизацию, определяемого соответствующей разностью химических потенциалов. Исходные данные для расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Входные данные для термодинамических расчетов

Характеристика	Стеклообразующая система	
	$\text{GeS}_s\text{Bi}_{0.02}$ ($s = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$)	$(\text{TeO}_2)_{0.78-x}(\text{WO}_3)_{0.22}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.02, 0.05, 0.08$)
Температурный диапазон (К)	300-1400	300-2100
Общее давление, включая аргон (атм)	1	
Состав конденсированной фазы (твердое и жидкое состояния)	Ge, S, Bi, GeS, GeS ₂ , Bi ₂ S ₃	Te, W, Bi, TeO ₂ , WO ₃ , Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ Te ₃ , Bi ₂ TeO ₅ , Bi ₂ TeO ₇ , Bi ₂ Te ₄ O ₁₁
Состав газовой фазы	Ar, Ge, Ge ₂ , GeS, GeS ₂ , S, S ₂ , S ₃ , S ₄ , S ₅ , S ₆ , S ₇ , S ₈ , BiS, Bi, Bi ₂ , Bi ₃ , Bi ₄	Ar, Te, Te ₂ , Te ₃ , Te ₄ , Te ₅ , Te ₆ , Te ₇ , TeO, TeO ₂ , Te ₂ O ₄ , BiTe, W, WO, WO ₂ , WO ₃ , W ₂ O ₆ , W ₃ O ₉ , W ₃ O ₈ , W ₄ O ₁₂ , W ₅ O ₁₅ , Bi, Bi ₂ , Bi ₃ , Bi ₄ , BiO, Bi ₄ O ₆ , O, O ₂ , O ₃

Необходимые термодинамические функции компонентов систем по принятой форме были подготовлены с использованием справочных данных о стандартных энтальпиях образования, температурных зависимостях теплоемкости и характеристиках переходов между состояниями. При отсутствии исходных данных для сложных ассоциативных компонентов (например, типа $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{O}_z$) в жидком состоянии аппроксимационные коэффициенты приведенной энергии Гиббса вычислялись по их более простым составляющим в рамках аддитивной схемы.

Определение температуры размягчения стекол

Предварительно для исследуемых стеклообразующих систем были определены температуры размягчения. Для этого расплав стекол был представлен в виде жидкого ассоциированного раствора, сформированного из экстраполированных до T_g жидкофазных компонентов, а твердая фаза – аналогичным раствором кристаллических компонентов (рис. 5).

Нижняя часть рис. 5 графически определяет температуру размягчения. Однородный расплав без включений кристаллических фаз образуется при температурах выше ≈ 1050 К для халькогенидной и ≈ 1100 К для теллуритной систем, что важно для реализации процесса формирования стекол при охлаждении расплава.

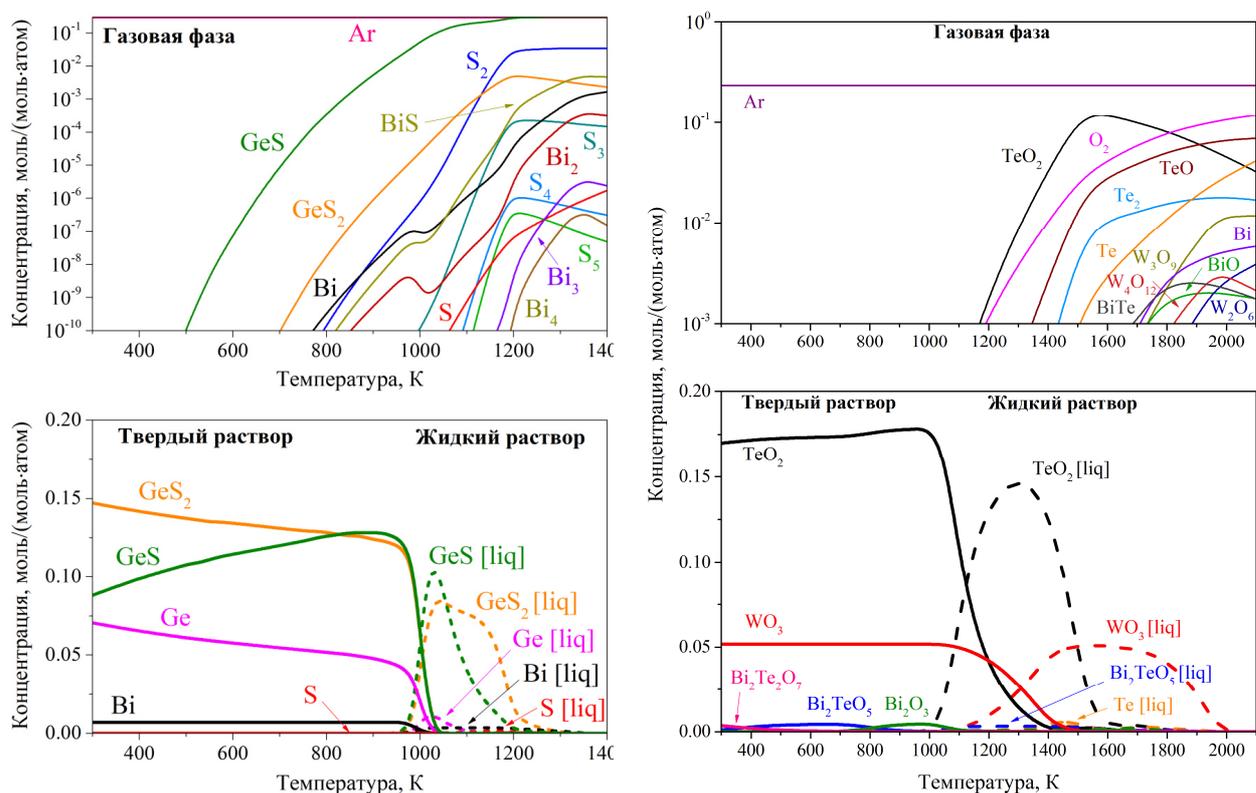


Рис. 5. Термодинамически обусловленный состав газовой фазы (верхняя часть рисунка) и конденсата (нижняя часть) стеклообразующих систем $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$ (слева) и $76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (справа) в зависимости от температуры при давлении 1 атм.

Термодинамический фактор, определяющий состав кристаллизующихся фаз и условия кристаллизации стекол из переохлажденного расплава

Установление термодинамического фактора, определяющего состав кристаллизующихся фаз и условия их выделения из переохлажденного расплава для халькогенидных и теллуритных стекол, было выполнено в результате расчета, в котором переохлажденный расплав представлялся экстраполированным в температурную область до T_g ассоциированным раствором жидких компонентов. Результаты сравнения химических потенциалов жидких компонентов в области переохлажденного расплава (от T_g до границы существования кристаллических фаз) с химическими потенциалами тех же компонентов, полученными из расчета системы в приближении отдельных кристаллических фаз, представлены на рис. 6, 7.

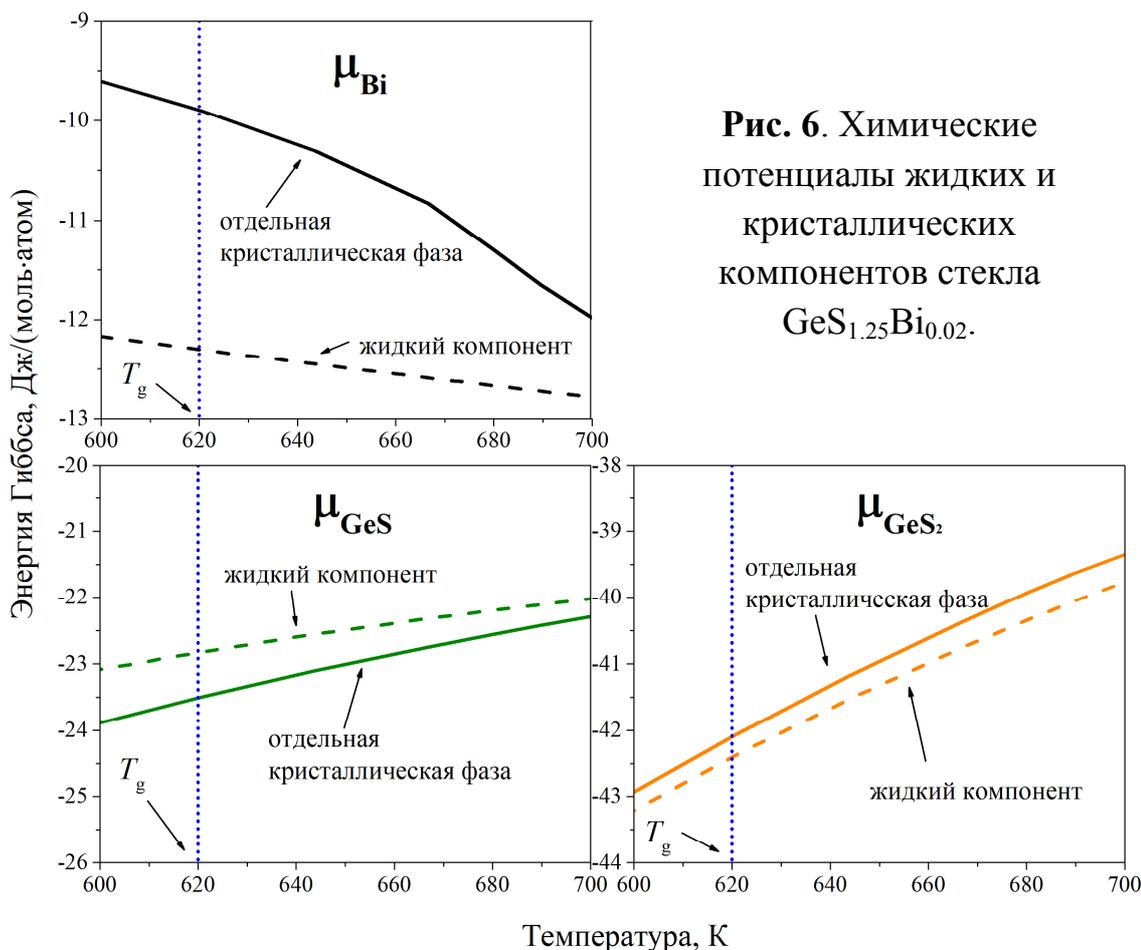


Рис. 6. Химические потенциалы жидких и кристаллических компонентов стекла $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$.

Результаты расчетов в левом из нижней части рис. 6 показывают, что химический потенциал кристаллического сульфида германия (II) ниже его химического потенциала в переохлажденном расплаве, что свидетельствует об энергетической выгоде GeS в кристаллическом состоянии относительно GeS в расплаве (в отличие от GeS_2), а значит термодинамической разрешенности процесса кристаллизации из расплава при соотношении $\text{Ge} : \text{S} = 1 : 1.25$ в исходном образце $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$.

Изменение состава переохлажденного расплава после кристаллизации GeS , на $\sim 70\%$ по Ge , приводит к избыточному содержанию серы и увеличению соотношения $\text{Ge} : \text{S} = 1 : 1.83$. В данном случае сравнение химических потенциалов компонентов Ge , GeS и GeS_2 показывает тенденцию к кристаллизации лишь сульфида германия (IV). Стоит отметить, что полученная из термодинамических расчетов информация о составе кристаллизующихся фаз в халькогенидных стеклах подтверждает ранние исследования.

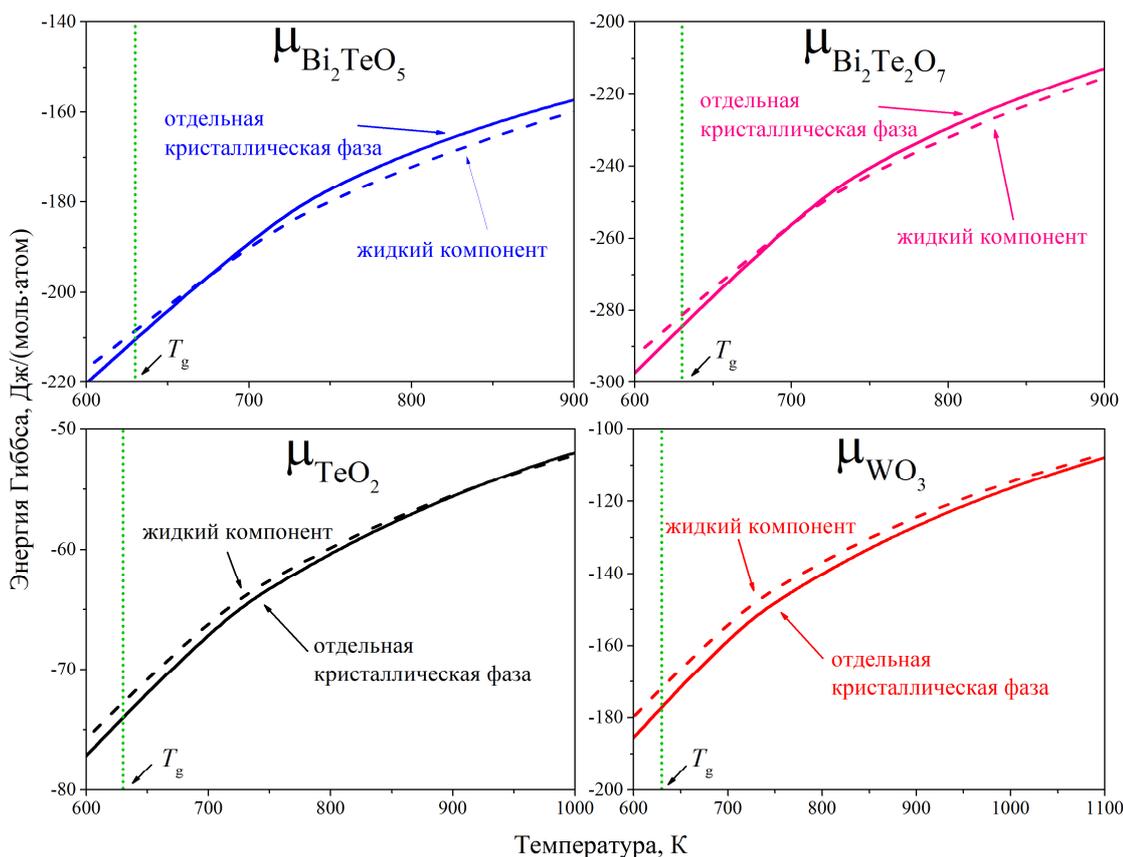


Рис. 7. Химические потенциалы жидких и кристаллических компонентов стекла $76\text{TeO}_2\text{--}22\text{WO}_3\text{--}2\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Аналогичное сравнение химических потенциалов жидких и кристаллических компонентов теллуричного стекла (рис. 7) свидетельствует о термодинамически выгодной кристаллизации фаз оксида теллура и вольфрама, а не более сложных фаз Bi_2TeO_5 и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$. Для подтверждения полученных результатов был проведен рентгенофазовый анализ кристаллизующегося стекла с 2 %-ым содержанием оксида висмута (рис. 8). В результате соотнесения пиков рентгенограммы с базой данных были идентифицированы кристаллические фазы оксидов теллура и вольфрама тетрагональной и моноклинной модификаций соответственно.

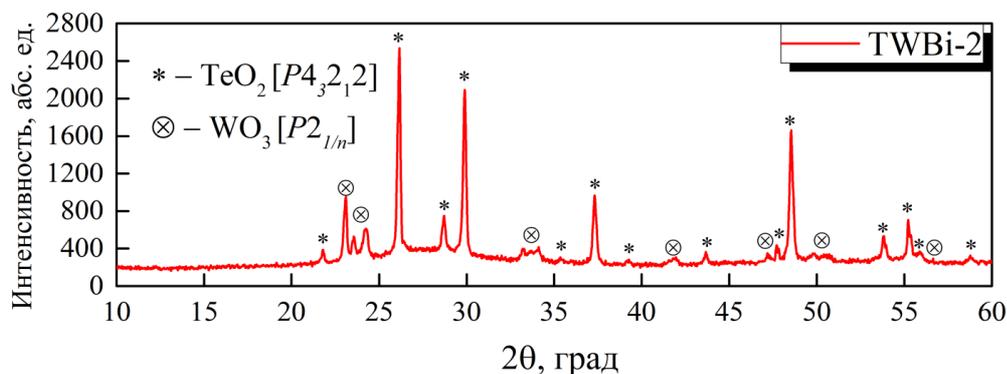


Рис. 8. Рентгенограмма закристаллизованного стекла $76\text{TeO}_2\text{--}22\text{WO}_3\text{--}2\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Отметим, что разность химических потенциалов компонентов стеклообразующей системы в кристаллическом состоянии и состоянии переохлажденного расплава определяет так называемое пересыщение на кристаллизацию, которое является количественной основой термодинамического фактора кристаллизационного процесса.

Развитие данной методологии в применении к другим стеклообразующим системам позволит прогнозировать возможные продукты кристаллизации и определять температурный интервал их образования, а в ряде случаев выявлять тенденцию на возможную кластеризацию компонентов.

Определение стандартной энтальпии образования и расчет степени окисления висмута в стеклах

Сопоставление энергии Гиббса расплава как ассоциированного раствора жидкофазных компонентов, включая его экстраполированное переохлажденное состояние, с соответствующей энергией Гиббса, полученной по измеренным теплоемкостям стекла в температурной области от 298.15 К и выше, включая расплав, позволило определить стандартную энтальпию образования для каждого состава стекла (табл. 3).

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования стекол, полученные в результате сопоставления энергии Гиббса

Состав стекла	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
GeS _{1.25} Bi _{0.02}	-107.6
GeS _{1.35} Bi _{0.02}	-116.8
GeS _{1.4} Bi _{0.02}	-114.5
GeS _{1.6} Bi _{0.02}	-139.7
76TeO ₂ -22WO ₃ -2Bi ₂ O ₃	-445.2
73TeO ₂ -22WO ₃ -5Bi ₂ O ₃	-450.5
70TeO ₂ -22WO ₃ -8Bi ₂ O ₃	-461.0

Для расчета степени окисления висмута в стеклах различного состава была использована определяемая моделью валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА) взаимосвязь $\Delta_f H^\circ_{298}$ с зарядами на атомах. Для параметризации модели ВОА кроме найденных значений $\Delta_f H^\circ_{298}$ (см. табл. 3) были использованы литературные данные о $\Delta_f H^\circ_{298}$ ряда химических соединений, содержащих атомы Ge, S, Bi - для халькогенидных стекол, а также Te, W, Bi и O - для теллуритных. По найденным при параметризации валентно-орбитальным характеристикам указанных атомов были рассчитаны заряды на них в зависимости от содержания серы и оксида висмута соответственно. Степени окисления висмута в стеклах, вычисленные с учетом отношения эффективных зарядов висмута в стекле и в его оксиде по формуле:

$$y = +3 \cdot \frac{\delta_{\text{Bi}}}{\delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{O}_3}},$$

где +3 – степень окисления висмута в оксиде, δ_{Bi} – заряд висмута в стекле, $\delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{O}_3}$ – заряд висмута в его оксиде, приведены в таблицах 4 и 5.

Полученные степени окисления соответствуют результатам исследований^{4,5}, в которых было установлено, что в висмутсодержащих стеклах висмут преимущественно находится в двух- (Bi^{2+}) и трехвалентных (Bi^{3+}) формах.

Методом ВОА также были рассчитаны стандартные энтальпии образования халькогенидных и теллуритных стекол исследуемых составов (последний столбец табл. 4 и 5) и сопоставлены с областью стеклообразования.

Таблица 4. Распределение зарядов на атомах, степени окисления висмута и стандартные энтальпии образования халькогенидных стекол, рассчитанные методом ВОА

Состав стекла	Распределение зарядов на атомах (δ_i)			Степень окисления висмута	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
	Ge	S	Bi		
$\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$	0.407	-0.338	0.656	+1.99	-103.1
$\text{GeS}_{1.35}\text{Bi}_{0.02}$	0.425	-0.327	0.667	+2.02	-114.1
$\text{GeS}_{1.4}\text{Bi}_{0.02}$	0.434	-0.321	0.672	+2.04	-119.4
$\text{GeS}_{1.6}\text{Bi}_{0.02}$	0.466	-0.302	0.691	+2.09	-140.4
$\delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{O}_3} = 0.991$					

Таблица 5. Распределение зарядов на атомах, степени окисления висмута и стандартные энтальпии образования теллуритных стекол, рассчитанные методом ВОА

Состав стекла	Распределение зарядов на атомах (δ_i)				Степень окисления висмута	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
	Te	W	Bi	O		
$76\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.251	0.747	0.244	-0.161	+3.02	-447.1
$73\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.247	0.738	0.240	-0.162	+2.98	-453.5
$70\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}8\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.246	0.736	0.239	-0.162	+2.96	-459.7
$\delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{O}_3} = 0.242$						

⁴ Iskhakova, L.D. The study of phase formation processes in $\text{GeS}_x\text{:Bi}$ ($1 < x < 2$) chalcogenide glasses / L.D. Iskhakova, R.P. Ermakov, M.V. Sukhanov, V.V. Voronov, A.P. Velmuzhov, D.V. Philippovskiy, V.G. Plotnichenko, M.F. Churbanov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – Vol. 428. – P. 132–137.

⁵ Oo, H.M. Optical Properties of Bismuth Tellurite Based Glass / H.M. Oo, H. Mohamed-Kamari, W.M.D. Wan-Yusoff // International Journal of Molecular Sciences. – 2012. – Vol. 13. – No. 4. – P. 4623–4631.

ВЫВОДЫ

1. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии впервые определены теплоемкости стекла, расплава, характеристики переходов между состояниями для 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.%) висмутсодержащих стекол.
2. Получены стандартные термодинамические функции для изученных стекол, включая температурные зависимости плотности и коэффициента термического расширения, рассчитанные по параметрам квазичастичной термодинамической теории стекла и расплава, как результат совместной обработки данных калориметрического и волюметрического эксперимента.
3. Дополнения экспериментальной и расчетной составляющих методики термодинамической характеристики исследованных стекол (пункты 1 и 2) включают:
 - Теоретически обоснованную экстраполяцию калорических и волюметрических функций в низкотемпературную область до 0 К.
 - Основанное на параметрическом подобию прогнозирование свойств стекол при неисследованных промежуточных составах по параметрам теории, которые дают их регрессионные зависимости от состава, установленные по ряду исследованных стекол.
4. Разработана методика определения стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$) исследованных стекол. Полученные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ использованы для расчета распределения зарядов по атомам на основе метода валентно-орбитальной аппроксимации с последующим определением степени окисления висмута в зависимости от состава стекла. При этом степень окисления висмута в халькогенидных стеклах увеличивается с +1.99 до +2.09 с ростом содержания серы, а в теллуритных стеклах – слабо уменьшается с +3.02 до +2.96 с увеличением содержания оксида висмута с 2 до 8 % мольн.
5. Для исследования кристаллизационной устойчивости стекол разработана методика, основанная на методе минимизации энергии Гиббса. Результаты термодинамического анализа возможных продуктов кристаллизации предсказали порядок и состав последовательно выделяющихся при нагревании GeS и GeS_2 в халькогенидной системе Ge-S-Bi и выделение TeO_2 и WO_3 из теллуритной системы $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, что подтверждено данными ДСК и рентгенофазового анализа.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК

1. Kut'in A.M., Plekhovich A.D., **Valueva K.V.**, Sukhanov M.V., Skripachev I.V. Standard thermodynamic functions of $\text{GeS}_x\text{:Bi}$ ($1 < x < 2$) glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – V. 509. – P. 74–79.
2. Кутыин А.М., Плехович А.Д., Суханов М.В., **Балуева К.В.** Исследование кристаллизационной устойчивости оптически активных стекол $\text{GeS}_x\langle\text{Bi}\rangle$ // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55, № 10. – С. 1101–1107.
3. **Valueva K.V.**, Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Motorin S.E., Dorofeev V.V. Thermophysical characterization of $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses for optical applications // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – V. 553. – P. 120465.
4. **Балуева К.В.**, Плехович А.Д., Кутыин А.М., Суханов М.В. Термодинамический анализ кристаллизационной устойчивости стекол Ge-S-Bi // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 8. – С. 1046–1053.

Тезисы докладов научных конференций

1. **Балуева К.В.**, Плехович А.Д., Вельмузов А.П., Кутыин А.М. Влияние распределения зарядов на атомах и энтальпии взаимодействия в стёклах $\text{GeS}_x\text{:Bi}$ ($1 < x < 2$) на их люминесцентную активность // XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 15-17 мая 2018. – С.208.
2. **Балуева К.В.** Стандартные термодинамические функции стёкол $\text{GeS}_x\text{:Bi}$ ($1 < x < 2$) // XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород, 28-31 мая 2018. – С.19.
3. **Балуева К.В.**, Плехович А.Д., Дорофеев В.В., Кутыин А.М. Стандартные термодинамические функции стёкол $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 23-25 апреля 2019. – С. 219.
4. Плехович А.Д., **Балуева К.В.**, Суханов М.В., Кутыин А.М. Кристаллизационная устойчивость стёкол системы GeS_x , легированной висмутом // XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 23-25 апреля 2019. – С. 253.
5. **Балуева К.В.**, Плехович А.Д., Кутыин А.М. Термодинамический анализ стёкол $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // 24-ая Нижегородская сессия молодых учёных (технические, естественные, математические науки). Нижний Новгород, 21-24 мая 2019. – С. 164-165.
6. **Балуева К.В.**, Плехович А.Д., Кутыин А.М. Стандартные термодинамические функции стёкол Ge-S-Bi , включая энтальпию образования // XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020. – С. 251.

7. **Балуева К.В.**, Кутьин А.М., Плехович А.Д., Суханов М.В. Термодинамическое исследование стеклообразующей системы $\text{GeS}_x\text{:Bi}$ ($1 < x < 2$) // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 7-10 апреля 2020. – С. 25.
8. **Балуева К.В.**, Кутьин А.М., Плехович А.Д., Дорофеев В.В. Волюметрические свойства высокочистых $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ стёкол // Вторая научно-техническая конференция «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии». Москва, 29 октября 2020. – С. 138.
9. Шарафеев А.Р., Моторин С.Е., **Балуева К.В.**, Фирстов С.В., Колташев В.В., Дорофеев В.В. Оптические свойства висмут-содержащих вольфрам-теллуридных стёкол // Вторая научно-техническая конференция «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии». Москва, 29 октября 2020. – С. 80.
10. Dorofeev V.V., Okhrimchuk A.G., Koltashev V.V., Smaev M.P., Motorin S.E., **Valueva K.V.**, Plekhovich A.D. Highly nonlinear tellurite glasses for mid-IR applications // 19th International Conference Laser Optics (ICLO 2020). Санкт-Петербург, 2–6 ноября 2020. – С. 94.
11. **Балуева К.В.**, Кутьин А.М., Плехович А.Д., Суханов М.В. Термодинамический анализ кристаллизационной устойчивости стёкол Ge-S-Bi // Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». Москва, 23-26 ноября 2020. – С. 42.
12. Дорофеев В.В., Моторин С.Е., **Балуева К.В.**, Шарафеев А.Р., Фирстов С.В. Стёкла на основе диоксида теллура, модифицированные оксидом висмута // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение (РедМет-2021). Сажинские чтения. Москва, 9-10 декабря 2021. – С. 68.
13. Шарафеев А.Р., Дорофеев В.В., Моторин С.Е., **Балуева К.В.** Влияние добавок Bi_2O_3 и PbO на свойства высокочистых стекол $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-(La}_2\text{O}_3)$ // XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 19-21 апреля 2022. – С. 220.
14. **Балуева К.В.**, Плехович А.Д., Дорофеев В.В., Кутьин А.М. Термодинамический анализ кристаллизационной устойчивости стекол $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ методом минимизации энергии Гиббса // XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 19-21 апреля 2022. – С. 171.
15. **Балуева К.В.**, Кутьин А.М. Термодинамическое исследование висмутсодержащих халькогенидных и теллуридных стекол // XVII Всероссийская конференция и X Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород, 7-9 июня 2022 г – С. 21.