



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Гирсовой М.А. на тему

«Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия в диссертационный совет Д. 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук

Пористые стекла нашли широкое применение в различных областях науки и техники благодаря своим уникальным свойствам таким, как высокая стабильность, термическая и химическая стойкость, оптическая прозрачность в видимой и ближней ИК - области спектра, лучевая прочность в сочетании с регулируемыми структурными характеристиками. На начальном этапе исследования по получению модифицированных кремнеземов были связаны с проблемами катализа и абсорбции, разделения газовых и жидких смесей, аналитической химии и многих других процессов. В связи с интенсивным развитием современных оптических и информационных технологий актуальной задачей становится создание композиционных оптических материалов с элементами наноструктурирования, которые обеспечивают их уникальные свойства.

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что для развития интегральной и волоконной оптики необходима разработка новых оптических материалов с заданными контролируемыми свойствами. В этом отношении перспективными являются оксидные щелочно-боросиликатные системы, которые служат основой матриц из пористых стекол с последующей их пропиткой активными добавками. К таким материалам относятся фоторефрактивные и фотохромные стекла, содержащие металлические наночастицы серебра в присутствии сенсibilизаторов или без них. Такие материалы находят применение в нанобиотехнологиях, сенсорике, фотонике. Поэтому актуальными являются вопросы улучшения характеристик материала таких, как повышение концентрации свето-

чувствительной фазы, его термостабильность, а также ресурсосбережения. Второй важной проблемой является разработка волоконных световодов с лазерной генерацией в диапазоне длин волн 1100-1500 нм. В указанном диапазоне отсутствует лазерная генерация в стеклах, легированных редкоземельными элементами. В настоящее время для изготовления таких световодов используются высокочистые стекла на основе диоксида кремния, легированного висмутом, которые имеют в указанной области спектра широкие полосы люминесценции, обусловленные различными висмутовыми активными центрами. Причем, положение и интенсивность полос люминесценции зависят от состава стекла матрицы, атмосферы и температуры синтеза. Однако до сих пор природа висмутовых активных центров остаётся до конца не выясненной. Поэтому использование пористого стекла для формирования висмутовых активных центров при различных режимах получения становится актуальной задачей.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Проведено комплексное исследование зависимости структуры и спектральных свойств композиционных материалов на основе пористых стекол, легированных соединениями серебра или висмута, от условий синтеза (состава и концентрации пропитывающих растворов, температурно-временного режима и атмосферы спекания).
2. Впервые при исследовании спектральных зависимостей пропускания и оптической плотности наноконпозиционных материалов на основе пористых стекол, легированных галогенидами серебра, выявлен эффект поверхностного плазмонного резонанса, обусловленный выделением металлических наночастиц серебра в диэлектрической матрице при воздействии УФ излучения. Установлено влияние сенсебилизатора (Cu^{2+} , Ce^{3+}) на структуру и спектрально-оптические характеристики фотохромных наноконпозиционных материалов.
3. Впервые получены наноконпозиционные материалы, легированные висмутом, путем пропитки пористых стекол нитратом висмута. Показано, что синтезированные материалы обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от УФ до ИК излучения, обусловленной присутствием ионов висмута в разной степени окисления в зависимости от условий синтеза. Обнаружено усиление интенсивности сине-зеленой люминесценции при спекании висмутовых пористых стекол в атмосфере азота и увеличении концентрации висмута в образцах. Установлены температурные интервалы возникновения висмутовых активных центров люминесценции в синтезированных стеклах в широком спектральном диапазоне. Впервые определены энергетические уровни и излучательные переходы, принадлежащие активным центрам в наноконпозиционных материалах, легированных висмутом.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

Разработаны физико-химические основы получения новых композиционных оптических материалов на базе матриц из силикатных пористых стекол. Получены лабораторные образцы серебросодержащих композиционных оптических материалов, которые обладают свойствами, характерными для материалов с плазмонными структурами. Разработанные материалы могут найти применение для создания гибридных поверхностных и объемных плазмонных волноводов. Нанокomпозиционные материалы, легированные висмутом, перспективны в качестве активной среды при изготовлении активных волоконных световодов с лазерной генерацией в ближней ИК области спектра.

Разработаны температурно-временные режимы тепловой обработки пористых стекол, обеспечивающие получение монолитных образцов без деформации и кристаллизации, которые впервые использованы для повышения стабильности оптических характеристик подложек с микрооптическими элементами, сформированными при лазерном воздействии.

Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, трех глав, заключения, перечня сокращений, списка цитируемой литературы (266 наименований) и приложения. Работа представлена на 170 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 11 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели и задачи работы, защищаемые положения, дана авторская оценка научной новизны и практической значимости полученных результатов и приведены сведения об апробации работы.

В первой главе приведен исчерпывающий обзор литературы, который состоит из трех разделов. В первом разделе рассмотрены физико-химические закономерности получения пористых стекол и формирования их структуры. Дано описание процессов, происходящих при спекании пористых стекол. Во втором разделе обобщены литературные данные по структуре и фотохимическим свойствам материалов, полученных различными методами. Обоснованы преимущества фотохромных кварцoидных стекол, полученных спеканием фотохромных пористых стекол по сравнению с фотохромными стеклами, полученными методом стандартной варки. В третьем разделе дан обзор методов получения стекол, легированных висмутом, которые перспективны для разработки волоконных лазеров, генерирующих в широком спектральном диапазоне длин волн от 1150 до 1700 нм.

По результатам анализа литературных данных делается заключение о необходимости синтеза и комплексного исследования серебро содержащих композиционных материалов на основе пористых стекол, а также высококремнеземных материалов, содержащих висмут. Таким образом, в главе 1 аргументируется постановка диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования. В первом разделе дано описание объектов исследования. Описаны методы получения базового двухфазового стекла, пористого и кварцoidного стекла. Приведен состав базовых стекол, полученных на разных стадиях обработки. Определены оптимальные условия (температура и время) спекания пластин пористого стекла, обеспечивающие получение монолитного без следов кристаллизации оптически прозрачного стекла. Во втором разделе приведено подробное описание процедуры получения композиционных материалов, содержащих соединения серебра или висмута. Получение фотохромных пористых стекол проводилось путем последовательных пропиток водными растворами нитрата серебра в присутствии или без сенсibilизаторов (нитратов меди или церия) и смеси галоидных солей (NH_4Cl , KBr , KI). Фотохромные кварцoidные стекла получались путем спекания композитов по специально разработанному режиму. Методика получения висмут-содержащих высококремнеземных стекол была разработана автором и заключалась в пропитке пористых стекол водными растворами нитрата висмута с заданными концентрациями с последующей специальной термообработкой на воздухе или в атмосфере азота или аргона. Для исследования состава, структуры и спектральных свойств применялись методы химического анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, энерго-дисперсионной спектроскопии, оптической и ИК спектроскопии, люминесцентной спектроскопии и адсорбционные методы. Приведены погрешности измеряемых величин.

В третьей главе приведены результаты исследования структуры и свойств нанокomпозиционных материалов полученных на основе пористых стекол. В первом разделе представлены результаты исследования образцов фотохромных пористых и кварцoidных стекол, легированных серебром без присутствия и в присутствии сенсibilизаторов. Показано, что наличие сенсibilизатора влияет на структуру и спектрально-оптические характеристики фотохромных кварцoidных стекол. В образцах фотохромных кварцoidных стекол обнаружены отдельные включения размером 10 – 100 нм, которые в нелегированных кварцoidных стеклах не наблюдаются. В образце фотохромного кварцoidного стекла, легированного одновременно серебром и медью, количество включений светочувствительной фазы больше, чем у образца без сенсibilизатора. У образца фотохромного кварцoidного стекла с добавкой церия наблюдалась выраженная объёмная кристаллизация. Исследования образцов фотохромных пористых и кварцoidных стекол методами энерго-дисперсионной- и ИК- спектроскопии и рентгенофазового анализа показали наличие микрокристаллов галогенидов серебра, количество и размер которых зависит от присутствия и вида сенсibilизатора. При УФ облучении образцов происходит выделение метал-

лических наночастиц серебра, что сопровождается эффектом поверхностного плазмонного резонанса. Второй раздел посвящен исследованию образцов пористых и кварцоподобных стекол с различным содержанием оксида висмута. В отличие от фотохромных кварцоподобных стекол, легированных галогенидами серебра в образцах висмутовых стекол наблюдалось равномерное распределение компонентов. Было показано, что в зависимости от условий синтеза висмут находится в разных степенях окисления. Исследования спектров люминесценции показали, что положение полос люминесценции зависит от условий получения и длины волны возбуждения. При температурах отжига ниже 700 °C наблюдалась синие-зеленая люминесценция, обусловленная присутствием ионов Bi^{3+} . При повышении температуры происходило снижение интенсивности синие-зеленой люминесценции и появление красной люминесценции, обусловленной присутствием ионов Bi^{2+} . При увеличении температуры выше 1500 °C происходило изменение окрашивания образцов и резкое возрастание интенсивности красной люминесценции, что обусловлено термоиндуцированной трансформацией ионов висмута Bi^{3+} в восстановительные формы. Кроме того появилась полоса инфракрасной люминесценции около 1400 нм, которая соответствует висмутовым активным центрам, ассоциированным с кремнием. Таким образом, проведенные исследования позволили проследить изменение состояния висмута в стекле в зависимости от температуры отжига. В третьем разделе приведены результаты использования разработанных режимов спекания для стабилизации планарных микрооптических элементов, полученных при локальном воздействии лазерного излучения на подложки из пористого стекла.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Серьезных замечаний по представленной работе нет, хотя, естественно, возникает ряд пожеланий по представлению или интерпретации данных.

1. В диссертации (стр.4) и в реферате допущена неточность. В спектральном диапазоне длин волн 1,3- 1,7 мкм в световодах на основе кварцевого стекла, легированного ионами эрбия, получена высокоэффективная лазерная генерация в области длин волн 1,55 мкм.
2. Известно, что чистота исходных материалов может оказывать существенное влияние на оптические характеристики стекол. К сожалению, в работе не приводятся сведения о чистоте исследуемых материалов. Нет сведений о качестве исходных материалов, из которых изготовлено базовое щелочноборосиликатное стекло, и только приведены марки реактивов, используемых для пропитки пористых стекол. Желательно было бы указать содержание примесей хотя бы по паспортным данным.
3. На стр. 62 диссертации отмечается, что с увеличением времени пропитки содержание Ag_2O и CuO в стекле увеличивается. Однако из таблицы Б.2 приложения вид-

но, что содержание Ag_2O и CuO в образце после 5 часов пропитки ниже, чем в образце после 1 часа. Возможно, здесь сказывается различие в пористости исследуемых образцов.

4. Проводили ли дополнительную термообработку синтезированных в диссертационной работе фотохромных кварцоподобных стекол по аналогии с термообработкой традиционных фотохромных (фототерморефрактивных) стекол, используемой для формирования светочувствительной фазы?
5. В диссертационной работе приводятся данные об люминесцентных свойствах висмутсодержащих нанокompозитных материалов. Проводились ли подобные исследования на образцах серебросодержащих нанокompозитных материалов?
6. В диссертационной работе синтезированы сложные по составу серебросодержащие нанокompозитные материалы со смешанными галогенидами серебра (AgBr , AgCl , AgI) в присутствии меди или церия либо без сенсibilизатора. Были ли синтезированы серебросодержащие нанокompозитные материалы с одним типом галогенида серебра? Что можно сказать о спектрально-оптических свойствах таких материалов?
7. Из работы не понятно, почему при пропитке образцов содержание серебра в приповерхностном слое существенно выше, чем в объеме образца, а распределение висмута достаточно однородно.

Указанные замечания не снижают научной значимости и важности, полученных в работе результатов, и не влияют на общую положительную оценку работы.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации прошли необходимую апробацию, опубликованы в 27 научных статьях, включая 1 патент на изобретение, 9 статей в рецензируемых журналах, из которых 6 статей в журналах перечня ВАК, и доложены на 17 Международных и 3 Российских конференциях.

Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Достоверность результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается применением современных методов исследования, воспроизводимостью результатов и согласием с литературными данными.

Результаты, полученные в ходе исследований, могут быть **рекомендованы для использования** научными организациями и предприятиями, занимающимися разработкой методов получения новых оптических материалов для интегральной и волоконной оптики такими, как Научный центр волоконной оптики РАН (г. Москва), Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН (г. Москва), Пермская научно-производственная приборостроительная компания (г. Пермь) и других.

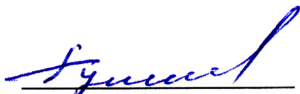
Характеризуя работы в целом, следует отметить высокий экспериментальный и теоретический уровень проведенных исследований. Поставленная цель, заключающаяся в разработке физико-химических основ получения новых нанокompозиционных материалов, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута, и исследовании их структуры и спектрально-оптических свойств достигнута. Диссертация М.А. Гирсовой представляет собой полноценную законченную научную квалификационную работу, построенную на результатах проведенных автором исследований. Полученные результаты имеют важное

фундаментальное и прикладное значения для целенаправленного создания и дальнейшего совершенствования нанокomпозиционных материалов различного назначения.

Диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 (раздел II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.), а ее автор, Гирсова Марина Андреевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Выступление соискателя заслушано и одобрено на научном семинаре Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН 27 ноября 2015 года протокол № 17 . Отзыв ведущей организации о диссертации Гирсовой М. А. подготовлен заведующим лабораторией технологии волоконных световодов ИХВВ РАН, д.х.н., чл.-корр. РАН А.Н.Гурьяновым.

Заведующий лабораторией
технологии волоконных световодов,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых
Российской академии наук (ИХВВ РАН),
член-корреспондент РАН, доктор химических наук,
профессор

 Гурьянов А.Н.
27 ноября 2015 г.

Адрес: 603950, Н. Новгород, ГСП-75,
ул. Тропинина, 49
Телефон: (831) 462-66-42
E-mail: guryanov@ihps.nnov.ru

Подпись Гурьянова А.Н. удостоверяю
Зам. директора ИХВВ РАН,
доктор химических наук



 Моисеев А.Н.
27 ноября 2015 г.