

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена Трудового
Красного Знамени Института химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

академик

В.Я.Шевченко

« 29 » июня 2015 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

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

выполнена в лаборатории физической химии стекла ИХС РАН

В период подготовки диссертации соискатель Гирсова Марина Андреевна

работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук на должности инж.-исследователь (2011-2012 г.), научный сотрудник (с 2013 г. по настоящее время)

Федеральное агенство научных организаций (ФАНО России)

наименование организации(ий), ведомственная принадлежность

В 2011 г. окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» (СПб ГУ ИТМО, в настоящее время Университет ИТМО)

по специальности Оптотехника

наименование специальности

Удостоверение № 49 от 01.10.2014 о сдаче кандидатских экзаменов
выдано в 2014 г.

Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук

наименование организации(ий)

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук
отрасль науки

планируется к защите в совете, созданном при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук,

Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России)

наименование организации(ий), ведомственная принадлежность

Научный руководитель - доктор химических наук, доцент
(отрасль науки) наук,

Антропова Татьяна Викторовна

фамилия, имя, отчество - при наличии

работает зав. лабораторией в ИХС РАН, ФАНО России

должность

наименование организации, ведомственная

принадлежность

Диссертационная работа Гирсовой Марины Андреевны на тему «Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута» выполнена в соответствии с Основными направлениями фундаментальных исследований РАН в рамках планов научных исследований ИХС РАН 2010-2012 г.г. (гос. регистрация № 01201052583) и 2013-2016 г.г. (гос. регистрация № 01201353825). Проведенные исследования поддержаны грантами ПФИ Президиума РАН № 24 2012–2014 г.г., проект "Разработка и создание новых силикатных наноструктурированных материалов и методов их обработки для волоконной оптики", 2012–2014 гг.; ОХНМ РАН-02 2012–2014 г.г., проект "Разработка и создание новых силикатных стеклообразных пористых и монокристаллических матриц/подложек для функциональных элементов интегральной оптики"; грантом Правительства Санкт-Петербурга 2014 г., проект "Создание новых фотохромных кварцоподобных наноконструктивных материалов, легированных галогенидами серебра и сенситизаторами, и исследование их спектральных свойств".

Актуальность

Актуальность работы обусловлена широким развитием интегральной и волоконной оптики, которое вызывает необходимость разработки и создания новых оптических высококремнеземных стеклообразных материалов с регулируемыми спектрально-оптическими и люминесцентными свойствами.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации

В диссертации М.А. Гирсовой представлены результаты работы, выполненной ею лично в лаборатории физической химии стекла ИХС РАН в период 2009 – 2015 г.г., которые включают литературный поиск; планирование эксперимента; синтез матриц из пористых стекол (ПС) и нанокompозитных (НКМ) материалов на их основе; изучение их структуры методом оптической и ИК спектроскопии, в том числе, после лазерного воздействия, а также пробоподготовку образцов для химического анализа, электронно-микроскопических и рентгено-дифракционных исследований, люминесцентной спектроскопии; непосредственное участие в обработке результатов и подготовке публикаций. Работа поддержана грантами, при выполнении которых автор являлся ответственным исполнителем (ПФИ ОХНМ РАН-02, 2012–2014 г.г.; ПФИ Президиума РАН № 24, 2012–2014 г.г.) либо руководителем проекта (грант Правительства Санкт-Петербурга 2014 г.).

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов основана на 1) применении известных физико-химических методов исследований, таких как: метод химического анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, энерго-дисперсионной спектроскопии, адсорбционных методов (весовой, тепловая десорбция азота при 77 К), оптической спектроскопии в от ближней ультрафиолетовой до ближней ИК области; люминесцентной спектроскопии; 2) корректном использовании современного научного оборудования; 3) оценке воспроизводимости результатов измерений экспериментальных величин; 4) согласованностью полученных результатов в сравнении с данными научной литературы об однотипных объектах исследования.

Научная новизна результатов исследования

Впервые проведено комплексное исследование структурных параметров и спектральных свойств композиционных кварцoidных материалов на основе пористых стекол, легированных соединениями серебра либо висмута, в зависимости от условий синтеза (состава и концентрации пропитывающих растворов, температурно-временного режима и атмосферы спекания).

Впервые при исследовании спектральных зависимостей пропускания и оптической плотности серебро-содержащих НКМ на основе ПС-матриц выявлен эффект поверхностного плазмонного резонанса, обусловленный выделением наночастиц квазиметаллического серебра в диэлектрической матрице при воздействии УФ излучения. Установлено влияние введения сенсibilизатора (Cu II, Ce III) в фотохромные НКМ, полученные путем последовательной пропитки ПС водными растворами AgNO₃ и галоидных солей (NH₄Cl, KBr, KI), на их структуру и свойства.

Впервые обнаружено, что синтезированные висмут-содержащие НКМ на основе ПС обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра, обусловленной присутствием ионов висмута в разной степени окисления в зависимости от условий синтеза. Установлена температура активации процесса $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{2+}$. Показано, что увеличению интенсивности красной люминесценции, характерной для Bi^{2+} , способствуют восстановительная атмосфера (азот). Обнаружено, что активация висмутовых центров ИК люминесценции в синтезированном стекле возникает при температурах выше температуры стеклования кварцевого стекла (≥ 1500 °C). Впервые определены энергетические уровни и излучательные переходы, принадлежащие ВАЦ в висмут-содержащих НКМ.

Научная и практическая значимость

Разработана химическая технология и синтезированы опытные образцы новых серебро- или висмут-содержащих композиционных оптических материалов на основе матриц из силикатных пористых стекол, которые соответственно обладают свойствами, характерными для материалов с плазмонными структурами, либо люминесценцией в широком спектральном диапазоне.

Серебро-содержащие НКМ могут быть использованы для создания гибридных поверхностных и объемных плазмонных волноводов для инфракрасного и телекоммуникационного диапазона излучения.

Висмут-содержащие НКМ перспективны в качестве активной сердцевины и оболочки при изготовлении волоконных световодов с лазерной генерацией в ближней ИК области и создаваемых на их базе перестраиваемых волоконных лазеров; при создании широкополосных перестраиваемых источников излучения видимого и ИК диапазона спектра; оптических усилителей с шириной полосы пропускания от 1.3 до 1.6 мкм, 3D активных микро- и наноразмерных фотонных интегральных схем.

Предложен метод повышения стабильности оптических характеристик подложек из пористых стекол с термоупрочненными областями, сформированными при лазерном воздействии, заключающийся в специальных режимах их тепловой обработки в электрической печи в условиях воздушной атмосферы.

Ценность научных работ соискателя

В ходе проведенного научного исследования Гирсовой М.А. успешно продемонстрирована перспективность использования матриц из силикатных пористых стекол для создания новых высококремнеземных композиционных материалов с регулируемыми структурными параметрами и спектральными свойствами, которые обеспечивают их применимость в оптических и лазерных технологиях. В диссертации эффективно использован комплекс современных химических, физико-химических и физических методов (химического анализа,

просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, энерго-дисперсионной спектроскопии, адсорбционных методов (весовой, тепловая десорбция азота при 77 К), оптической спектроскопии в широкой спектральной области (от ближней ультрафиолетовой до ближней ИК области); люминесцентной спектроскопии) исследования синтезированных материалов и обработки полученных результатов для установления связи "состав - структура - свойство". Выявленные закономерности имеют принципиальную научную новизну, что обусловило возможность опубликования полученных результатов в журнале "Физика и химия стекла", рекомендованном ВАК, а также в журналах "Journal of Non-Crystalline Solids", "Optica Applicata", "Journal of Physics", а также в трудах научных конференций, посвященных проблемам физической химии стекла и материаловедения.

Специальность, которой соответствует диссертация

Основные научные положения диссертации М.А. Гирсовой соответствуют формуле специальности 02.00.04 – физическая химия, поскольку в диссертации 1) разработаны физико-химические основы химической технологии новых оптических материалов путем осуществления в силикатном пористом стекле сложных химических процессов формирования активных веществ в ходе пропитки и спекания, 2) осуществлен синтез этих материалов и проведено комплексное исследование их состава, структуры и спектрально-оптических свойств в зависимости условий синтеза (состав и концентрация пропитывающего раствора, длительность пропитки, температурно-временной режим и атмосфера спекания), 3) теоретической основой исследования являются общие физические законы а) жидкостного фазового разделения в стеклообразующих расплавах, б) распространения электро-магнитного излучения в веществе, в) кинетики переноса вещества при спекании пористых материалов. Результаты научного исследования, выполненного Гирсовой М.А., соответствуют паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, п. 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; п. 11. Физико-химические основы процессов химической технологии; отрасль наук - химические науки.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основные положения диссертации в полной мере опубликованы в 27 научных работах, включая 1 патент РФ на изобретение, 9 статей в рецензируемых журналах, из которых 6 статей в журналах перечня ВАК, а также в тезисах 17 докладов на 16-ти международных и российских научных конференциях.

Статьи в научных журналах из перечня ВАК:

1. **Гирсова, М. А.** Синтез и исследование висмутсодержащих высококремнеземных стекол методом ИК спектроскопии / М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, Л. Н. Куриленко, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41. – № 1. – С. 127–132.
2. Фирстов, С. В. Люминесцентные свойства термоиндуцированных активных центров в кварцoidных стеклах, активированных висмутом / С. В. Фирстов, **М. А. Гирсова**, Е. М. Дианов, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 5. – С. 689–695.
3. Костюк, Г. К. Локальное лазерно-индуцированное изменение спектральных свойств в объеме фотохромных пористых силикатных стекол, легированных галогенидами серебра и меди / Г. К. Костюк, М. М. Сергеев, **М. А. Гирсова**, Е. Б. Яковлев, И. Н. Анфимова, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 4. – С. 551–557.
4. **Гирсова, М. А.** Структура и оптические свойства фотохромного кварцoidного стекла, легированного галогенидами серебра / М. А. Гирсова, И. А. Дроздова, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 2. – С. 229–234.
5. **Гирсова, М. А.** Высококремнеземные стекла, легированные висмутом / М. А. Гирсова, С. В. Фирстов, И. Н. Анфимова, Г. Ф. Головина, Л. Н. Куриленко, Т. Г. Костырева, И. Г. Полякова, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 861–863.
6. Антропова, Т. В. Особенности формирования планарных микрооптических элементов на подложках из пористого стекла под действием лазерного излучения и последующего спекания / Т. В. Антропова, В. П. Вейко, Г. К. Костюк, **М. А. Гирсова**, И. Н. Анфимова, В. А. Чуйко, Е. Б. Яковлев // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 699–717.

Статьи в научных журналах:

7. **Girsova, M. A.** Spectral and optical properties of the bismuth-containing quartz-like glasses / M. A. Girsova, S. V. Firstov, T. V. Antropova // Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – V. 541, article 012022. DOI:10.1088/1742-6596/541/1/012022.
8. Antropova, T. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides / T. Antropova, **M. Girsova**, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova, N. Vedishcheva // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – V. 401. – P. 139–141.
9. **Girsova, M. A.** Infrared studies and spectral properties of photochromic high silica glasses / M. A. Girsova, G. F. Golovina, I. A. Drozdova, I. G. Polyakova, T. V. Antropova // Optica Applicata. – 2014. – V. 44. – N 2. – P. 337–344.

Патенты:

10. Пат. 2474849 Российская Федерация, МПК-2006.01 G 02 В 6/13, С 03 В 19/01. Способ изготовления планарного волновода / Антропова Т. В., Анфимова И. Н., Вейко В. П., **Гирсова М. А.**, Костюк Г. К., Яковлев Е. Б.; заявители и патентообладатели Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. – № 2011131639/28; заявл. 27.07.11; опубл. 10.02.13, Бюл. № 4. – 10 с.: ил.

Публикации в материалах научных мероприятий

11. **Гирсова, М. А.** Синтез, структура и люминесцентно-спектральные свойства висмутосодержащих высококремнеземных композитов на основе пористых боросиликатных стекол / М. А. Гирсова // Сборник тезисов XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (10–12 декабря 2014 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2014. – С. 57–59.
12. Antropova, T. V. Application of porous glasses for microoptical devices / T. V. Antropova, I. N. Anfimova, **M. A. Girsova** // Материалы IV Международной научной конференции «НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2014: Беларусь – Россия – Украина» (7–10 октября 2014 г., Минск). – Минск: «Беларуская навука», 2014. – С. 147–148.
13. **Girsova, M. A.** Spectral and optical properties of the bismuth-containing quartz-like glasses / M. A. Girsova, S. V. Firstov, T. V. Antropova // Book of Abstr. 1 th International School and Conference “Saint-Petersburg OPEN 2014” on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (25–27 March 2014, St. Petersburg). – SPb.: Academic Publishing. – 2014. – P. 90–91.
14. **Гирсова, М. А.** Создание новых фотохромных кварцoidных нанокompозитных материалов, легированных галогенидами серебра и сенсibilизаторами, и исследование их спектральных свойств / М. А. Гирсова // Сборник тезисов XIX Санкт-Петербургской ассамблеи молодых ученых и специалистов (2014 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ЦО П РГГМУ, 2014. – С. 80.
15. **Гирсова, М. А.** Синтез и исследование висмут-содержащих высококремнеземных стекол методом ИК спектроскопии / М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, Л. Н. Куриленко, Т. В. Антропова // Сборник тезисов Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6–8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 56–57.
16. **Гирсова, М. А.** Синтез и структура фотохромных высококремнеземных стекол, легированных галогенидами серебра / М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, И. А. Дроздова, М. Ю. Арсентьев, И. Г. Полякова, Т. В. Антропова // Сборник тезисов Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6–8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 58–59.
17. **Girsova, M. A.** Synthesis and properties of photochromic quartz-like glasses / M. A. Girsova, I. N. Anfimova, T. V. Antropova, O. A. Pshenko // Book of Abstr. 17 th International Zeolite Conference “17th IZC” (7–12 July 2013, Moscow). – M. – 2013. – P. 585–586.
18. Antropova, T. Structure and optical properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halogenides / T. Antropova, **M. Girsova**, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova // Abstr. 12th International Conference on the Structure of Non Crystalline Materials “NCM12” (7–12 July 2013, Riva Del Garda). – Trento: TIPOGRAFIA UNITN. – 2013. – P. 157.
19. **Гирсова, М. А.** Структура и оптические свойства силикатных высококремнеземных стекол, легированных висмутом / М. А. Гирсова, С. В. Фирстов // Сборник тезисов докладов VII Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев–2013» (2–5 апреля 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во Соло, 2013. – Секция 5 Физическая химия. – С. 121–123.
20. **Гирсова, М. А.** Нанокompозиты с фотохромными свойствами на основе высококремнеземных матриц из пористых стекол / М. А. Гирсова, Т. В. Антропова, И. А. Дроздова, Л. Н. Куриленко, И. Г. Полякова, А. С. Пасишник // Материалы III Международной научной конференции «НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2012: Россия – Украина – Беларусь «НАНО–2012» (19–22 ноября 2012 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2012. – С. 224.
21. Сергеев, М. М. Локальное изменение структуры фотохромных пористых стекол под действием лазерного излучения / М. М. Сергеев, Г. К. Костюк, Р. А. Заколдаев, **М. А. Гирсова**, Т. В. Антропова // Материалы III Международной научной конференции

- «НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2012: Россия – Украина – Беларусь», «НАНО–2012» (19–22 ноября 2012 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2012. – С. 423.
22. **Гирсова, М. А.** Оптические свойства фотохромных высококремнеземных стекол / М. А. Гирсова, Т. В. Антропова, Г. К. Костюк, И. Н. Анфимова, М. М. Сергеев // Сборник трудов X Международной конференции «Прикладная оптика–2012» (15–19 октября 2012 г., Санкт-Петербург). – Т. 2. – С. 158–161.
23. **Гирсова, М. А.** Применение нанопористых стекол для формирования планарных волноводов / М. А. Гирсова, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, Г. К. Костюк // Сборник трудов 11-й Всероссийской с международным участием конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2–5 октября 2012 г., Саранск). – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2012. – С. 72.
24. **Гирсова, М. А.** Синтез и исследование физико-химических свойств фотохромного кварцойдного стекла / М. А. Гирсова // Сборник тезисов докладов XIII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И.В. Гребенщикова) (9–10 июля 2012 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2012. – С. 36–39.
25. **Гирсова, М. А.** Кварцойдные материалы с плазмонными структурами на основе пористых стекол / М. А. Гирсова, Т. В. Антропова, Л. Н. Куриленко // Сборник тезисов докладов XIV Международной научно-технической конференции «Научно-технологические химические технологии–2012» (21–25 мая 2012 г., Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле). – М.: Изд-во МИТХТ, 2012. – С. 287.
26. **Гирсова, М. А.** Формирование и стабилизация характеристик лазерно-уплотненных областей в пластинах пористых стекол / М. А. Гирсова // Сборник тезисов докладов XII Молодежной научной конференции ИХС РАН в рамках Российской конференции – научной школы молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения». К 80-летию академика Я.Б. Данилевича (23 ноября 2011 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2011. – С. 15.
27. Antropova, T. V. Influence of heat treatment on the properties of laser-densificated areas placed at the plates of porous glasses / T. V. Antropova, V. P. Veiko, **M. A. Girsova**, G. K. Kostyuk, V. A. Chujko, E. B. Yakovlev // Abstr. International Conference “Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies”, “FLAMN–10” (5–8 July 2010, St. Petersburg–Pushkin). – SPb.: SU ITMO. – 2010. – P. 93.

Диссертация Гирсовой Марины Андреевны на тему «Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута» представляет собой самостоятельно выполненную автором научно-квалификационную работу, в которой решена фундаментальная задача использования явления метастабильного фазового разделения в оксидных щелочно-боросиликатных системах для создания новых стеклообразных оптических материалов на основе матриц из силикатных пористых стекол путем их пропитки активным веществом; проведено комплексное исследование состава, структуры и спектрально-оптических свойств синтезированных материалов в зависимости от условий синтеза. Полученные результаты вносят вклад в развитие физической химии силикатов, а также обеспечивают решение важных прикладных задач, актуальность которых обусловлена широким развитием технологий интегральной и волоконной оптики, требующим

создания новых оптических материалов с регулируемыми спектрально-оптическими и люминесцентными свойствами. Она полностью соответствует критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявленным к кандидатским диссертациям.

По результатам рассмотрения диссертации "Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута"
название диссертации

принято следующее заключение:

Диссертация "Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута"
название диссертации

Гирсовой Марины Андреевны

фамилия, имя, отчество - при наличии

рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности _____
отрасль науки
02.00.04 – физическая химия

шифр(ы) и наименование специальности(ей) научных работников

Заключение принято на совместном заседании Научно-методических советов «Разработка новых принципов и методов синтеза материалов и химических продуктов (в том числе наноматериалов). Химическая энергетика и экология» и «Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов. Гибридные органо-неорганические системы» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.


Присутствовало на заседании 35 научных сотрудников, в том числе докторов наук - 8 чел., кандидатов наук - 11 чел. Результаты открытого голосования: «за» - 35, «против» - 0, «воздержалось» - 0, протокол № 6 от «29» июня 2015 г.

Председатель совместного заседания научного -методических советов (названия советов) ИХС РАН


(подпись)

Лапшин А.Е., д.х.н., в.н.с.

Секретарь заседания


(подпись)

Ефименко Л.П., д.х.н.,
ученый секретарь ИХС
РАН