

ОТЗЫВ

официального оппонента Пака В.Н. на диссертационную работу *Гирсовой Марины Андреевны* «Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Создание новых функциональных материалов на основе пористых стекол (ПС) – важное перспективное направление, лидирующую позицию в развитии которого занимает Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. В очередной серии работ, обобщенных в диссертации М.А. Гирсовой, поставлены и решены актуальные задачи использования ПС в качестве основы для синтеза и исследования рядов оптических кварцоидных материалов/сред, включающих соединения серебра и висмута. Именно спецификой пространственного строения матрицы ПС определяется при этом нанометровый «масштаб» направленно включаемых в нее веществ, что позволяет выявить размерные особенности их оптических свойств в окварцованных композитах. Вопрос в том, насколько четко они выражены и значимы? Экспериментальное обнаружение и интерпретация именно этих особенностей – фотохромизма, плазмонного резонанса, характерной люминесценции – составляют научную основу и новизну материалов диссертации. Вместе с тем, уже сама цель и задачи исследования, реализация в нем технологических приемов и способов направленного получения новых материалов оптического назначения - отражают не только академический, но практический характер и значимость полученных результатов.

Перейдем к анализу основных положений диссертации. Ценность исследования в первую очередь состоит в комплексе впервые осуществленных синтезов, экспериментов и измерений, проведенных тщательно и направленно. Детальное описание и высокий методический уровень способов получения и инструментального исследования импрегнированных ПС и получен-

ных путем их спекания материалов (глава 2, с. 52-74) не оставляют сомнений в достоверности экспериментальных результатов.

Серебросодержащие композиты. Вполне понятны разработанные и использованные автором рациональные методы синтеза ВКС. – Фотохромные стекла получены путем формирования наночастиц галогенидов серебра в ПС–матрице с последующим ее спеканием в предварительно отработанном режиме (табл. 2.2). Размер частиц и характер их распределения на кремнеземной поверхности в значительной степени задаются концентрацией реагентов уже на начальной «мокрой» стадии. Далее в ходе термообработки модифицированных ПС процессу схлопывания пор предшествует плавление внедренных частиц с изменением их формы, размеров и распределения в основе. При этом вследствие диффузии к поверхности наружная часть ПС оказывается обогащенной светочувствительным компонентом (рис. 3.7). Реализуемая таким образом неоднородность оказывается полезным свойством, обеспечивающим в итоге (в результате фотовосстановления) повышенную концентрацию и плазмонный резонанс частиц серебра в поверхностном слое стекла (рис. 3.12).

Интересны и значимы последствия введения в системы небольших количеств солей меди и церия. По существу автор демонстрирует возможность легирования малых частиц галогенидов серебра, что отчетливо проявляется в изменении рентгенограмм (рис. 3.3-3.5; 3.6), параметров элементарной ячейки и размеров выделяемых кристаллитов (рис. 3.1; табл. 3.1).

ИК спектры в этой части работы не несут особой нагрузки. В случае сложных многокомпонентных систем наблюдается большое число полос (рис. 3.14; 3.15), для основной части которых автором предложено разумное отнесение. Неудивительно при этом слабое проявление решеточных колебаний собственно галогенидов серебра (рис. 3.16). Тем не менее, в спектрах удается обнаружить проявление связей Ag-O, Ag-O-Si, что может служить указанием на «встраивание» частиц $AgHal$ в матрицу стекла.

В оптических спектрах поглощения необлученных стекол очевидно проявление мощных полос галогенидов серебра (и дополнительного поглощения, связанного с включением в них меди) - *рис. 3.8;3.9*. Последующее УФ облучение вызывает процесс выделения наночастиц серебра и обеспечивает собственное им плазмонное поглощение в видимой области (*рис. 3.12*). Прогрессирующие при этом узкие полосы в коротковолновой части спектра с наибольшей вероятностью связаны с появлением и накоплением нескольких типов металлических частиц/кластеров с размером менее 4 нм.

Висмутсодержащие композиты. Исследования полученных материалов приводят к общему выводу о высоком уровне сложности их состава и строения. Так, анализ множества тонких рефлексов на фоне широких «гало» в рентгенограммах образцов (*рис. 3.17-3.19*) дает основания для идентификации большого числа микрокристаллических фаз, соотношение которых зависит от исходного содержания прекурсора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в ПС и, в еще большей степени – от условий последующей термообработки (*табл. 3.3;3.4*). Важно отметить, что в отсутствии процессов плавления распределение образующихся форм висмута по толщине образцов в этом случае оказывается однородным (*рис. 3.20*).

Детальный анализ ИК спектров рядов систем (*рис. 3.25-3.29*) показал, что на фоне отчетливого проявления основных полос силикатного остова идентифицируется совокупность колебаний целого ряда висмуткислородных микрофаз, структурных единиц и фрагментов, подвижно и сложно зависящих от условий получения и спекания материалов. В свою очередь, необычные по форме оптические спектры в УФ и видимой области представляют собой интенсивные полосы поглощения со слабо выраженной тонкой структурой (*рис. 3.22-3.24*). Число выделенных здесь спектральных особенностей (*табл. 3.4*) и их отнесение также отражают высокий порядок сложности строения композитов и многообразие составляющих их компонентов.

В целом, результаты структурных исследований, представленные в разделах 3.2.1 и 3.2.2, имеют самостоятельное значение и подтверждают высокую квалификацию автора. При этом, однако, наиболее важна их часть, связанная с проявлением фотолюминесценции (раздел 3.2.3). Так, можно согласиться с тем, что именно процесс восстановления $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{2+}$, инициируемый повышением температуры отжига, определяет характерную эволюцию спектров (рис. 3.30): сине-зеленая люминесценция постепенно сменяется на красную, а появление в дальнейшем ($T \geq 1500^\circ\text{C}$) частиц – кластеров (возможно, димеров) металлического висмута с наибольшей вероятностью определяет люминесценцию в ближней ИК области. Дополнительным подтверждением причин наблюдаемых спектральных изменений служат спектры возбуждения люминесценции (рис. 3.31; 3.32), в которых проявляются полосы, отвечающие электронным переходам в ионах Bi^{3+} , Bi^{2+} и висмутовом активном центре. Украшением раздела служит красочная трехмерная иллюстрация и схема возбуждения и эмиссии ИК люминесценции (рис. 3.33). Следует отметить, что эта часть работы выполнена наиболее логично, не перегружена фактами и включает конкретный материал, подтверждающий справедливость важнейшего вывода 4 диссертации.

Еще раз обратим внимание на принципиально важную часть исследования – определение оптимальных режимов спекания ПС (раздел 2.2.1; табл. 2.2.; 2.4). Установленные здесь параметры – температурные интервалы, скорость нагрева, время изотермической выдержки – обеспечивают получение монолитных, оптически прозрачных сред. Разработанные режимы лежат в основе синтеза всех рассмотренных выше материалов. Кроме того, в небольшом по объему заключительном разделе 3.3 диссертации показана применимость специального режима термообработки для улучшения параметров планарных волноводов. – В результате термической обработки достигается уплотнение переходного слоя между ПС и оптическим элементом; площадь последнего при этом существенно возрастает (рис. 3.39; табл. 3.6).

Замечания и вопросы. 1). В ходе синтеза серебрясодержащих композитов, скорее всего, проводилось (?) удаление избытков реагентов и растворимых продуктов реакций из порового объема (что представляется правильным). 2). Полезную информацию о концентрации частиц $AgHal$, $Bi(NO_3)_3$ и степени заполнения ими кремнеземной поверхности можно было получить, сопоставляя концентрации рабочих растворов, результаты весовых измерений, объем пор и удельную поверхность ПС. 3). В части серебрясодержащих композитов работа могла приобрести больший вес и «выразительность» при исследовании серии образцов с постепенно возрастающим содержанием металла. Так, не исключено, что широкая полоса в видимой области (рис. 3.12) может включать несколько неразрешенных плазмонов, которые могли быть выделены в концентрационном ряду. 4). В проведенных экспериментах по фотовосстановлению $AgHal$ не нашло отражение изменение структуры и размеров частиц галогенидов серебра при их легировании медью и церием. 5). Отдавая должное обработке автором различных режимов термической обработки ПС, модифицированных нитратом висмута, можно рассмотреть еще один заманчивой вариант получения композитов, а именно, предварительное восстановление соли до металла с последующим спеканием в инертной атмосфере. 6). И здесь (как и в случае фотохромных сред) особенно интересным представляется получение и исследование ряда металлизированных образцов с возрастающим содержанием висмута.

В итоге можно уверенно заключить, что автором работы в ходе решения поставленных задач получен ряд новых материалов оптического назначения, проведены их исследования, уточняющие и развивающие представления в области фотохимии и люминесценции твердого тела, что заслуживает положительной оценки и поддержки работы в целом.

Полученные результаты полностью раскрыты в опубликованных статьях, включенных в список ВАК, апробированы на представительных конфе-

ренциях и четко изложены в автореферате. Содержание и методология исследования соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия.

Представленная диссертация «Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута» обладает необходимыми признаками актуальности, научной новизны и практической значимости, отвечает требованиям п.п. 9-14 (раздела II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г.), а ее автор, Гирсова Марина Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Ведущий научный сотрудник отдела физики конденсированного состояния НИИ физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена», доктор химических наук, профессор

16.11.2015

/В.Н. Пак/



им. А.И. Герцена

Подпись

удостоверяю « 17 НОЯ 2015 200 г.

Отдел персонала
Управления кадров и социальной работы



Уполномоченный документовед
персонала

Н.В. Горбатовская