

ОТЗЫВ

официального оппонента Сидорова А.И.
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

Актуальность. Диссертационная работа Гирсовой М.А. направлена на разработку физико-химических основ методов создания новых оптических серебро- и висмут-содержащих нанокристаллических материалов на основе силикатных нанопористых стекол, исследование их структуры и спектрально-оптических свойств. Интерес к стеклам, легированным серебром и его соединениями в наноразмерном состоянии, обусловлен возможностью их применения в нанотехнологиях, сенсорике и фотонике. В связи с этим актуальными являются вопросы повышения концентрации металлической или светочувствительной фазы в материале и его оптическими свойствами. Не менее важной проблемой является создание оптических волокон обеспечивающих лазерную генерацию в спектральном диапазоне 1.3 – 1.7 мкм. Для изготовления таких волокон могут быть использованы кварцевые стекла, легированные висмутом, которые имеют в указанной спектральной области широкие полосы люминесценцию. Однако физическая природа люминесцентных центров, образованных висмутом в стекле, до сих пор еще вызывает ряд вопросов. Поэтому актуальным является направленный выбор стеклянной матрицы, в которой можно контролировать формирование, тип и концентрацию люминесцентных центров на основе висмута.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, рассмотрены проблемы, сформулированные в предыдущих исследованиях, изложены цели и задачи работы, сформулированы защищаемые положения, отмечена новизна и практическая ценность полученных результатов.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы. Описаны свойства пористых стекол, которые являются матрицами новых оптических стеклообразных материалов, синтезированных в работе. Рассмотрены физико-химические закономерности получения пористых стекол и формирования их структуры. Представлен обзор публикаций, посвященных стеклообразным серебросодержащим фотохромным материалам. Изложены общие представления об эффектах фотохромизма и плазмонного резонанса. Описаны свойства висмутсодержащих люминесцентных стеклообразных материалов.

Во **второй главе** описываются методы экспериментальных исследований, использованные в работе. Приводится подробное описание процедуры изготовления композиционных материалов, легированных соединениями серебра или висмута, путем пропитки пористых стекол соответствующими солевыми растворами и последующим спеканием по специальным температурно-временным режимам. Описаны методы проведения измерений.

Третья глава посвящена изучению структуры и свойств нанокристаллических материалов, синтезированных на основе нанопористых стекол. Исследованы фотохромные свойства пористых и кварцoidных стекол с нанокристаллами AgCl и AgBr. Установлено, что при УФ облучении в них происходит частичный фотолиз с выделением наночастиц серебра. определена роль сенсibilizаторов и их влияние на оптические свойства полученных материалов. Методами оптической спектроскопии показано, что в образцах пористых и кварцoidных стекол висмут может находиться в разных степенях

окисления в зависимости от условий синтеза: в виде двух- и трехвалентных ионов, димеров и малых кластеров. Исследованы люминесцентные свойства синтезированных висмутсодержащих материалов.

В заключении описаны основные результаты диссертационной работы.

Научная значимость и новизна диссертационной работы определяется следующим:

Проведено комплексное исследование структуры и спектральных свойств композиционных кварцоподобных материалов на основе пористых стекол, легированных соединениями серебра либо висмута, в зависимости от условий синтеза.

Установлено влияние сенсibilизаторов на оптические свойства фотохромных нанокристаллических материалов.

Показано, что синтезированные висмутсодержащие нанокристаллические материалы обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от УФ до ИК области спектра, обусловленной присутствием ионов висмута в разной степени окисления, в зависимости от условий синтеза.

Установлен температурный интервал активации процесса перехода ионов висмута из трехвалентного в двухвалентное состояние.

Определены энергетические уровни и излучательные переходы, в висмутсодержащих стеклах.

Практическая значимость работы определяется тем, что в работе разработаны физико-химические основы метода синтеза и получены лабораторные образцы новых серебро- и висмутсодержащих композиционных оптических материалов. Серебросодержащие стекла могут найти применение для создания гибридных поверхностных и объемных плазмонных волноводов. Висмутсодержащие стекла перспективны в качестве активной сердцевины и

оболочки при изготовлении оптических волокон с лазерной генерацией в ближней ИК области спектра.

К достоинствам диссертационной работы Гирсовой М.А. можно отнести тщательную подготовку экспериментов и подробное описание методик проведения измерений, с выявлением «подводных камней», которые могут привести к искажению результатов. Это указывает на высокий профессионализм уровня автора, как экспериментатора и подтверждает достоверность проведенных исследований и полученных результатов.

По диссертации имеется ряд замечаний и вопросов.

1. В работе рассмотрен только один тип нанопористых стекол: с размером пор 4 нм, заполненных вторичным кремнеземом. Для полноты картины следовало бы изучить и второй тип нанопористых стекол – без вторичного кремнезема.

2. Известно, что молекулярные кластеры и наночастицы серебра, а также наночастицы галогенидов серебра, в ряде случаев, обладают люминесценцией в видимой области спектра. В работе следовало бы провести и люминесцентные измерения, так как они дали бы дополнительную информацию.

3. Известно, что кристаллические галогениды серебра имеют экситонные полосы поглощения при комнатной температуре. В частности, иодид серебра имеет экситонную полосу поглощения в спектральном интервале 410-420 нм, и она практически совпадает с плазмонной полосой поглощения наночастиц серебра. В то же время в диссертации об экситонном поглощении ничего не говорится.

4. В диссертации высказано предположение о формировании при термообработке наночастиц церия, меди и висмута. Каковы могут быть

механизмы восстановления ионов этих металлов до атомарного состояния и роста наночастиц?

5. Средний размер пор в нанопористых стеклах составлял 4 нм. В то же время в таблицах 3.1 и 3.4 речь идет о формировании кристаллической фазы размером 12-30 и 110-200 нм соответственно. Каков механизм формирования столь крупной, по сравнению с размером пор, кристаллической фазы?

6. На стр. 89 автор говорит о возможности образования в стекле сильно сплюснутых наночастиц серебра. Следовало бы обсудить возможные механизмы образования таких наночастиц и, для лучшей аргументации, провести моделирование их оптических свойств.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Все представленные в работе выводы и положения в достаточной степени обоснованы и не противоречат существующим представлениям физики и химии. Достоверность полученных результатов обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, согласованностью полученных результатов с результатами, опубликованными другими авторами. Научная новизна представленных выводов и положений не вызывает сомнений.

Работа написана грамотно, стиль изложения логичный и доказательный. Работа является законченной научным трудом и выполнена автором на высоком научном уровне. Представленные в работе исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы.

Основные этапы работы, выводы и результаты представлены в автореферате. Автореферат полностью и правильно отражает содержание диссертации.

По теме диссертации опубликовано 9 статей в рецензируемых журналах, 1 патент РФ и тезисы 17 докладов на научных конференциях.

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

Сидоров Александр Иванович

Профессор кафедры

Оптоинформационных Технологий и Материалов

Санкт-Петербургского национального исследовательского университета

информационных технологий, механики и оптики,

доктор физико-математических наук,

старший научный сотрудник

01.04.05 - Оптика

Адрес:

193230, г. Санкт-Петербург,

ул. Крыленко, дом 9, корпус 2, кв. 39

Телефон: 8 (921) 9205938

E-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

/А.И. Сидоров/
13.11.2015 г.

