

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Сергеевой Ксении Андреевны

«Синтез и фотолюминесценция допированного марганцем низкоразмерного виллемита», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 – Физика конденсированного состояния и 02.00.21 – Химия твердого тела

В диссертационной работе Сергеева Ксения Андреевна проводит комплексное исследование люминесцентных характеристик синтетического виллемита (ортосиликата цинка), допированного ионами марганца (II). Большое внимание в работе автор также уделяет проблеме химической истории виллемита: различным способам его получения в низкоразмерном состоянии и в составе композиционных материалов для дальнейшего практического применения.

Актуальность темы диссертационного исследования

Выявление взаимосвязи методов синтеза, строения получаемых веществ и материалов, и их свойств, в данном случае, оптических, имеет крайне важное значение с точки зрения, как достижения качественно новых уровней рабочих характеристик материалов, так и оптимизации процессов их получения. В представленной работе такому исследованию подвергается ортосиликат цинка, активно использующийся, наряду с другими широкозонными оксидными материалами, в оптических и люминесцентных приборах различного назначения, что подтверждается количеством исследований (около 1000 статей по исследованию люминесценции оксидных соединений в год). В работе затрагиваются важные и одновременно сложные вопросы влияния размеров частиц, особенно при переходе в вызывающий всеобщий интерес диапазон 1-100 нм, равно как и пути к этой области размеров. Однако, при уменьшении размеров возникает связанная проблема технологичности их применения, которая решается, как правило, созданием композиционных материалов с участием наночастиц, и с этого момента немаловажную роль в композиционном материале начинает играть сама матрица. Исследованию влияния роли матрицы (анодированного оксида алюминия) в работе также уделяется повышенное внимание. Таким образом, все проведенные в рамках диссертации исследования являются актуальными.

Структура и содержание работы

Диссертация, изложенная на 145 страницах, состоит из введения, четырех глав и списка литературы из 146 позиций. **Введение** посвящено

краткому описанию существующей проблемы и обоснованию необходимости и высокой значимости проводимых исследований. **Первая глава** содержит достаточно широкий литературный обзор по ортосиликату цинка, допированному ионами марганца, а также родственным химическим соединениям, погружающий в вопросы синтеза наночастиц и композиционных материалов с их участием, особенностей кристаллической структуры, электронных свойств и механизмов люминесценции кристаллов виллемита. По результатам проведенного анализа имеющейся литературы в окончании главы формулируются наиболее интересные, с точки зрения автора, требующие исследования области, а также цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** представлено описание методик синтеза наночастиц, керамики и композиционных материалов на основе виллемита, а также методов характеристики их состава, строения и, главное, люминесцентных свойств. В **третьей главе** обсуждаются результаты исследования структурных и морфологических особенностей полученных в процессе работы частиц и материалов. Используя различные подходы: высокоэнергетический размол, золь-гель синтез – в комбинации с методами нанесения на подложку и спекания удалось создать порошки, пленки и композитные материалы, характеризующиеся узким распределением по размерам кристаллитов, однофазностью, однородностью, прочностью и высокой адгезией к подложке. Следует также отметить используемый на данном этапе работы широкий спектр методов физико-химической характеристики, включающий рентгеновскую дифрактометрию, растровую и атомно-силовую микроскопию, динамическое рассеяние света, вискозиметрию, термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию. **Четвертая глава** посвящена главным образом характеристике полученных ранее образцов оптическими методами. С помощью спектроскопии диффузного отражения определена ширина запрещенной зоны образцов виллемита, полученного различными методами, а также содержащего различное количество ионов марганца. Отдельные разделы главы посвящены исследованию фотолюминесценции порошков виллемита, полученных размолотом и золь-гель методом, в том числе композита «виллемит-пористый оксид алюминия», и керамики на основе этих порошков. Проводилось исследование спектрального состава люминесценции при возбуждении в широком диапазоне энергий, в том числе с помощью вакуумного ультрафиолета, оценка абсолютного квантового выхода, и анализ кинетики затухания люминесценции. В результате проделанной на данном этапе работы была построена зонная диаграмма

нанокристаллического виллемита, допированного марганцем (II) и определены оптимальные параметры синтеза и химического состава (концентрации ионов марганца) с точки зрения создания материала с заданными оптическими характеристиками.

Научная новизна представленных в диссертации результатов достаточно высока. Так, в процессе работы впервые удалось установить корреляцию между химической предысторией материалов на основе виллемита и их фотолюминесцентными характеристиками. Подробное и тщательное исследование явления люминесценции позволило объяснить закономерности в затухании свечения и в изменении величины квантового выхода, а также понять роль отдельных каналов релаксации в формировании общей картины спектра люминесценции.

Научная и практическая ценность. Следует особо отметить, что, помимо развернутого фундаментального исследования природы люминесценции, большая работа была проделана в плане создания материалов, удобных с технологической точки зрения. Судя по представленным данным, пленки, керамика и композиционные материалы на основе допированного виллемита обладают высокой степенью готовности к практическому использованию в новых оптических приборах.

Достоверность результатов и обоснованность защищаемых положений не вызывает сомнений. Сергеева К. А. в работе придерживается широко применяемых методов характеристики структурного и фазового состояния объектов исследования, а также их оптических свойств. Полученные данные демонстрируют хорошее качественное и количественное соответствие с опубликованными в ходе предыдущих исследований. В пользу обоснованности и достоверности представленных выводов свидетельствует также многократная их апробация на всероссийских и международных конференциях, а также в ведущих отечественных журналах.

По работе можно сделать следующие **замечания**:

1. Какова была чистота исходного алюминия, подвергнутого анодированию? Атомы примеси могут влиять как на однородность самой пленки, так и могут нести ответственность за тушение фотолюминесценции. Помимо этого, сам процесс анодирования является достаточно сложным и приводит к образованию неоднородной, с точки зрения оптики, пленки: например, анионы кислоты включаются в пленку и имеют в ней собственный профиль распределения по высоте и в глубину от стенки поры. Исследовалась ли роль этих факторов?

2. В целом приведенный РСМА эксперимент недостаточно убедителен. Профиль сканирования взят по некоторой диагонали, а не по нормали к поверхности. В чем была идея этого? Возможно картирование области в рентгеновских лучах было бы более информативно. Есть также некоторые сомнения в равномерном распределении частиц: средний размер ОКР ортосиликата в данном композите составил около 30 нм, по Вашим расчетам. При размере пор в 120 нм такие кристаллиты занимали бы значительную часть пространства поры. Но на снимках таких частиц в порах не наблюдается.
3. Формула (2.11) на стр. 53. Она написана в приближении равномерного распределения катионов Mn по всей массе образца, по всем частицам и внутри всех частиц. Если так, то насколько это предположение, по Вашему, справедливо? Могут ли катионы Mn образовывать ассоциации сверх предсказываемого чисто комбинаторной формулой количества? Возможно ли неравномерное их распределение? По каким причинам? Как в этом случае может вести себя ФЛ?
4. Можете ли Вы сравнить ФЛ характеристики полученных материалов с другими люминофорами: насколько Ваши материалы конкурентоспособны?

Указанные замечания не снижают общей ценности работы и не влияют на её положительную оценку. Считаю, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, обладающую методической, теоретической и практической значимостью. Текст работы изложен ясно и обладает внутренним единством, тема работы, цели, задачи и защищаемые положения согласуются между собой. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Соответствие диссертации установленным критериям. Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния в пунктах 1) теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств неорганических соединений; и 4) теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений на природу изменений физических свойств конденсированных веществ. Работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 – Химия твердого тела в пунктах 1) разработка методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 5) изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; 8) изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-

физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Диссертационная работа полностью соответствует критериям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, соответствует специальностям 01.04.07 – Физика конденсированного состояния и 02.00.21 – Химия твердого тела (отрасли «физико-математические науки»), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент,
научный сотрудник лаборатории
новых неорганических материалов
Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе
кандидат физико-математических наук
01.04.07 – Физика конденсированного состояния
02.00.04 – Физическая химия

18.12.2017

Красилин Андрей Алексеевич

Подпись Красилина А.А. удостоверяю

Ученый секретарь,
д.ф.-м.н., проф.



А.П. Шергин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
Адрес: г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
Телефон: +7 (812) 297-22-45, e-mail: ikrasilin@mail.ioffe.ru