

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина» (УрФУ),
доктор физико-математических наук, доцент
Германенко Александр Викторович

«» 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» на диссертационную работу Серкиной Ксении Сергеевны «Синтез и свойства висмутгерманатных стекол, излучающих в ближнем ИК-диапазоне», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Актуальность диссертационного исследования

Германатные стекла, легированные висмутом, проявляют широкополосную люминесценцию в области 1100–1600 нм, источником которой являются висмутовые активные центры (ВАЦ). Люминесцентные свойства висмутсодержащих стекол можно изменять путем модифицирования состава стекол или легирования ионами-активаторами. Введение редкоземельных ионов (РЗИ) Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} широко используется в материалах фотоники для создания системы эффективного возбуждения ИК-люминесценции. Кроме того, собственная люминесценция ионов Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} лежит на границах спектрального диапазона люминесценции ВАЦ, следовательно, проявление суперпозиции полос люминесценции редкоземельных ионов и висмутовых активных центров может способствовать созданию материала с уширенным диапазоном люминесценции.

Таким образом, поисковые исследования новых активных сред на основе висмутгерманатных стекол и изучение их физико-химических свойств являются актуальными, а результаты имеют фундаментальное и прикладное значение.

Таким образом, диссертационная работа Серкиной Ксении Сергеевны посвящена актуальной задаче – созданию люминесцентных материалов на основе висмутгерманатных стекол с контролируемой широкой полосой излучения в ближнем ИК-диапазоне.

Научная новизна работы состоит в том, что автором впервые синтезированы и исследованы ИК-люминесцентные стекла в системе Bi_2O_3 –

$\text{GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, изучена роль Bi_2O_3 и Na_2O в процессе формирования и разрушения висмутовых активных центров (ВАЦ), выявлено молярное соотношение оксидов висмута и натрия для получения интенсивной люминесценции ВАЦ ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O}=2\text{:}1$). Впервые для стекла молярного состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ представлена возможность управления люминесценцией в диапазоне 900–2200 нм при введении модификатора и/или редкоземельных ионов, также установлены оптимальные концентрации редкоземельных оксидов и длина волны возбуждения для получения суперпозиции полос люминесценции ВАЦ и редкоземельных ионов.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в предложенной автором концепции управления ИК-люминесценцией (900–2200 нм) стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ путем модифицирования Na_2O и подбора концентраций РЗИ. Также на основе стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, легированного $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, создан прототип термолюминесцентного датчика, интенсивность излучения которого в ИК-области зависит от температуры окружающей среды.

Положения, выносимые на защиту:

1. Интенсивная люминесценция в ближнем ИК-диапазоне стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ достигнута при молярном соотношении $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O} = 2\text{:}1$ в шихте при возбуждении в диапазоне 785–808 нм.
2. Солегирирование стекол молярного состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ парами редкоземельных ионов и подбор возбуждающего излучения позволило получить сверхширокие полосы люминесценции, располагающиеся в диапазоне 900–1650 нм при солегирировании $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, в диапазоне 1100–2200 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и в диапазоне 900–2200 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Обоснованность и достоверность результатов диссертационного исследования обусловлена применением совокупности современных методов анализа и аналитического оборудования, включая энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ, термический анализ, оптическую микроскопию, рефрактометрию, спектрально-абсорбционный анализ, спектрофлуориметрию, ИК-Фурье спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света. Достоверность полученных результатов подтверждается статистикой экспериментов с воспроизводимыми результатами и сходимостью экспериментально полученных данных с результатами исследований других групп.

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях, посвященных проблемам функциональных материалов, оптики и фотоники, и опубликованы в 5 работах в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, среди которых 2 статьи в журналах из перечня ВАК РФ.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Серкиной Ксении Сергеевны состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и 2 приложений. Общий объем диссертации составляет 169 страниц, включая 116 рисунков, 20 таблиц и библиографию, содержащую 156 наименований.

Во введении автор приводит обоснование актуальности темы диссертации, излагает цель и задачи диссертационной работы, научную новизну, теоретическую значимость и практическую ценность, описывает объекты и методики исследований, указывает положения, выносимые на защиту, дает информацию о достоверности результатов, реализации результатов работы, личном вкладе автора, апробации результатов, публикациях по теме диссертации, о структуре и объеме диссертации. Также приведены сведения о соответствии содержания диссертации паспорту специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Первая глава содержит обзор литературы, в котором рассматриваются стекла, легированные висмутом: их свойства и области применения. Анализируя современную литературу, автор отмечает, что люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне висмутовых стекол можно регулировать изменением состава исходной шихты, условий синтеза и отжига. Автором диссертации отмечены преимущества отдельных низкофононных стеклянных оксидных матриц, в частности германатных, для получения широкополосной люминесценции в диапазоне 1100–1600 нм, источником которой служат висмутовые активные центры (ВАЦ).

В обзоре литературы также приведен анализ структурных моделей ВАЦ, основанных как на теоретических расчетах, так и на экспериментальных данных. Найдено подтверждение существования различных типов центров на основе висмута, отвечающих за люминесценцию в ближней ИК-области. Среди наиболее вероятных моделей ВАЦ, выделяемых автором диссертации – комбинация низковалентной формы иона висмута и кислородной вакансии, ассоциированная с компонентами стеклянной матрицы. Обзор исследований по теме диссертации также включает в себя рассмотрение работ, описывающих совместное легирование редкоземельными ионами различных матриц с целью получения широкополосной люминесценции в ближнем ИК-диапазоне.

На основании аналитического обзора источников автором сформулированы цель и задачи диссертационного исследования и показана актуальность работы с потенциально возможным применением висмутсодержащих стекол в качестве материалов электроники и фотоники.

Во второй главе автор обосновывает выбор объектов исследования, приводит характеристики используемых в работе материалов и реактивов, описывает используемое оборудование и методы исследования. Также в данной главе детально описаны основные аспекты практической части диссертационной

работы: методики синтеза стекол, методики измерения характеристик полученных стекол.

Третья глава посвящена синтезу и исследованию основных характеристик висмутгерманатных стекол, а также анализу влияния модифицирования оксидами щелочных металлов.

Висмутгерманатные стекла модифицировали оксидами Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O с целью улучшения оптического качества. Спектрально-люминесцентный анализ показал, что во всех синтезированных стеклах присутствуют ВАЦ, количество которых зависит от концентрации висмута и модификатора в составе стекол. Экспериментально подобран оптимальный модификатор Na_2O и его количество относительно концентрации оксида висмута в стекле для получения наиболее интенсивной люминесценции ВАЦ.

Детальное изучение свойств стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ показало, что в исследуемых стеклах наиболее интенсивная люминесценция наблюдается при соотношении концентраций оксидов $\frac{c_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{c_{\text{Na}_2\text{O}}} = 2$. Выявлено, что содержание оксида висмута 10 мол.% и оксида натрия 5 мол.% позволяет получить максимальную интенсивность люминесценции среди стекол данной системы. На основании имеющихся в литературе данных о строении ВАЦ и о перестроении сетки германатного стекла при введении щелочного модификатора автором предложена схема поведения Na_2O в висмутгерманатном стекле.

В четвертой главе представлены данные по синтезу и исследованию основных характеристик легированных ионами эрбия, тулия и иттербия стеклянных матриц мольных составов $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$.

При солегировании висмутсодержащих стекол парами РЗИ получена сверхширокополосная люминесценция, контур которой представлен суперпозицией индивидуальных полос люминесценции ВАЦ и РЗИ.

Солегирование Er^{3+} и Yb^{3+} дало дополнительное расширение полосы люминесценции ВАЦ (900–1700 нм) при возбуждении 800 нм. Солегирование стекол оксидами тулия и эрбия позволило получить широкую полосу люминесценции в диапазоне 1000–2200 нм при возбуждении 808 нм. Совместное легирование оксидами тулия и иттербия привело к получению широкой полосы люминесценции в диапазоне 900–2200 нм при возбуждении 520 нм. На основе анализа перераспределения интенсивностей полос РЗИ и ВАЦ, автором установлено, что висмутовые активные центры являются сенсibilизатором для вводимых редкоземельных ионов.

Комплексный анализ люминесцентных характеристик стекол нашел свое отражение в энергетических схемах, предложенных автором, на которых показаны пути переноса энергии возбуждения между висмутовыми активными центрами и вводимыми редкоземельными ионами.

Основные замечания и вопросы по работе

1. Синтез всех стекол в диссертационной работе был проведен в одних и тех же температурно-временных условиях, хотя известно, что ИК-люминесценция и качество висмутовых стекол зависит в том числе и от условий синтеза. Возможно, варьируя условия синтеза, можно было бы получить более эффективную ИК-люминесценцию при других концентрациях модификаторов.
 2. Приведенные энергетические диаграммы, иллюстрирующие процессы переноса энергии между висмутовыми активными центрами и вводимыми редкоземельными ионами, построены на основании только спектров люминесценции и поглощения стекол. Для корректной интерпретации энергетических процессов между оптическими центрами следовало бы исследовать время-разрешенные люминесцентные характеристики.
 3. В Главе 2, разделе 2.3.2. автором указано, что определение дисперсии показателя преломления стекол в области прозрачности рассчитывались используя одночленное уравнение Зельмейера. Однако, для большинства оптических материалов при расчете данного показателя применяется от трех до пяти членов уравнения Зельмейера. Насколько корректно описывать дисперсию показателя преломления одночленным уравнением Зельмейера?
- Указанные замечания не снижают общего высокого научного уровня и ценности работы диссертанта. Поставленные цели достигнуты, задачи решены, полученные экспериментальные данные и их интерпретация не вызывают сомнения. Результаты диссертационной работы Серкиной Ксении Сергеевны могут быть рекомендованы к практическому использованию при синтезе ИК-люминесцентных стекол для фотоники.

Заключение

Диссертационная работа Серкиной Ксении Сергеевны «Синтез и свойства висмутгерманатных стекол, излучающих в ближнем ИК-диапазоне», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» представляет собой целостное и завершенное научное исследование, в рамках которого получен ряд новых результатов, представляющих несомненный фундаментальный и практический интерес. Материал диссертации изложен последовательно, рисунки и графики полно иллюстрируют полученные автором результаты.

Результаты диссертационной работы были доложены на международных и отечественных конференциях, а также опубликованы в ведущих российских и зарубежных журналах: 5 публикаций в изданиях, индексируемых Web of Science, Scopus, в том числе 2 публикации в высокорейтинговых рецензируемых журналах «Ceramics» (Q2, K2) и «Стекло и керамика» (Q3, K3), входящих в перечень ВАК. Число публикаций автора соответствует критериям пункта 13 раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» в редакции, утвержденной

Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают основное содержание диссертации.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 2.6.14 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов». В частности, в соответствии с пунктом 1 направлений исследования в диссертационной работе получены составы стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, демонстрирующие широкую полосу ИК-люминесценции; а в соответствии с пунктом 3 направлений исследования проведено исследование спектральных свойств стекол систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, легированных Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , а также исследованы физические и функциональные характеристики новых стеклянных материалов систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$.

Результаты работы Серкиной К.С. могут быть рекомендованы для использования в следующих организациях Российской Федерации, деятельность которых лежит в области исследования и производства новых люминесцентных материалов: ООО «Лазерные компоненты», АО «Оптиковолоконные системы», ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН).

По своей, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Синтез и свойства висмутгерманатных стекол, излучающих в ближнем ИК-диапазоне» полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, предъявляемым к кандидатским диссертациям, является завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема, получена уширенная ИК-люминесценции висмутгерманатных стекол в диапазоне 900–2200 нм. В диссертации были поставлены задачи, для которых автор нашел новые научно обоснованные технические и технологические решения в области синтеза материалов с заданными функциональными свойствами, имеющие существенное значение для развития страны. Автор работы, **Серкина Ксения Сергеевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Диссертация Серкиной К. С. «Синтез и свойства висмутгерманатных стекол, излучающих в ближнем ИК-диапазоне» и отзыв заслушаны, обсуждены и утверждены на заседании кафедры Физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ) (протокол № 10 от «21» ноября 2025 г.). Отзыв одобрен единогласно участвовавшими в заседании специалистами путем

открытого голосования: «За» – 10 человек, «Против» – нет, «Воздержались» – нет.

Отзыв на диссертацию и автореферат подготовлен:

1. Заведующим кафедрой Физической и коллоидной химии, кандидатом технических наук, доцентом Дмитрием Дарисовичем Салимгареевым;

2. Ведущим химиком, профессором кафедры Физической и коллоидной химии, доктором технических наук, с. н. с., Лией Васильевной Жуковой.

Заведующий кафедрой
Физической и коллоидной химии,
к.т.н., доцент

Салимгареев Д. Д.

Ведущий химик, профессор кафедры
Физической и коллоидной химии,
д.т.н., с. н. с.

Жукова Л. В.

Ученый секретарь
Доцент кафедры
Физической и коллоидной химии
к.х.н.

Поздин А. В.

Почтовый адрес: 620062, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

Тел.: +7 (343) 375-47-13

E-mail: l.v.zhukova@urfu.ru, d.d.salimgareev@urfu.ru

Подписи руки заведующего кафедрой Физической и коллоидной химии к.т.н., доцента Салимгареева Д.Д., ведущего химика, профессора кафедры Физической и коллоидной химии, д.т.н., с.н.с. Жуковой Л.В., доцента кафедры Физической и коллоидной химии, к.х.н. Поздина А.В. удостоверяю:

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

