

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор АО ЛЗОС

А.Н. Игнатов

2019 г.



ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертационную работу Зиятдиновой
Мариям Зиннуровны «Синтез и спектральные свойства
иттрий-алюмоборатных стекол, активированных ионами
церия, тербия и сурьмы», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 05.17.11
– Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов**

Создание конкурентоспособных отечественных стекловидных материалов, активированных ионами редкоземельных элементов, для детектирования и визуализации УФ и рентгеновского излучений имеет исключительно важное значение для развития космической техники, медицины, контрольно-измерительной и дефектоскопической аппаратуры. Несмотря на многочисленные и важные области применения производство соответствующих стекол в России и странах СНГ до сих пор не налажено, одной из причин чего является отсутствие отечественных разработок. Основным поставщиком на международный рынок рентгенолюминесцентных стекол является американская фирма «Collimated Holes, Inc.», а о промышленном производстве стекол для визуализаторов УФ изображений информация в открытых источниках отсутствует.

В связи со сказанным диссертационная работа Зиятдиновой М.З., направленная на разработку вышеуказанных материалов и посвященная исследованию спектрально-люминесцентных свойств стекол в еще малоизученной $\text{Ln}_x\text{Y}_{1-x}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}$) системе, представляется весьма актуальной. Возможность реализации большого минимального расстояния ($\sim 0,67$ нм) между ионами активатора, способствующего низкой эффективности концентрационного тушения люминесценции, было продемонстрировано недавно в стеклах похожей системы ($\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$).

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

- для исследованных стекол определены коэффициенты ветвления люминесценции для наиболее интенсивных переходов Tb^{3+} , предельный квантовый выход и время жизни люминесценции Tb^{3+} ;
- выявлена миграция возбуждений с Ce^{3+} на Tb^{3+} и с ионов Sb^{3+} на оба редкоземельных иона в стекле, содержащем эти катионы;
- рассчитаны параметры Джадда-Офельта Tb^{3+} в изученных стеклах;
- впервые обнаружено, что соактивированные Ce^{3+} и Tb^{3+} иттрий-алюмоборатные стекла люминесцируют под воздействием рентгеновского излучения.

Практическая значимость работы:

- установление близких к оптимальным концентраций соактиваторов в стеклах системы $(\text{Ln}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}$);
- разработка стекла на основе данной системы с энергетической эффективностью конверсии рентгеновского излучения в световое $\approx 30\%$ по сравнению с монокристаллом CdWO_4 ;
- отработка режима варки и получение оптически однородных образцов стекол в платиновых тиглях объемом менее 0,5 л.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием высококачественных исходных материалов, адекватных экспериментальных методик и современных инструментальных методов исследования.

Диссертационная работа Зиятдиновой М.З. выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре «Химическая технология стекла и ситаллов». Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 104 источника. Работа изложена на 115 стр. машинописного текста, содержит 72 рисунка и пять таблиц. Объем автореферата составляет 18 страниц текста.

Во **введении** автором сформулированы актуальность, цели и задачи исследования.

В главе 1 (литературный обзор) конспективно описаны особенности спектроскопии ионов тербия и церия, процессы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, а также проблема концентрационного тушения люминесценции. Рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства матриц, активированных ионами редкоземельных элементов. Подробно описаны стеклообразование, кристаллизация стекол иттриевоалюмоборатной системы. Указаны области использования разрабатываемых стекол. Литературный обзор завершается резюме и обоснованием целесообразности проведения исследований по заявленной теме.

Экспериментальная часть работы (глава 2) выполнена на высоком методическом уровне с использованием современного оборудования и методов исследования, а именно: дифференциальной сканирующей калориметрии, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, а также методов анализа спектрально-люминесцентных свойств и кинетики люминесценции. Следует подчеркнуть, что автор не останавливался лишь на предоставлении спектров поглощения, а проводил расчет параметров интенсивности Джадда-Офельта, позволяющих оценить изменения локального окружения иона активатора при изменении состава стекла.

В главе 3 представлены результаты исследования. Установлено, что при синтезе на воздухе стекол $(\text{Ln}_x \text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}$) значительная

доля церия реализуется в нелюминесцирующей форме Ce(IV), в то время как при добавлении Sb_2O_3 можно практически полностью устраниćе появление такой степени окисления. Отмечается малая эффективность концентрационного тушения обоих соактиваторов. Например, при увеличении концентрации Tb_2O_3 с 1 до 10 мол % средняя длительность затухания люминесценции Tb^{3+} сокращается менее чем на 10%. Обнаружено, что матрица стекла, а также ионы Sb^{3+} люминесцируют в синей области спектра. При этом сенсибилизация люминесценции Tb^{3+} ионами сурьмы достаточно эффективна, в отличие от сенсибилизации матрицей. Показано, что при достаточно высокой РОУ иттриевоалюмоборатное стекло с добавками оксидов церия и тербия обеспечивает полное поглощение УФ излучения для длин волн менее 315 нм в слое толщиной ~100 мкм, демонстрирует отсутствие концентрационного тушения люминесценции Tb^{3+} и эффективность сенсибилизированной люминесценции последнего, близкую к 80%. Это позволяет использовать его в качестве визуализатора УФ изображений, а дополнительное легирование изученных стекол тяжелыми элементами многократно повышает эффективность рентгенолюминесценции, обнаруженной в этих стеклах впервые.

Следует отметить, что подавляющее большинство работ по расширению функциональных возможностей стекол проводится на образцах небольшого размера в форме пластин, полученных методом закалки расплава. Несмотря на демонстрацию рекордных показателей лабораторными образцами по ключевым свойствам и очевидные перспективы их потенциального применения, они в настоящее время в большинстве случаев не могут быть использованы на практике. Вопросы стабильности и воспроизводимости инициированных в таких стеклах свойств, а также возможность их реализации в заготовках оптического качества здесь весьма актуальны, но почти нигде не освещены. В настоящей же работе выбраны такие составы стекол, которые позволили получить оптически однородные стекла без существенного ухудшения их спектрально-люминесцентных характеристик. В частности, удалось изготовить

стекла, характеризующиеся 100% бессильностью и пузырностью класса А (3 шт/кг), категории 1а (размер пузыря не более 0,05 мм).

В целом работа производит хорошее впечатление, хотя имеются некоторые замечания.

1. Большинство привлеченных в обзоре литературы работ опубликованы до 2010 г включительно, более поздние немногочисленны.

2. К сожалению, в диссертации неделено внимания вязкостным характеристикам стекол при высоких температурах, что имеет непосредственное отношение к обоснованной разработке их режима варки и выработки.

3. Расчетные составы стекол было бы необходимо подтвердить данными химического анализа.

4. Ход концентрационной зависимости квантового выхода Tb^{3+} (рис. 53 диссертации, рис. 6 автореферата) требует дополнительных объяснений. В частности, неясно, с чем связано то, что с увеличением содержания Tb^{3+} , особенно для высоколегированных стекол, квантовый выход не снижается?

5. Имеются замечания к оформлению диссертационной работы. В частности, прочесть обозначения у кривых на рис 6в, и 8а, б затруднительно. В подрисуночной подписи к рис. 44 на стр. 74 не приведено описание вставки, показывающей зависимость коэффициента поглощения полосы, обусловленной переходом $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$, от содержания Tb_2O_3 .

Несмотря на сделанные замечания, представленная работа заслуживает положительной оценки. По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

По результатам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе две статьи в рецензируемых научных журналах из списка ВАК. Автореферат в должной мере отражает основные положения диссертации.

Таким образом, в диссертационной работе Зиятдиновой Мариям Зиннуровны «Синтез и спектральные свойства иттрий-алюмоборатных стекол, активированных ионами церия, тербия и сурьмы» решена важная задача получения высоколегированных стекол с низким концентрационным самотушением люминесценции. Она отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Зиятдинова М.З. заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 05.17.11. – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертация и автореферат Зиятдиновой М.З. «Синтез и спектральные свойства иттрий-алюмоборатных стекол, активированных ионами церия, тербия и сурьмы» обсуждены, а отзыв заслушан и утвержден на заседании НТС АО Лыткаринский завод оптического стекла, протокол № 1/2019 от 25 февраля 2019 г.

Начальник бюро
варки оптических сред АО ЛЗОС
к.т.н.

Родион Гулюкин
Начальник департамента
развития персонала
АО ЛЗОС

М.Н. Гулюкин
автореф.

М.Н. Гулюкин