

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
кандидата химических наук, и.о. зав. Лаборатории строения и
свойств стекла Института химии силикатов РАН им. И.В.**

**Гребенщикова Сычевой Галины Александровны на
диссертацию 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**

Стремление минимизировать сегрегацию активатора в разупорядоченных материалах возникло с момента обнаружения данного явления, однако радикальных успехов в этом направлении не достигнуто, что во многом связано с трудностью моделирования структуры и свойств неупорядоченных, термодинамически неравновесных систем. Обнаружение рекордно большого расстояния между ионами Sm^{3+} в стеклах иттриевоалюмоборатной системы позволило предположить, что введение в эти стекла других редкоземельных активаторов будет перспективным для разработки новых эффективно люминесцирующих высоколегированных материалов. Последние крайне необходимы в связи с миниатюризацией, созданием фотонных аналогов электронных и оптоэлектронных компонентов, расширением гаммы визуализаторов и детекторов разнообразных излучений. Поэтому **не вызывает сомнения актуальность темы диссертации Зиятдиновой М.З., целью которой являлась разработка радиационно-стойкого соактивированного Ce^{3+} и Tb^{3+} стекла, характеризующегося высоким коэффициентом поглощения УФ излучения и эффективной его конверсией в зелено-желтую область спектра.**

Представленная квалификационная работа изложена на 115 страницах и состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 104 наименований.

Во введении кратко описана конкретная задача в рамках указанной проблемы, на решение которой направлена диссертационная работа, ее актуальность и обоснован выбор объекта исследования.

После введения в первой части диссертации излагается обзор литературы, посвященный спектрально-люминесцентным свойствам материалов, активированных ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} . Рассматриваются также процессы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в конденсированных средах и теория Джадда-Офельта. Приводятся данные по стеклообразованию, кристаллизации и структуре стекол в иттриевоалюмоборатной системе. Особое внимание уделяется стеклам состава хантитоподобного кристалла $(\text{Sm}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Освещается влияние различных факторов, в частности, восстанавливающих добавок, на равновесие разновалентных форм ионов в стекле.

Во второй главе достаточно подробно описаны синтез стекол и методы исследования их свойств, а также методика расчета параметров Джадда-Офельта, свидетельствуя, что диссидентом освоены не только синтез и методы исследования свойств материалов, но и способы анализа полученных данных.

Достигнутые в ходе выполнения работы результаты приведены в третьей главе диссертации. Сделан вывод о том, что стекла системы $(\text{Ln}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Tb}$) перспективны в качестве матрицы для получения высоколегированных активных сред с низким концентрационным тушением люминесценции. Обнаружена миграция возбуждений с Ce^{3+} на Tb^{3+} и с ионов Sb^{3+} на оба редкоземельных иона в стекле, содержащем Sb^{3+} , Ce^{3+} и Tb^{3+} . Определены коэффициенты ветвления люминесценции, предельный квантовый выход (~80%) и время

жизни люминесценции Tb^{3+} , а также рассчитаны параметры интенсивности Tb^{3+} согласно теории Джадда-Офельта. Высокие коэффициент поглощения УФ излучения и эффективность его конвертации в видимую область спектра позволяют использовать такие стекла для изготовления экранов, визуализирующих с высоким разрешением УФ изображения. Отдельно стоит отметить обнаружение автором люминесценции изученных стекол под воздействием рентгеновского излучения и демонстрацию возможности вытяжки из них волокна.

Актуальность темы выполненной работы заключается в том, что соактивированные Ce^{3+} и Tb^{3+} стекла системы $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ вблизи стехиометрии хантита являются перспективными для создания на их основе сред с повышенным квантовым выходом люминесценции.

В целом исследование Зиятдиновой М.З., полученные ею результаты, сформулированные в диссертации выводы и рекомендации имеют несомненную научную новизну и практическую значимость. Основанные на экспериментальных результатах решения позволили разработать режим синтеза и получить оптически однородные стекла состава $1Ce_2O_3-6Tb_2O_3-3Y_2O_3-30Al_2O_3-60B_2O_3$ и $1Sb_2O_3$ сверх 100% (мол. %) в платиновых тиглях малого объема (0,3 л), что важно с точки реализации достигнутых в стеклах лабораторной варки спектрально-люминесцентных свойств.

Значимость для науки и производства полученных Зиятдиновой М.З. результатов вполне конкретная – получены оптически однородные соактивированные Ce^{3+} и Tb^{3+} иттрийалюмоборатные стекла, которые уже используются в работе лаборатории фотофизики активированных материалов в Институте физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси и отделении оптики Физического института имени П.Н. Лебедева РАН для разработки активной среды светового трансформатора из ультрафиолетовой в желто-зеленую область спектра.

Замечания к диссертационной работе следующие.

1. Ряд данных, имеющихся в обзоре литературы и релевантных для анализа полученных результатов, при обсуждении, к сожалению, привлекаются недостаточно. В частности, отсутствует сравнение свойств синтезированных стекол со свойствами уже описанных стекол, также соактивированных Ce^{3+} и Tb^{3+} .

2. Данные по люминесценции и расчет параметров Джадда-Офельта следовало бы дополнить ИК и КР спектроскопией, что помогло бы выяснению структуры стекол.

3. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, однако ни в одном случае не приводится статистических расчетов, позволяющих оценить точность и воспроизводимость экспериментальных данных.

4. В работе отсутствует объяснение зависимостей интенсивности рентгенолюминесценции от содержания оксидов тяжелых элементов.

5. На странице 94 диссертации автор утверждает, что на ДСК кривой «эндотермический пик при 1227 °C обусловлен инконгруэнтным плавлением кристаллов хантита», но на рисунке 61 кривая приведена лишь до 1200 °C. Кроме того, температура плавления $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ составляет 1280 °C [N. Leonyuk and L. Leonyuk, "Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 31 (1995) 179-278]. Разница в указанных температурах требует дополнительных пояснений.

6. На рисунке 50 приведена кинетика затухания люминесценции Tb^{3+} в исследуемых стеклах, однако в стекле №29 Tb^{3+} отсутствует, а состав стекла №46 не приведен в таблице составов. В списке литературы нет названия работы для ссылки 87.

Вышеперечисленные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, которая является законченной научно-исследовательской работой.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации. Диссертационная работа удовлетворяет требованиям

«Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук
(Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), а ее автор Зиятдинова Мариям Зиннуровна заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

И.о. зав. лаборатории строения и свойств стекла Института химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, к.х.н. по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Г.А. Сычева

06.03.2019

Контактные данные:
Сычева Галина Александровна
199034 Санкт-Петербург
Наб. Макарова, д. 2.
Телефон: 8 (812) 351-08-29
e-mail: Sycheva_galina@mail.ru

Подпись удостоверяю,

Врио зам. Директора ИХС РАН

к.х.н.

Н.Г. Тюрнина

