

«УТВЕРЖДАЮ»

Главный инженер АО ЛЗОС
С.П.Белоусов
12
2017 г.



ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертационную работу Зиятдиновой
Мариям Зиннуровны «Спектрально-люминесцентные свойства
иттрий-алюмооборатных стекол, соактивированных ионами
церия и тербия», 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

Диссертационная работа Зиятдиновой М.З. выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. 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.

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 иттриевоалюмооборатной 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 $(\text{Ln}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}$) значительная доля церия реализуется в нелюминесцирующей форме Ce(IV) , в то время как при добавлении Sb_2O_3 можно практически полностью устранить 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 сенсбилизация люминесценции Tb^{3+} ионами сурьмы достаточно эффективна, в отличие от сенсбилизации матрицей. Показано, что при достаточно высокой РОУ иттривоалюмооборатное 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 сенсбилизированной 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% бессвильностью 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. Значительная часть работы посвящена разработке режима варки оптически однородных стекол. Желательно было бы отразить это в названии диссертации.

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

3. К сожалению, в диссертации отсутствуют вязкостные характеристики стекол при высоких температурах, что имеет непосредственное отношение к обоснованной разработке их режима варки и выработки.

4. Расчетные составы стекол было бы желательно подтвердить данными химического анализа.

5. 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.

6. Имеются замечания к оформлению диссертационной работы. В частности, прочесть обозначения у кривых на рис. 6в на стр. 23, и 8а, б на стр. 27 затруднительно. В подрисуночных подписях к рис. 43, 44 на стр. 73, 74 не приведено описание вставок, показывающих полосу поглощения, обусловленную переходом ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ и зависимость показателя поглощения этой полосы от содержания Tb_2O_3 , соответственно.

Несмотря на сделанные замечания, представленная работа заслуживает положительной оценки.

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 «Спектрально-люминесцентные свойства иттрий-алюмооборатных стекол, соактивированных ионами церия и тербия» 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. «Спектрально-люминесцентные свойства иттрий-алюмооборатных стекол, соактивированных ионами церия и тербия» обсуждены, а отзыв заслушан и утвержден на заседании НТС АО «Лыткаринский завод оптического стекла», протокол № 13/2017 от 04.12.2017 г.

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



М.Н.Гулюкин

Александр Гусев
Завершено



Б. Корсаков
Шаманова М.В.