

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук, профессора кафедры Химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ им. Ломоносова Лазоряка Богдана Иосиповича на диссертацию **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.

При разработке люминесцентных материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов, возникает необходимость снижения концентрационного самотушения люминесценции. Данная проблема далека от разрешения, о чем свидетельствует то, что максимальная концентрация Nd_2O_3 в хорошо изученных промышленных лазерных стеклах редко превышает 1-2 мол. %. Следовательно, при разработке новых стекол, особенно с высоким содержанием оксидов редкоземельных элементов, поиск матриц и активаторов, обеспечивающих эффективную люминесценцию и её слабое концентрационное тушение, был и остается крайне важным элементом исследований.

Диссертационная работа М.З. Зиятдиновой посвящена актуальному вопросу – созданию высоколегированных стекол с низким концентрационным самотушением люминесценции. Одним из перспективных направлений использования таких материалов является разработка визуализаторов УФ излучения, которые находят всё возрастающее применение в лазерной технике, биологических и медицинских исследованиях.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 104 источника. Работа изложена на 115 стр. машинописного текста, содержит 72 рисунка и пять таблиц.

Цель работы – разработка радиационно-стойкого соактивированного Ce^{3+} и Tb^{3+} стекла, характеризующегося высоким коэффициентом поглощения УФ излучения и эффективной конверсией этого излучения в зелено-желтую область спектра.

В целом работа методологически хорошо продумана. Обзор литературы содержит краткую, но достаточную информацию о люминесценции и природе спектров поглощения лантаноидов, оптических свойствах материалов, легированных ионами Ce и Tb. Приводятся подробные сведения о стеклообразовании и кристаллизации активированных стекол иттриевоалюмооборатной системы. На основании обзора литературы осуществлены оценка и выбор активаторов и матрицы стекла. В качестве объектов исследования автором обоснованно выбраны стекла иттриевоалюмооборатной системы с рекордной для оксидных матриц величиной (~0,67 нм) минимального расстояния между ионами редкоземельных

активаторов, что способствует снижению эффективности концентрационного тушения люминесценции. В свою очередь, использование активаторов (Ce^{3+} и Tb^{3+}) с большой энергетической щелью между излучательным и ближайшим ниже расположенным состояниями позволило минимизировать основной недостаток выбранной матрицы – наличие высокочастотных колебательных осцилляторов $[\text{BO}_3]$. Обзор написан достаточно ясно, что свидетельствует о компетентности автора в области выбранной темы.

Используемый в работе набор физико-химических методов исследования адекватен для решения поставленных задач. С помощью этих методов получены новые важные научные данные. Установлено, что введение Sb_2O_3 в состав стекол системы $(\text{Ln}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}$) позволяет сместить равновесие в сторону образования люминесцирующих ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} . В результате получены соактивированные трёхзарядными ионами церия и тербия алюмооборатные стекла, обладают эффективной люминесценцией в области максимальной спектральной чувствительности глаза человека. Эти данные дали возможность автору показать, что люминесценция ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в исследованной матрице характеризуется относительно слабым концентрационным тушением, а для ионов Tb^{3+} оно практически отсутствует. Обоснованно и квалифицированно они также позволили выявить миграцию возбуждений с ионов Ce^{3+} на ионы Tb^{3+} и с ионов Sb^{3+} на оба редкоземельных иона, определить концентрационную зависимость квантового выхода люминесценции Tb^{3+} и рассчитать параметры интенсивности люминесценции Tb^{3+} согласно теории Джадда-Офельта. Особо стоит отметить обнаружение эффективной люминесценции исследованных стекол при возбуждении рентгеновским излучением.

Существенна практическая значимость работы. Оценка относительным методом квантового выхода сенсibilизированной люминесценции Tb^{3+} в исследованных стеклах показывает, что он может достигать $\sim 80\%$ при невысоких концентрациях Ce_2O_3 и Sb_2O_3 . Однако с ростом содержания как первого, так и второго оксидов квантовый выход этой люминесценции снижается. С учетом фотостойкости и эффективного поглощения УФ можно их использовать в качестве активного элемента светового трансформатора из УФ в желто-зеленую область спектра. В результате дополнительного легирования стекол оксидами тяжелых элементов также достигнута эффективность энергетической конверсии рентгеновского излучения в оптический диапазон 30% в сравнении с монокристаллом CdWO_4 , что делает эти стекла перспективными в качестве материала для создания двухкоординатных устройств визуализации радиационных изображений в дефектоскопии и медицинской диагностике.

Разработанный в работе М.З. Зиятдиновой режим получения соактивированных Ce^{3+} и Tb^{3+} иттрий-алюмоборатных стекол в 300 мл платиновом тигле с бурлением расплава аргоном позволяет получать оптически однородные образцы, характеризующиеся бесвильностью 100% и пузырьностью класса А (3 шт/кг), категории 1а (размер пузыря не более 0,05 мм).

По результатам работы получен патент на РФ 2548638 2015: «Люминесцирующее стекло».

В целом работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. Приведенные в работе новые экспериментальные данные не вызывают сомнений, т.к. получены с использованием современных методов исследования.

В диссертации М.З. Зиятдиновой присутствует, к сожалению, ряд недостатков.

1. Сомнительна целесообразность представления в обзоре литературы большого числа заимствованных из различных работ рисунков, часто низкого качества.

2. В работе мало внимания уделено характеристике состава стекол. В частности в тексте диссертации отсутствуют данные по определению химического состава стекол. Из текста диссертации не ясно присутствуют ли в стеклах катионы церия и тербия в степени окисления +4.

3. Полученные результаты обсуждаются, довольно, скупо и, нередко, сводятся к констатации фактов, в частности, недостаточно полно рассмотрены вопросы, связанные с безызлучательной передачей энергии возбуждения между ионами соактиваторов.

4. Оформление диссертационной работы, приходится отметить, несет налет спешки: обозначения на графиках трудночитаемы из-за слишком мелкого шрифта, нередко фразы слишком громоздки, имеются опечатки. В частности, на стр. 82 диссертации есть ссылка на Приложение А, которое в работе отсутствует. Автореферат в этом плане выгодно отличается от диссертации.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы, которая выполнена на высоком уровне с использованием современных методов анализа. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание работы.

Диссертационная работа Зиятдиновой Марией Зиннуровны «Спектрально-люминесцентные свойства иттрий-алюмоборатных стекол, соактивированных ионами церия и тербия» соответствует паспорту специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и удовлетворяет требованиям ВАК РФ п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением

Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Результаты работы, их актуальность, новизна, практическая и научная значимость, а также квалификация соискателя не оставляют сомнений о необходимости присуждения Зиятдиновой Мариям Зиннуровне искомой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов по специальности.

Официальный оппонент,
заведующий лабораторией
технологии функциональным материалов
химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова
доктор химических наук, профессор

Б.И.Лазорьяк

«06» декабря 2017 года

Лазорьяк Богдан Иосипович,

доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
профессор,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 11
e-mail: bilazoryak@gmail.com, lazoryak@tech.chem.msu.ru

Декан химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
академик РАН



В.В.Лунин