

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

**кандидата химических наук, старшего научного сотрудника  
Лаборатории строения и свойств стекол Института химии  
силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова Сычевой Галины  
Александровны 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**

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  $\text{Sm}^{3+}$  в стеклах иттриевоалюмооборатной 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  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  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  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Рассматриваются также процессы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в конденсированных средах и теория Джадда-Офельта. Приводятся данные по стеклообразованию, кристаллизации и структуре стекол в иттриевоалюмооборатной 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 диссертантом 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  $(\text{Ln}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Tb}$ ) перспективны в качестве матрицы для получения высоколегированных активных сред с низким концентрационным тушением люминесценции. Обнаружена миграция возбуждений с  $\text{Ce}^{3+}$  на  $\text{Tb}^{3+}$  и с ионов  $\text{Sb}^{3+}$  на оба редкоземельных иона в стекле, содержащем  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Определены коэффициенты ветвления люминесценции, предельный квантовый выход ( $\sim 80\%$ ) и время жизни люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$ , а также рассчитаны параметры интенсивности  $\text{Tb}^{3+}$  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  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  стекла системы  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  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 варки и получить оптически однородные стекла состава  $1\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-6Tb}_2\text{O}_3\text{-3Y}_2\text{O}_3\text{-30Al}_2\text{O}_3\text{-60B}_2\text{O}_3$  и  $1\text{Sb}_2\text{O}_3$  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  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  иттрий-алюмооборатные 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, имеющих 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  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ .

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 °С обусловлен инконгруэнтным плавлением кристаллов хантита», но на рисунке 61 кривая приведена лишь до 1200 °С. Кроме того, температура плавления  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  составляет 1280 °С [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  $\text{Tb}^{3+}$  в исследуемых стеклах, однако в стекле №29  $\text{Tb}^{3+}$  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.

С.н.с. 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



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

*Заместитель  
директора по наукам  
д.т.н.*



*М.З. Зиятдинова*  
*Зиятдинова Мариям*