

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**  
**доктора технических наук, главного научного сотрудника АО**  
**«ВНИИХТ» Сахарова Вячеслава Васильевича 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**

При разработке эффективных люминесцентных стекломатериалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов, возникает необходимость снижения концентрационного самотушения люминесценции. И в прошлом, и в настоящее время эта проблема еще далека от разрешения. Отметим, что максимальная концентрация  $Nd_2O_3$  в подробно изученных промышленных лазерных стеклах редко превышает 1-2 мол. %. Поиск матриц и активаторов, обеспечивающих эффективную люминесценцию и её слабое концентрационное тушение, был и остается важнейшей составляющей исследований для материаловедения люминесцирующих стекол.

Диссертационная работа М.З. Зиятдиновой напрямую посвящена актуальному вопросам создания высоколегированных стекол с низким концентрационным самотушением люминесценции. Одним из перспективных направлений использования таких материалов является разработка визуализаторов УФ излучения, используемых в лазерной технике, биологических и медицинских исследованиях. Работа выполнена при поддержке Министерством образования и науки РФ (гранты МК-1398.2014.3 и 14Z50.31.0009) и РФФИ (грант 16-53-00157).

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.

Целью работы являлась разработка радиационно-стойкого соактивированного  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  стекла с высоким коэффициентом поглощения УФ излучения и эффективной конверсией этого излучения в зелено-желтую область спектра. В задачи исследования входили как химико-технологические аспекты, так и измерения люминесцирующих параметров, в том числе практической направленности.

Автором обоснованно выбраны объекты исследования – стекла иттриево-алюмоборатной системы с рекордной для оксидных матриц величиной (~0,67 нм) минимального расстояния между ионами редкоземельных активаторов, что предполагает высокую вероятность снижения концентрационного тушения люминесценции. В свою очередь, использование активаторов ( $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ ) с большой энергетической щелью между излучательным и ближайшим ниже расположенным состояниями позволяло рассчитывать на минимизацию основного недостатка выбранной матрицы – наличию высокочастотных колебательных осцилляторов [ $\text{BO}_3$ ].

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 Се и Тб. Приводятся подробные сведения о стеклообразовании и кристаллизации активированных стекол иттриевоалюмоборатной системы. На основании обзора литературы осуществлена оценка и выбор матрицы стекла и активаторов. Обзор написан достаточно ясно, что свидетельствует о компетентности автора в области выбранной темы.

Используемый в работе набор физико-химических методов исследования представляется адекватным для решения поставленных задач. С помощью этих методов получены новые экспериментальные результаты.

Обнаружено, что введение  $Sb_2O_3$  в состав стекол системы  $(Ln_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$  ( $Ln = Ce, Tb$ ) позволяет сместить равновесие в сторону образования люминесцирующих ионов  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ . В результате синтезированы соактивированные трёхзарядными ионами церия и тербия алюмоборатные стекла, обладающие эффективной люминесценцией в области максимальной спектральной чувствительности глаза человека. Эти результаты дали возможность автору показать, что люминесценция ионов  $Ce^{3+}$  и  $Sb^{3+}$  в исследованной матрице характеризуется относительно слабым концентрационным тушением, а для ионов  $Tb^{3+}$  оно практически отсутствует. Они также позволили, обоснованно и квалифицированно, 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 сенсибилизированной люминесценции  $Tb^{3+}$  в исследованных стеклах показывает, что он может достигать ~80% при невысоких концентрациях  $Ce_2O_3$  и  $Sb_2O_3$ . Однако с ростом содержания как первого, так и второго оксидов квантовый выход люминесценции снижается. С учетом фотостойкости и эффективного поглощения УФ их можно использовать в качестве активного элемента светового трансформатора из УФ в желто-зеленую область спектра. Кроме того, в результате дополнительного легирования стекол оксидами тяжелых элементов 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  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  иттрий-алюмоборатных стекол в 300 мл платиновом тигле с бурлением расплава инертным газом – аргоном позволяет получать оптически однородные образцы, характеризующиеся бессыльностью 100% и пузырностью класса А (3 шт/кг), категории 1а (размер пузыря не более 0,05 мм).

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

1. В обзоре литературы практически не рассмотрены работы по рентгенолюминесценции стекол. Сомнительна целесообразность представления в обзоре литературы большого количества заимствованных из различных работ рисунков, часто низкого качества;
2. В целом заметен ощутимый перекос от химико-технологических проблем синтеза иттрий-алюмоборатных стекол в сторону физических исследований их свойств. Мало внимания в работе уделено характеристике структуры стекол, в связи с чем использование термина “хантитоподобное стекло” не совсем обосновано;
3. Полученные результаты обсуждаются, довольно, скромно и, нередко, сводятся к констатации фактов. Нет заключительного раздела... <обсуждение результатов> (по диссертации в целом). Недостаточно полно рассмотрены вопросы, связанные с безызлучательной передачей энергии возбуждения между ионами соактиваторов. Нет выводов по расчету параметров интенсивности Джадда-Офельта с учетом влияния на них количества и типа полос поглощения (стр. 82-83);

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.

Несмотря на сделанные замечания, работа оставляет благоприятное впечатление. Объем работы, выполненной на стыке наук, более чем достаточен. Использованы современные методы исследования; полученные новые результаты вполне доказательны. В работе в части люминесцентных свойств сделан еще один шаг в сближении синтезированных стекол с монокристаллическими образцами ( $\text{CdWO}_4$  и др.) и показаны возможности продвижения разработок для создания материалов радиационной фотоники и волоконно-оптических устройств. Результаты диссертационной работы М.З. Зиятдиновой достаточно полно отражены в автореферате, публикациях и патенте.

Считаю, что диссертация М.З. Зиятдиновой выполнена на высоком методическим уровне и отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент, доктор технических наук,  
главный научный сотрудник АО «ВНИИХТ»  
Госкорпорации «Росатом»

Сахаров Вячеслав Васильевич

115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 33

Тел. 8-499-324-40-30

Почта: baskovpb@vniith.ru

научная специализация: 05.17.11, 05.17.02

16  
B.B. Сахаров

2019

Подпись и приведенные данные доктора технических наук В.В. Сахарова  
УДОСТОВЕРЯЮ

Заместитель директора АО «ВНИИХТ»  
по научной работе

Ю.М. Трубаков

