

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу **Веселовой Варвары Олеговны**
«Получение высокодисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ для сцинтилляционных применений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Диссертация В.О. Веселовой связана с разработкой нового поколения сцинтилляционных материалов на основе нанокристаллического $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Известно, что данное соединение в виде монокристалла является весьма широко применимым с точки зрения радиационной длины, оптических свойств, высокого световыхода и малого времени высвечивания, механической и химической стойкости и других несомненных преимуществ. Однако современная потребность в более портативных устройствах, тенденция к миниатюризации и большие технологические трудности, неизбежные при выращивании монокристаллов германата висмута, ставит проблему изучения возможности его применения в виде керамики или композиционных материалов на основе включенных в матрицу дисперсных порошков. В связи с этим, разработка методов синтеза однофазных и высокодисперсных порошков $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, апробация их применения в составе композиционных материалов на основе аэрогеля SiO_2 и при создании сцинтилляционных экранов на кварцевой подложке является чрезвычайно **актуальной** и важной задачей.

Научная новизна работы заключается в разработке методов синтеза высокодисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и твердых растворов на его основе ($(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Ln= Pr, Nd, Er, и Yb); в установлении закономерностей, связывающих методику и условия синтеза (состав реакционной системы, концентрация реагентов, температура и длительность процессов) со свойствами продуктов (химический и фазовый состав, микроструктура, оптические свойства). Кроме того, автором впервые показана возможность синтеза высокодисперсного германата висмута со временем высвечивания 11 нс, на порядок меньшем, чем это отмечено для монокристаллических образцов. Автором выявлено снижение времени затухания фото- и радиолюминесценции дисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, модифицированного празеодимом, по мере увеличения содержания данного активатора; установлен механизм сокращения времени высвечивания.

Практическая значимость работы состоит в представленных энергоэффективных оптимизированных методиках получения однофазных и высокодисперсных образцов практически значимого соединения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и активированных фаз на его основе $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$, которые без существенной переработки могут быть масштабированы до малотоннажных производств.

Особенно важными являются получение и исследование дисперсных

порошков $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, обладающих низким временем высвечивания (5-11 нс), поскольку это открывает перспективу создания современных сцинтилляторов с улучшенным временным разрешением, определяющим с увеличение качества изображения, повышение чувствительности детектора и перспективы снижения длительности экспозиции.

Выполненные эксперименты по формированию композиционных материалов на основе аэрогелей SiO_2 , наполненных высокодисперсными частицами $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, спектральный состав рентгенолюминесценции которых соответствует спектру монокристаллического образца, также могут иметь непосредственный практический выход, в том числе при повышенных температурах эксплуатации.

Разработанный метод иммобилизации $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ на кварцевой подложке методом импульсного лазерного облучения позволяет удешевить процесс изготовления сцинтилляционных экранов, в том числе, для малогабаритных и высокочувствительных сцинтилляционных детекторов радона.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе**, необходимо кратко проанализировать содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть и обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы (168 ссылок). Объем диссертации составляет 120 страниц и включает в себя 49 рисунков и 9 таблиц. Структура диссертации является традиционной и соответствует предъявляемым к таким научно-квалификационным работам требованиям.

Во введении изложены актуальность, цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методы исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, обоснована степень достоверности полученных данных, описана апробация результатов, раскрыты личный вклад автора и соответствие диссертации паспорту специальности, приведен список публикаций по результатам диссертационной работы.

Глава 1 диссертации представляет собой литературный обзор, в котором представлена информация по фазовых диаграммах в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ и структурным особенностям $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Проанализированы методы получения ортогерманата висмута, включая методы роста монокристаллов и получения $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в высокодисперсном состоянии. Рассмотрены люминесцентные свойства и сцинтилляционные характеристики данного соединения, а также показаны возможности его активации РЗЭ. Описаны имеющиеся в литературе сведения о применении высокодисперсного $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. В результате сделан вывод о необходимости и актуальности комплексного исследования люминесцентных и

сцинтилляционных свойств высокодисперсных порошков $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (включая активированные РЗЭ) с различной микроструктурой, их сравнения со свойствами объемных монокристаллов, применения в составе композиционных материалов и для формирования функционального слоя на кварцевой подложке.

Во второй методической главе автором перечислены использованные реактивы, раскрыты разработанные методики синтеза $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$, создания композиционных аэрогелей SiO_2 , наполненных активной высокодисперсной фазой $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, формирования покрытия на основе данной фазы на поверхности кварцевой подложки. Приведены используемые в диссертации методы физико-химического анализа: как идентификации полученных продуктов, так и определения их свойств.

В третьей основной главе обсуждены полученные экспериментальные результаты. В частности, подробно рассмотрено влияние на свойства продукта (химический и фазовый состав, микроструктура) варьирования условий использованных методов получения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (синтез в расплаве солей, метод соосаждения, метод возникающих реагентов и гидротермально-микроволновой метод). Например, для синтеза $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в расплаве солей установлено влияние состава эвтектических солевых смесей, температуры и длительности на фазовый состав и микроструктуру образующихся порошков.

Наиболее подробно и тщательно исследованы возможности гидротермально-микроволнового метода в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$: изучалось влияние достаточно большого круга факторов, в частности, концентрации гидрата аммиака, температуры и длительности термообработки, степени заполнения автоклава. Отдельным практически важным разделом работы являлось выявление воздействия на состав и структуру продукта присутствия в реакционной системе поверхностно-активных веществ различных типов и хелатирующих агентов.

По итогу изучения спектрально-кинетических характеристик радиолуминесценции полученных различными методами образцов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ автором показано, что интенсивность данного процесса для них несколько ниже, чем у эталона (полученного в результате размола монокристалла). Однако применение гидротермально-микроволнового синтеза дает возможность получать образцы с наилучшими свойствами (единственная компонента затухания, высокая интенсивность относительно эталона), обладающими очень малым временем высвечивания – до 11 нс.

Сравнение спектрально-кинетических характеристик фото- и радиолуминесценции синтезированных $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{и Yb}$) позволило установить особенности активации этими допантами и выявить эффект сокращения времени затухания высокодисперсного образца $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.004\text{-}0.05$) по мере повышения

содержания катиона празеодима.

Выполненные эксперименты по получению композитов аэрогеля $\text{SiO}_2\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и изучению их сцинтилляционных свойств позволили выявить оптимальные катализаторы гелеобразования, состав растворителя, а также определить факт полного соответствия спектрального состава рентгенолюминесценции аэрогеля с наполнителем (1 масс.% $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) спектру монокристаллического образца ортогерманата висмута.

Автором определено, что при импульсном лазерном облучении слоя дисперсного порошка $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, нанесенного на кварцевую подложку, происходит его иммобилизация без ухудшения оптических свойств, а даже с некоторым улучшением кинетических параметров.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **положения, выводы и рекомендации являются полностью научно обоснованными**, базируются на значительном по объему, проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных методов исследования.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных методов исследования, согласованностью полученных данных между собой и с известными данными других исследователей.

Материал, изложенный в диссертации, прошел широкое обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты работы, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы. В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники.

При общей положительной оценке у оппонента возникли по диссертации В.О. Веселовой **следующие вопросы и замечания:**

1. На стр. 44 в методике по нанесению дисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ на кварцевую подложку указано, что ее толщина составляла ~ 50 мкм. Требуется пояснение каким методом определялась толщина покрытия.
2. С моей точки зрения, при описании данных по синтезу методом осаждения требуется привести уравнения реакций, описывающие химические превращения. Кроме того, к обобщающей фразе *«Были подобраны условия синтеза BGO с размером ОКР менее 50 нм.»* желательна расшифровка с указанием конкретных условий.
3. Представляется, что в описании процесса синтеза методом возникающих реагентов (стр. 62 и далее) даны слишком широкие пределы параметров, например, *«перетирали ... в течение 5 мин – 1 ч»;*

экспериментальных данных по эксперименту с гомогенизацией в агатовой ступке в течение часа в диссертации не раскрыто. Кроме того, возможно, при анализе возможностей данного метода стоит концентрироваться не на объеме реакционной смеси, а на концентрации реагентов.

4. В таблицах 4 (стр. 70) и 6 (стр. 83), вероятно, стоило добавить не столько параметр общего реакционного объема, сколько степень заполнения автоклава при гидротермально-микроволновом синтезе.

Не вполне понятно, чем подтверждена гипотеза о том, что при получении данным методом $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ количество гидроксо-групп на поверхности минимально, что и определяет малую длительность высвечивания. Определялись ли содержание этих групп количественно для образцов, полученных различными методами, для которых длительность рентгенолюминесценции значительно различается?

5. Необходимо прояснить, определялся ли экспериментально тот факт, что катион празеодима в составе активированного им $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ находится в трехзарядном состоянии.
6. В описании экспериментов по получению композиционных аэрогелей, содержащих синтезированные различными методами порошки $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, необходимо было сослаться на конкретные условия синтезов, т.к. ранее было показано, что свойства продуктов, полученных одним методом, но с отличающимися параметрами, кардинально различаются.

В работе присутствуют опечатки, неудачные выражения и погрешности (например, «гидротермально-микроволновом», «прибавляли раствор аммония и наблюдали», «полученных», «фотолюминесцентным», «однофазный», «по сравнению» и т.п.), что, в общем, свойственно для объемных текстов и не портит общего положительного впечатления о представленном материале.

Указанные замечания не затрагивают существа работы и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов диссертационной работы В.О. Веселовой.

В рамках диссертации поставлена и решена **важная и актуальная научная задача**, получены научные результаты, способствующие развитию химии твердого тела: разработаны физико-химические основы синтеза однофазного высокодисперсного $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, в том числе и легированного ионами РЗЭ, что позволило создать на его основе новые композиционные сцинтилляционные материалы. Полученные автором результаты создают предпосылки для получения практически востребованных неорганических материалов с улучшенными характеристиками и приборов на их основе.

Изложенные результаты диссертационной работы **соответствуют**

паспорту специальности 1.4.15 – Химия твердого тела по направлениям исследований: п. 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; п. 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; п. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; п. 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что по актуальности, научной новизне, объему и качеству экспериментального материала, практической значимости, по совокупности полученных результатов диссертационная работа «Получение высокодисперсного $\text{V}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ для сцинтилляционных применений» соответствует критериям, указанным в пунктах 9-14 «Положения о присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), и в пунктах 2.1-2.5 «Положения о присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 11 мая 2022 г. Автор диссертации, Веселова Варвара Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (химические науки).

Заведующий лабораторией
Физикохимии керамических материалов
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук (ИОНХ РАН),
доктор химических наук,
специальность:
1.4.1 – неорганическая химия.


Симоненко Елизавета Петровна

15 мая 2024 года



Почтовый адрес: 119991, г Москва, Ленинский пр. 31, ИОНХ РАН
Тел.: +7 (495) 775 65 85, доб. 108
E-mail: ep_simonenko@mail.ru

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Веселовой Варвары Олеговны**
на тему «**Получение высокодисперсного $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ для
сцинтилляционных применений**», представленную на соискание учёной
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия
твёрдого тела (химические науки).

Фамилия Имя Отчество оппонента	Симоненко Елизавета Петровна
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.01 – Неорганическая химия
Учёная степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Занимаемая должность	Заведующий лабораторией
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31
Телефон	+7 (495) 775 65 85, доб. 108
Адрес электронной почты	ep_simonenko@mail.ru
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. A.S. Mokrushin, Yu.M. Gorban, A.A. Averin, Ph. Yu. Gorobtsov, N.P. Simonenko, E.P. Simonenko , N.T. Kuznetsov, Gas sensing properties of AACVD-derived $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ bilayer thin film nanocomposites. <i>Ceramics International</i> , 2024, 50(6), 8777-8789, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.194 2. T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, P.Y. Gorobtsov, E.P. Simonenko , N.T. Kuznetsov, Microplotter Printing of a Miniature Flexible Supercapacitor

- Electrode Based on Hierarchically Organized NiCo₂O₄ Nanostructures. *Materials* 2023, 16(12), 4202; <https://doi.org/10.3390/ma16124202>
3. **E.P. Simonenko**, I.A. Nagornov, A.S. Mokrushin, A.A. Averin, Y.M. Gorban, T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, Gas-Sensitive Properties of ZnO/Ti₂CT_x Nanocomposites. *Micromachines* 2023, 14(4), 725; <https://doi.org/10.3390/mi14040725>
 4. A.S. Mokrushin, I.A. Nagornov, Yu.M. Gorban, T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, I.A. Arkhipushkin, **E.P. Simonenko**, N.T. Kuznetsov, Effect of platinum nanoparticles on the chemoresistive gas sensitive properties of the ZnO/Pt composite, *Ceramics International*, 2023, 49(11), Part A, 17600-17610 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.126>
 5. **E.P. Simonenko**, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, T.L. Simonenko, Ph.Yu. Gorobtsov, I.A. Nagornov, G. Korotcenkov, V.V. Sysoev, N.T. Kuznetsov, Application of Titanium Carbide MXenes in Chemiresistive Gas Sensors. *Nanomaterials* 2023, 13(5), 850; <https://doi.org/10.3390/nano13050850>
 6. T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, P.Y. Gorobtsov, T.M. Ivanova, **E.P. Simonenko**, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, A.L. Klyuev, O.Y. Grafov, Hydrothermally synthesized hierarchical Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} oxides for additive manufacturing of planar solid electrolytes. *Ceramics International*, 2022, 48(15), 22401-22410, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.252>
 7. N.A. Fisenko, I.A. Solomatov, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, I.A. Volkov, **E.P. Simonenko**, N.T. Kuznetsov, Atmospheric Pressure Solvothermal Synthesis of Nanoscale SnO₂ and Its Application in Microextrusion Printing of a Thick-Film Chemosensor Material for Effective Ethanol

- Detection. *Sensors* 2022, 22, 9800.
<https://doi.org/10.3390/s22249800>
8. F.S. Fedorov, N.P. Simonenko, P.V. Arsenov, V.Zaytsev, T.L. Simonenko, B.V. Goikhman, I.A. Volkov, **E.P. Simonenko**, A.G. Nasibulin, Study of programmed co-precipitation of aluminum doped zinc oxide for high precision design of gas analytical units. *Applied Surface Science*, 2022, 606, 154717
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154717>
 9. A.S.Mokrushin, I.A.Nagornov, T.L.Simonenko, N.P.Simonenko, Ph.Yu. Gorobtsov, I.A.Arkipushkin, **E.P.Simonenko**, V.G.Sevastyanov, N.T.Kuznetsov, Gas-sensitive nanostructured ZnO films praseodymium and europium doped: Electrical conductivity, selectivity, influence of UV irradiation and humidity. *Applied Surface Science*, 2022, 589, 152974,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152974>
 - 10.N.P. Simonenko, A.G. Musaev , T.L. Simonenko, Ph.Yu. Gorobtsov, I.A. Volkov, A.A. Gulin, **E.P. Simonenko**, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Hydrothermal Synthesis of Ag Thin Films and Their SERS Application. *Nanomaterials*, 2022, 12(1) # 136,
<https://doi.org/10.3390/nano12010136>
 - 11.Ph. Yu.Gorobtsov, N.A.Fisenko, V.R.Solovey, N.P.Simonenko, **E.P.Simonenko**, I.A.Volkov, V.G.Sevastyanov, N.T.Kuznetsov, Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived (In₂O₃-10%SnO₂)/V₂O₅ films. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, 43, 100452,
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100452>
 - 12.A.S.Mokrushin, T.L.Simonenko, N.P.Simonenko, Ph.Yu.Gorobtsov, N.C.Kadyrov, **E.P.Simonenko**, V.G.Sevastyanov, N.T.Kuznetsov, Chemoresistive Gas-Sensing Properties of Highly Dispersed Nb₂O₅ Obtained by Programmable Precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 868, № 159090,
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159090>

	<p>13.V.A. Vorozhtcov, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, S.M. Shugurov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, Samarium zirconate: Thermodynamics and vaporization at high temperatures. Materials Today Communications, 2021, V. 27, # 102200, https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102200</p>
--	--

Доктор химических наук,
 заведующий лабораторией физикохимии
 керамических материалов Федерального
 государственного бюджетного учреждения
 науки Институт общей и неорганической
 химии им. Н.С. Курнакова
 Российской академии наук
 Симоненко Елизавета Петровна



«15» мая 2024 года

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
 Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.
 Тел.: +7 (495) 775 65 85, доб. 108, e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Подпись руки *Симоненко Е.П.*
 УДОСТОВЕРЯЮ
 Зап. протокольным
 № 8. ИОНХ РАН *Симоненко*

