


УТВЕРЖДАЮ

И.О. Директора ФТИ
имени А.Ф. Иоффе РАН
д.ф.-м.н. П.Н. Брунков




«28» мая 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
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

Развитие современной техники сопровождающееся, как правило, миниатюризацией приборов и устройств, в значительной степени затрудняет, а в ряде случаев делает практически невозможным использование известных и хорошо зарекомендовавших себя материалов. Эти сложности обусловлены как технологическими, так и экономическими факторами. В связи с этим, исследования, посвященные синтезу новых веществ или модификации уже известных, для направленного получения материалов с заданными функциональными характеристиками в настоящее время имеют огромное значение и являются одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения.

Ортогерманат висмута хорошо известен и в виде монокристаллов довольно широко используется в детекторах ядерных излучений. Однако технологические сложности получения монокристаллического $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ заданной формы и размеров делают его использование все более и более экономически не выгодным. Более перспективной представляется идея использования керамических или органо-неорганических композиционных материалов на основе $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. В этом случае важным этапом является получения дисперсных сцинтиллирующих частиц и предкерамических порошков, способных обеспечить необходимый уровень функциональных характеристик конечного устройства. Для получения таких субмикронных частиц целесообразно использовать так называемые методы «мягкой» или инзкотемпературной химии, т.е. методы при реализации которых массоперенос по твёрдофазным компонентам в системе заметно затруднен, что препятствует

протеканию процессов перекристаллизации и роста частиц, и в ряде случаев приводит к формированию слабо агломерированных наноструктур с довольно узким распределением по размерам.

В этой связи работа В.О. Веселовой, посвященная разработке физико-химических основ направленного синтеза высокодисперсного ортогерманата висмута и созданию на его основе новых композитных сцинтилляционных материалов, является весьма **актуальной**, а полученные результаты представляют несомненный практический интерес. Подтверждением важности и актуальности представленной работы является то, что она выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований.

В рамках выполнения диссертационной работы Веселовой В.О. проведено исследование влияния метода, условий и параметров синтеза на микроструктуру, фазовый состав, морфологию и размер частиц и кристаллитов полученного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, а также на его люминесцентные и сцинтилляционные свойства; синтезированы высокодисперсные материалы на основе $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, активированные ионами РЗЭ, определены их люминесцентные и сцинтилляционные свойства; предложены новые композиционные сцинтилляционные материалы на основе полученного высокодисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ для детектирования потоков ионизирующих излучений.

Научная новизна представленной работы заключается в том, что автором разработаны методы получения однофазного дисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с использованием методов «мягкой» химии; показана возможность синтеза высокодисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, отличающегося наличием единственной интенсивной быстрой компоненты сцинтилляции со временем высвечивания 11 нс, что на порядок быстрее характеристик монокристаллического образца; синтезирован ряд дисперсных твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Ln= Pr, Nd, Er, и Yb ($x=0.004-0.05$). Впервые показано сокращение длительности высвечивания радиолюминесценции с ростом концентрации иона празеодима. Разработаны методы получения сцинтилляционных композиционных материалов путём иммобилизации дисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в объеме SiO_2 аэрогелей и на подложке из кварца.

Полученные результаты представляют значительный интерес как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Автором работы получен значительный массив экспериментальных данных, который может быть использован для развития и обобщения теоретических представлений о процессах фазообразования в условиях низких температур. Практическая значимость работы подтверждена патентом РФ на изобретение.

Достоверность представленных результатов обеспечивается использованием широкого спектра современных взаимодополняющих методов и методик физико-химического анализа и воспроизводимостью полученных результатов.

Основным подтверждением новизны, достоверности и значимости полученных данных, является их публикация. Автором, помимо патента на изобретение опубликовано 7 статей в ведущих рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях соответствующего профиля, индексируемых в библиографических базах данных Web of Science, Scopus. Также работа многократно апробирована на значимых всероссийских и международных научных мероприятиях.

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов и списка литературы, включающего 168 ссылок на цитируемые литературные источники. Работа изложена на 120 страницах, содержит 49 рисунков и 9 таблиц.

Во введении автором обоснована актуальность темы диссертационного исследования, обозначены цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе (обзоре литературы) проведен анализ современного состояния исследований по тематике диссертационной работы. Приведены основные физико-химические характеристики и описана структура $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Описаны методы роста монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, особое внимание уделено анализу методов синтеза, используемых для получения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$ в дисперсном состоянии. Рассмотрены сцинтилляционные и люминесцентные свойства монокристаллического $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, а также изменение характеристик люминесценции при активировании ионами РЗЭ. Приведены данные о сцинтилляционных свойствах материалов на основе дисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$. Отмечено, что литературные данные о кинетических характеристиках радиолюминесценции таких материалов в настоящее время отсутствуют. Рассмотрены потенциальные области применения дисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ для детектирования α - и γ -излучения.

Во второй главе описаны основные параметры процедуры получения дисперсных $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$ с использованием методов: синтеза в расплаве солей, гидротермально-микроволнового синтеза, синтеза методом возникающих реагентов и соосаждения. Содержатся сведения о методах физико-химического анализа, использованных для комплексной характеристики полученных образцов. Приведены методики получения композитов на основе SiO_2 -аэрогелей с наполнителем из дисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и сцинтилляционных покрытий на подложке из кварцевого стекла. Описана процедура измерения сцинтилляционных характеристик при возбуждении α - и γ -излучением, а также измерения фотолюминесцентных характеристик $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, активированного ионами РЗЭ, методом селективной лазерной спектроскопии.

В третьей главе приводятся обсуждение синтеза однофазного дисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ различными методами; результаты исследования характеристик радиолюминесценции дисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с различной микроструктурой; анализ спектрально-кинетических характеристик фотолюминесценции дисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; синтез и изучение фото- и радиолюминесценции $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{REE}$; обсуждение методик получения композитных материалов на основе дисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в образовательных организациях в качестве материалов лекционного курса для студентов химических специальностей, а также в научных организациях и лабораториях, занимающихся созданием новых материалов, в том числе и скнтилляционных.

В целом, рассматриваемая диссертационная работа представляет собой завершённое научное исследование в области химии твёрдого тела, выполнена на высоком научном уровне, подтверждающим квалификацию автора, написана хорошим научным языком. Содержание автореферата и публикаций полностью соответствует диссертации.

Вместе с тем к работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. При описании методик проведения того или иного процесса обращает на себя внимание их некоторая непараметризованность. В качестве примера можно привести следующие моменты. Например, при описании процесса получения ортогерманата висмута методом возникающих компонентов, на стр. 42 и далее на стр. 62 автор упоминает, что «полученную смесь перетирала в агатовой ступке в течение от 5 мин до 1 ч». При этом само значение длительности представляется довольно условной величиной (5 минут для веществ в твердой фазе – этого времени недостаточно для гомогенизации; 1 час – это был непрерывный процесс?). Также автор не упоминает ни объема ступки, ни интенсивности перетирания и пр. Или при описании методики гидротермально-волнового метода синтеза (стр. 42) у автора встречается фраза «на этом этапе в случае необходимости вводили дополнительный агент». Чем обусловлена указанная необходимость, что за дополнительный агент? При описании методики нанесения диспергированного ортогерманата висмута на кварцевую подложку автор пишет «...после сушки при комнатной температуре или при слабом подогреве под рефлекторной лампой слои имели визуальную одинаковую плотность...». Было бы интересно оценить такие параметры формирующегося слоя, как плотность, толщина, распределение дисперсного компонента по поверхности, по толщине и пр.

Такая «описательность» не является критичной, но в ряде случаев отсутствие информации осложняет оценку предложенных автором трактовок.

2. К сожалению, имея довольно качественные рентгеновские дифрактограммы автор остановился лишь на определении среднего размера кристаллитов, хотя по профилю рентгеновской дифракции можно было бы получить данные о распределении кристаллитов по размерам, и возможно это позволило бы более обосновано трактовать наблюдаемые эффекты.
3. На стр. 54 автор отмечает, что при добавлении аммиака до $pH=10$ происходила аморфизация исходного осадка основного нитрата висмута, ссылаясь на работу [150], объясняя это тем, что при добавлении аммиака происходит расщепление кристаллов на составляющие блоки и диспергация этих блоков. Из текста диссертации непонятно, каков механизм «расщепления», какие «блоки» имеются в виду, каким образом происходит их диспергация.
4. На стр. 63 автор отмечает «...таким образом можно сделать вывод, что фазовый состав продукта зависит от pH , тогда как морфология частиц в большей степени определяется объёмом реакционной смеси...». Из текста не понятен механизм влияния объёма реакционной смеси на морфологию.
5. В этом же разделе автор отмечают, что наибольшее влияние на фазовый состав и морфологию продукта оказывает метод гомогенизации смеси прекурсоров. Из текста диссертации также остался не понятным механизм влияния перемешивания в агатовой ступке и перемешивания с использованием магнитной мешалки на морфологию получаемого продукта.
6. На стр. 72 автор делает заключение о том, что формирование частиц ортогерманата висмута и дальнейший их рост происходит в соответствии с механизмом ЛаМера и процессом созревания по Оствальду. Предложенное авторами описательное обоснование сделанного заключения без результатов кинетического анализа этого процесса и без анализа распределения формирующихся кристаллитов по размерам выглядит не вполне убедительно.
7. Из текста диссертации не понятно, как подтверждался состав твердых растворов на основе BGO, допированного РЗЭ. Есть ли у автора уверенность в том, что примесные компоненты локализуются именно в объёме кристаллита, а не на его поверхности, внося соответствующий вклад в исследуемые свойства.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Работа Веселовой В.О. соответствует паспорту специальности 1.4.15 – химия твердого тела в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 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.

Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, полностью соответствует критериям, указанным в пунктах Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 и пунктам 2.1-2.5 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., а ее автор – Веселова В.О. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

Диссертационная работа заслушана и обсуждена на заседании лаборатории новых неорганических материалов 26 апреля 2024 года (Протокол № 3).

Старший научный сотрудник
лаборатории новых неорганических материалов
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
доктор химических наук, профессор РАН

О.В. Альмяшева

Альмяшева Оксана Владимировна
Доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела
Доцент
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
Лаборатория новых неорганических материалов
Старший научный сотрудник
тел. +7(921) 7970040
E-mail: almjasheva@mail.ru



Подпись Альмяшевой О.В. удостоверяю
зав.отделом кадров ФТИ им. А.Ф.Иоффе

Н.С. Буценко
28.05.2024г.

Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе **Веселовой Варвары Олеговны** на тему
«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 (химические науки)

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Ioffe Institute)
Почтовый индекс, адрес организации	194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
Веб-сайт	https://www.ioffe.ru
Телефон	+7(812) 297-2245
Адрес электронной почты	post@mail.ioffe.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ankudinov, A. V. Mechanical and magnetic properties of Mg-Ni hydrosilicate nanoscrolls as study objects for atomic force microscopy / A. V. Ankudinov, N. A. Belskaya, D. A. Kozlov, A. A. Krasilin, T. S. Kunkel, M. M. Khalisov, E. K. Khrapova // <i>Ferroelectrics</i>. – 2023. – V. 604, Iss. 1. – P. 1–7. – DOI 10.1080/00150193.2023.2168972. 2. Leonov, N. A. Formation of a 10 Å phase with halloysite structure under hydrothermal conditions with varying initial chemical composition / N. A. Leonov, D. A. Kozlov, D. A. Kirilenko, N. Bert, A. O. Pelageikina, A. A. Nechitailov, M. B. Alikin, A. A. Krasilin // <i>Nanosyst.: Phys. Chem. Math.</i> – 2023. – V. 14, Iss. 2. – P. 264271. – DOI 10.17586/2220-8054-2023-14-2-264-271. 3. Levin, A. Structure refinement, microstrains and crystallite sizes of MgNi-phyllsilicate nanoscroll powders / A. Levin, E. Khrapova, D. Kozlov, A. Krasilin, V. Gusarov // <i>J. Appl. Crystallogr.</i> – 2022. – V. 55, Iss. 3. – P. 484–502. – DOI 10.1107/S1600576722003594. 4. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Sergeev A.A., Buryanenko I.V., Semenov V.G., Voznesenskiy S.S., Gusarov V.V. Crystal structure and optical properties of the Bi-Fe-W-O pyrochlore phase synthesized via a hydrothermal method, <i>J. Alloys Compd.</i>, 2021, 889, 161598 DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161598

5. Ломакин М.С., Проскурина О.В., Левин А.А., Сергеев А.А., Леонов А.А., Неведомский В.Н., Вознесенский С.С. Формирование в условиях гидротермально-микроволнового синтеза и оптические свойства фазы пирохлора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$, ЖНХ, 2022, 67 (6), 750-760 DOI: 10.31857/S0044457X22060149
6. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Abiev R.Sh., Nevedomskiy V.N., Leonov A.A., Voznesenskiy S.S., Gusarov V.V. Pyrochlore phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$ system: physicochemical and hydrodynamic aspects of its production using a microreactor with intensively swirled flows, *Advanced Powder Technology*, 2023, 34 (7), 104053 DOI: 10.1016/j.appt.2023.104053
7. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Gusarov V.V. Pyrochlore phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$ system: its formation by hydrothermal synthesis in the low-temperature region of the phase diagram. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2023, 14 (2), 242–253. DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-2-242-253
8. Proskurina O.V., Chetinel I.D., Zaharova N.V., Gusarov V.V. Influence of the Composition of the $\text{BiPO}_4\text{--BiVO}_4$ System on the Phase Formation, Morphology, and Properties of Nanocrystalline Composites Obtained under Hydrothermal Conditions // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2023. V.14 (3). P. 363-371.
9. Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Levin A.A., Smirnov A.V., Nevedomskiy V.N., Gusarov V.V. Structure of $\text{Y}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{PO}_4\cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ rhabdophane nanoparticles synthesized by the hydrothermal microwave method // *J Solid State Chem.* 2023. V.319. P.123829. (10.1016/j.jssc.2022.123829).
10. Almjasheva O.V., Popkov V.I., Proskurina O.V., Gusarov V.V. Phase formation under conditions of self-organization of particle growth restrictions in the reaction system // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2022. 13(2). P. 164-180. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-2-164-180>
11. Zlobin, V., Nevedomskiy, V., Tomkovich, M., Ugolkov, V., Almjasheva, O. Influence of

heterogeneous inclusions on the process of formation, structural transformations, and growth of TiO₂ nanocrystals // Nano-Structures and Nano-Objects, 2024, 37, 101076
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.101076>
Q1

12. Gu X., Lin S., Qi K., Yan Y., Li R., Popkov V., Almjasheva O. Application of tungsten oxide and its composites in photocatalysis // Separation and Purification Technology (Q1, IF = 8.6). 2024. V. 345. P. 127299.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127299>

13. Kozlov S.S., Nikolskaia A.B., Karyagina O.K., Kosareva E.K., Alexeeva O.V., Petrova V.I., Almjasheva O.V., Shevalevskiy O.I. Planar perovskite solar cells with La₂NiMnO₆ buffer layer // Nanosystems: Phys. Chem. Math., 2023, 14 (5), 584–589

<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2023-14-5-584-589>

14. Zlobin V.V., Nevedomskiy V.N., Almjasheva O.V., Formation and growth of anatase TiO₂ nanocrystals under hydrothermal conditions // Materials Today Communications, 2023. V. 36. 106436.

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106436>

15. Cam T.S., Seroglazova A.S., Chebanenko M.I., Mardiyev B., Dzhevaga E.V., Almjasheva O.V., Popkov V.I. Colloidal solution combustion synthesis of am-TiO₂/o-YFeO₃ nanocomposites: effect of titania loading on the photo-Fenton-like activity // J Sol-Gel Sci Technol, 2023. 108. P. 502-513.

<https://doi.org/10.1007/s10971-023-06206-7>

Заместитель директора
по научной работе
ФТИ имени А.Ф. Иоффе,
д.ф.-м.н.



П.Н. Брунков