

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.149.01 (Д 004.004.01),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **18 декабря 2025 г.**, протокол № 9

о присуждении **Рыбниковой Анне Антоновне**, гражданке РФ,
ученой степени кандидата физико-математических наук

Диссертация «Синтез и люминесцентные свойства оптических сред на основе оливинов NaYGeO_4 , активированных ионами лантаноидов и/или Bi^{3+} » по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки) принята к защите **14 октября 2025 г. (протокол № 8)** диссертационным советом 24.1.149.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования РФ, 620077, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91; приказ № 245/нк от 15.05.2014 г.

Соискатель Рыбникова (Меленцова) Анна Антоновна, 31 декабря 1998 года рождения, в 2021 г. с отличием окончила ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»; в 2025 г. окончила очную **аспирантуру** ИХТТ УрО РАН по направлению подготовки 1.4.15 Химия твердого тела (1.4. Химические науки, отрасль физико-математические науки); работает **научным сотрудником** в лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена в лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Зубков Владимир Георгиевич, ИХТТ УрО РАН, лаборатория структурного и фазового анализа, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты: **Соломонов Владимир Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория квантовой электроники, ведущий научный сотрудник;

Черепанов Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», отдел химического материаловедения, главный научный сотрудник.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: ФГБУН Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанном Щаповой Юлией Владимировной (к.ф.-м.н., лаборатория физики минералов и функциональных материалов, ведущий научный сотрудник), указала, что диссертационная работа Рыбниковой А.А. представляет собой комплексное экспериментальное исследование, включающее синтез новых оптических сред на основе соединений NaReGeO_4 (где RE – редкоземельный элемент) и систематическое изучение зависимостей «состав – структура – свойство» указанных соединений, направленную на улучшение люминесцентных свойств и получение новых люминофоров с высоким квантовым выходом и стабильностью фотолюминесценции в оптическом и инфракрасном (ИК) диапазонах.

В отзыве отмечаются: завершенность самостоятельного научного исследования, выполненного на высоком научном уровне с использованием комплекса современных методов синтеза, структурных и оптико-спектральных исследований; актуальность темы диссертации как для фундаментальной химии твердого тела, так и для практических задач материаловедения; результаты работы и выводы являются обоснованными и аргументированными; полученные результаты могут быть использованы для создания люминофоров с заданными свойствами, в частности, люминофоров в ИК и видимой области, а также для создания высокочувствительных компонент бесконтактных термометров. Диссертационная работа и автореферат изложены понятным и грамотным литературным языком. Автореферат отражает содержание диссертационной работы. Сделано заключение о том, что диссертационная работа Рыбниковой Анны Антоновны «Синтез и люминесцентные свойства оптических сред на основе оливинов NaYGeO_4 , активированных ионами лантаноидов и/или Bi^{3+} » полностью соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата физико-математических наук, а ее автор Рыбникова Анна Антоновна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 4 работы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, получен 1 патент РФ; имеется 13 публикаций в материалах конференций. Публикации по теме диссертации не содержат результатов научных работ, выполненных в соавторстве без ссылок на автора и источник заимствования (проверка системой «Антиплагиат»). Работы опубликованы соискателем под девичьей фамилией – Меленцова А.А.

Наиболее значимые научные работы:

1. Microwave-assisted synthesis and luminescence properties of $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3y/4}\text{Er}_{y/4}\text{GeO}_4$ olivines / A. A. Melentsova, O. A. Lipina, A. Yu.

Chufarov, A. P. Tyutyunnik, V. G. Zubkov // Journal of Solid State Chemistry. – 2023. – V. 322. – P. 123946.

2. Infrared luminescence properties and energy transfer mechanism in NaYGeO₄:Tm³⁺ powders / **A. A. Melentsova**, O. A. Lipina, M. A. Melkozerova, A. N. Enyashin, A. Yu Chufarov, A. P. Tyutyunnik, V. G. Zubkov // Ceramics International. – 2024. – V. 50. – №. 11. – P. 18681–18688.

3. Energy transfer mechanism in infrared-emitting NaYGeO₄:Tm³⁺, Ho³⁺ phosphors / **A. A. Melentsova**, O. A. Lipina, A. Yu. Chufarov, A. P. Tyutyunnik, V. G. Zubkov // Ceramics International. – 2024. – V. 50. – №. 23. – P. 49545–49551.

4. Влияние условий синтеза на оптические свойства люминофоров NaGdGeO₄ и NaYGeO₄: Tm³⁺, Bi³⁺ или Bi³⁺/Eu³⁺ / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // Журнал неорганической химии. – 2025. – Т. 70, № 1. – С. 3–13.

5. Пат. 2841405 Российская Федерация, МПК C09K11/55 C09K11/66 C09K11/78. Сложный натрий-иттриевый германат тулия и гольмия / **Меленцова А.А.**, Липина О.А, Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.; заявитель и патентообладатель ИХТТ УрО РАН (RU). — № 202510097; заявл. 20.01.2025; опубл. 06.06.2025, Бюл. № 16. — 7 с. : 3 ил.

На диссертацию и автореферат поступило **4 положительных отзыва**:

1. Д.ф.-м.н. Гудков В.В., профессор кафедры экспериментальной физики неорганических материалов Физико-технологического института Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург. Замечания и вопросы:

1. В работе не обсуждается возможность синтеза монокристаллов NaReGeO₄.

2. К.х.н. Никифоров И.В., техник кафедры химической технологии и новых материалов, **д.х.н. Дейнеко Д.В.**, доцент кафедры химической технологии и новых материалов, Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, г. Москва. Замечания и вопросы:

1. Как оценивалась дефектность поверхности порошков, полученных разными методами (СВЧ и твердофазным). Была ли проведена оценка размера зерен и кристаллитов? Была ли проведена дополнительная механическая обработка или измельчение при сравнении люминесцентных свойств?

2. Как контролировалось и подтверждалось равномерное распределение допанта в серии NaY_{1-x}Tm_xGeO₄?

3. Как в диссертационной работе обосновывается выбор одноэкспоненциальной аппроксимации кривых затухания люминесценции?

3. Д.х.н. Хайкина Е.Г., профессор, заведующий лабораторией оксидных систем ФГБУН Байкальского института природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ. Замечания и вопросы:

1. Характеризуя главу 2, автор представил достаточно подробную информацию о синтезе и используемых методах исследования, однако даже не упомянул о квалификации реагентов.

2. Ионы Tm³⁺ широко известны в качестве допантов для ИК-люминофоров, так как для них характерно протекание кросс-релаксационных процессов, что положительно сказывается на лазерной генерации. Однако для них также

характерно наличие ап-конверсионных процессов, что приводит к люминесценции в видимой области длин волн. Наблюдалось ли соответствующее свечение для образца $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$? Чем обусловлен выбор в качестве содопантов ионов Ho^{3+} и Dy^{3+} ?

4. Д.ф.-м.н. Зверев П.Г., доцент ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН», г. Москва. Замечания и вопросы:

1. Защищаемые положения в диссертационной работе сформулированы слишком в общей форме и требуют уточнения для их защиты.
2. В диссертации обсуждается ширина запрещенной зоны ортогерманатов с примесями ионов РЗЭ и переходных металлов. К сожалению, в работе не приведено значение ширины запрещенной зоны для чистого ортогерманата. Вероятно, проводить измерение границы фундаментального поглощения образцов с примесями методом диффузного отражения некорректно. Возбуждение матрицы в зону проводимости может приводить к передаче возбуждения примесным ионам, которые затем люминесцируют и регистрируются приемником в интегрирующей сфере. Этим может объясняться увеличение ширины запрещенной зоны в ортогерманатах с примесью ионов диспрозия и висмута.
3. На рисунке 9(а) автореферата приведена кривая затухания люминесценции ионов Tm^{3+} в ортогерманате натрия. Авторы наблюдают двухстадийный распад, причем время жизни первого участка больше, чем время жизни второго. Обычно на кривых затухания наблюдается первая стадия с коротким временем жизни и вторая стадия с большим временем жизни. Причем во второй стадии всегда есть вклад от первой стадии. В диссертации приведен случай переключения каналов релаксации с временами жизни от большего к меньшему, причем первый канал релаксации полностью выключается. Это не может быть объяснено переходом от внутрицентровых переходов к миграционным процессам и требует объяснения.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью и высокой квалификацией д.ф.-м.н. **Соломонова В.И.** и д.х.н. **Черепанова В.А.** в области синтеза сложных оксидных систем, а также в исследовании их кристаллохимических, спектроскопических и функциональных свойств, что подтверждается соответствующими публикациями в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах.

Выбор ведущей организации обосновывается широкой известностью научных достижений ее сотрудников в области кристаллохимии, физики и спектроскопии сложных неорганических соединений и радиационных явлений в диэлектриках. Безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации являются сотрудники ИГГ УрО РАН: д.г.-м.н., академик РАН Вотяков С.Л., к.ф.-м.н. Щапова Ю.В., к.г.-м.н. Замятин Д.А. и др.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана научная концепция создания люминофоров с излучением в широком диапазоне длин волн – от ультрафиолетовой до ИК области на основе матрицы NaYGeO_4 со структурой оливина;

предложена модель описания кинетики затухания люминесценции активных центров в NaYGeO_4 (Tm^{3+} , $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$), выявлены особенности переноса энергии между активными центрами;

предложены механизмы формирования люминесценции в люминофорах на основе NaYGeO_4 в зависимости от типа допанта, выявлена корреляционная связь между составом, морфологическими характеристиками и спектрально-люминесцентными свойствами германатов со структурой оливина;

доказана перспективность использования сложного оксида NaYGeO_4 в качестве оптической матрицы для создания люминофоров, в том числе со свечением в ближнем ИК-диапазоне путем допирования лантаноидами Tm^{3+} , $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$; материалов с высокими значениями температурных чувствительностей путем замещения ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$;

доказано наличие ускоренной миграции в механизме диполь-дипольного взаимодействия в люминофорах $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$; длительного послесвечения при введении ионов Bi^{3+} в систему NaYGeO_4 .

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны механизмы и особенности формирования люминесценции в германатах NaYGeO_4 , активированных ионами лантаноидов и/или Bi^{3+} ;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)

использован комплекс базовых экспериментальных методов синтеза (твердофазный и цитратно-нитратный синтез, в последнем случае использовался отжиг в атмосфере воздуха и аргона, а также спекание под воздействием микроволнового излучения), современных методов аттестации состава и исследования свойств материалов (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, измерение площади удельной поверхности методом БЭТ, спектрофотометрия, термически и оптически стимулированная люминесценция в УФ, видимом и ИК диапазонах, время-разрешенная люминесцентная спектроскопия); комплекс математических методов для описания структурных и спектральных характеристик (теория Декстера-Ферстера для описания мультипольных взаимодействий, метод Кубелки-Мунка); для интерпретации отдельных данных были использованы расчеты в рамках теории функционала электронной плотности;

изложены доказательства проявления в системе $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ миграционных процессов вследствие диполь-дипольного взаимодействия, приводящих к эффективной люминесценции в ИК-диапазоне;

изложены положения и аргументы проявления высокой температурной чувствительности люминофора $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$ в широком диапазоне температур;

раскрыта связь между типом и содержанием допанта и особенностями эмиссионных спектров, а также кинетическими свойствами люминесценции в системе $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$;

изучены взаимосвязи аспектов синтеза и механизмов проявления спектральных характеристик (послесвечение) с особенностями дефектной структуры $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан и реализован экспериментально новый оригинальный способ получения люминофоров с использованием микроволнового излучения, позволяющий повысить ресурс и энергоэффективность и способствующий улучшению спектрально-люминесцентных характеристик;

определены оптимальные концентрации допантов в германатных фазах $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($0.005 \leq x \leq 0.2$), $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($0.005 \leq x \leq 0.055$), $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ ($0.002 \leq x \leq 0.1$), $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ($0.005 \leq x \leq 0.05$), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ ($0.025 \leq x \leq 0.15$), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ ($0.025 \leq x \leq 0.2$), $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.35$), $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($0.06 \leq x \leq 0.6$), приводящие к наиболее эффективному свечению;

определены температурные чувствительности $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$, что позволяет использовать данный материал для создания чувствительного элемента бесконтактных термометров;

созданы люминофоры $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ с эмиссией в широком диапазоне длин волн, включая третье и четвертое окно прозрачности биологических тканей, что позволяет говорить о перспективности применения исследованных люминофоров в качестве лазерных материалов для визуализации.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с помощью современных методов исследования с использованием сертифицированного оборудования: рентгеновского дифрактометра STOE STADI-P, сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA, анализатора удельной поверхности Gemini VII 2390, спектрофотометра UV-3600 фирмы Shimadzu, оснащенного приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой, спектрофлуориметра Varian Cary Eclipse, а также спектрофлуориметра с открытой архитектурой на базе монохроматора МДР 204 (ЛОМО-Фотоника); кинетика распада возбужденных состояний регистрировалась с применением комбинации устройств: монохроматора МДР 204 с дифракционной решеткой 300 штр/мм и ФПУ, пикосекундного генератора оптических импульсов PLS-405/808 (inTop), детектора InGaAs или охлаждаемого инфракрасного ФЭУ Н-10330С (Hamamatsu) и осциллографа TDS-3052 (Tektronix); экспериментальные данные обрабатывали с помощью современного программного обеспечения, что позволяет считать результаты диссертационного исследования достоверными и надежными;

идея создания перспективных оптических материалов на основе NaYGeO_4 базируется на обобщении передового опыта по термодинамическим и фотоэлектронным свойствам предложенной матрицы и экспериментальных данных, полученных соискателем;

использованы полученные соискателем результаты исследования физико-химических, структурных и функциональных свойств чистого и допированного натрий иттриевого ортогерманата, согласующиеся с результатами, полученными ранее в литературе для NaYGeO_4 и его аналогов;

установлено, качественное и количественное соответствие результатов изучения структурных характеристик оливинов $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$, активированных ионами

(Me = Tm, Tm/Ho, Tm/Dy, Yb/Er, Bi, Bi/Eu, Bi/Sm), с имеющимися в литературе реперными экспериментальными и расчетными данными для аналогов; использованы современные взаимодополняющие методы анализа и расчета кристаллической и электронной структуры, оптических и других свойств материалов, обеспечивающие достоверность полученных результатов.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследования (совместно с научным руководителем), выборе объектов, обосновании и проведении синтеза с последующей аттестацией объектов, проведении экспериментальных исследований, а также обработке, выполнении расчетов и математическом моделировании, анализе и обобщении полученных данных, подготовке соответствующих публикаций (совместно с научным руководителем и соавторами).

В ходе защиты диссертации критических замечаний не было высказано. Соискатель Рыбникова А.А. ответила на заданные в ходе заседания уточняющие вопросы.

На заседании 18 декабря 2025 года диссертационный совет принял решение: присудить Рыбниковой Анне Антоновне ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела за решение научной задачи, связанной с разработкой новых оптических сред на основе германатов со структурой оливина, активированных ионами лантаноидов и/или Bi^{3+} и установление фундаментальных механизмов формирования люминесценции.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 человек, из них 6 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации (1.4.15. Химия твердого тела, физико-математические науки), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 22, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель

диссертационного совета,

доктор хим. наук, академик РАН

Кожевников Виктор Леонидович

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат хим. наук

Пасечник Лилия Александровна



18.12.2025 г.