

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 19.02.2025 г. № 76

О присуждении Булыге Дмитрию Владимировичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Синтез фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов низкотемпературными жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона» по специальности 2.6.17. Материаловедение принята к защите 11 декабря 2024 г. (протокол заседания № 71) диссертационным советом 24.2.383.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Булыга Дмитрий Владимирович, 1999 года рождения.

В 2023 году соискатель окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», с присвоением квалификации магистра по направлению «Фотоника и оптоинформатика». В настоящее время работает младшим научным сотрудником в акционерном обществе «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова».

Диссертация выполнена в Научном отделении №5 «КРИСТАЛЛ» акционерного общества «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова» с использованием результатов, полученных в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО».

Научный руководитель – доктор химических наук Евстропьев Сергей Константинович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, профессор.

Официальные оппоненты:

Сахабутдинов Айрат Жавдатович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ», г. Казань, кафедра радиофотоники и микроволновых технологий, профессор;

Кондратьева Анастасия Сергеевна, кандидат химических наук, ФГБУ ВОН «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук», кафедра функциональных микро- и наноматериалов, доцент

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва», г. Самара, в своем положительном отзыве, подписанном Павельевым Владимиром Сергеевичем, доктором физико-математических наук, доцентом, заведующим кафедрой наноинженерии, утвержденном Ковалевым Михаилом Анатольевичем, доктором технических наук, доцентом, проректором по общим вопросам ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва» указала, что рассматриваемая диссертация может быть оценена только положительно. По мнению ведущей организации диссертационное исследование по своему научному и техническому уровню соответствует требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Булыга Дмитрий Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение. Работа Д.В. Булыги может представлять большой интерес для производства. Представленные в работе фотоактивные нанокристаллические материалы можно рекомендовать к использованию в качестве фотокаталитических и люминесцентных материалов, в качестве сырья при синтезе лазерных керамических сред. Результаты работы рекомендуются к ознакомлению в таких организациях как ООО «НТО ИРЭ-Полюс», ЗАО «НПФ Люминофор», АО

«ЛЛС», ОАО «Катод» и других. Продолжение и развитие исследований, изложенных в диссертационной работе, помимо АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», может представлять интерес для научных групп, из институтов РАН и высших учебных заведений, в область научных интересов которых входит оптическое материаловедение.

Соискатель имеет 67 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликована 21 работа, в том числе 4 статьи в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (*Web of Science, Scopus, Springer*) и 7 статей в рецензируемых журналах по списку ВАК РФ, 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Авторский вклад соискателя заключается в разработке планов экспериментов, проведении анализа исходных материалов, синтезе изучаемых материалов, исследовании их структурных и оптических свойств, анализе результатов исследования и современного состояния проблемы, подготовке текстов публикаций.

Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Bulyga, D. V. Influence of isomorphic substitution of Y^{3+} ions by Gd^{3+} ions on structural and luminescent properties of Yb:YAG nanopowders / D. V. Bulyga, S. K. Evstropiev, R. V. Sadovnichii, M. A. Khodasevich // *Materials Science and Engineering: B*. – 2022. – V. 285. – P. 115980.

2. Bulyga, D.V. Intermediate products of Yb:YAG laser ceramics fabrication: structural features, morphology, and luminescent properties / D. V. Bulyga, S. K. Evstropiev // *Research on Chemical Intermediates*. – 2021. – V. 47. – №. 8. – P. 3501-3514.

3. Bulyga, D. V. Structural engineering of ZnO–MgO intermediates for functional ceramics / D. V. Bulyga, S. K. Evstropiev, A. V. Nashchekin // *Research on Chemical Intermediates*. – 2022. – V. 48. – №. 11. – P. 4785-4796.

4. Евстропьев, С. К. Модификация кварцевой керамики нанесением золь-гель композиции системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ / С. К. Евстропьев, В. М. Волынкин, А. С. Саратовский, Д. П. Данилович, В. В. Демидов, К. В. Дукельский, Д. В. Булыга, С. О. Сысолятин // *Журнал прикладной химии*. – 2023. – Т. 96. – № 2. – С. 200-208.

5. Bulyga, D. V. YAG:Ce Nanophosphors Synthesized by the Polymer–Salt Method for White LEDs with Isomorphic Substitution of Yttrium by Gadolinium / D. V. Bulyga, D. A. Gavrilova, S. K. Evstropiev, I. A. Arefina, M. K. Myagkih, A. A. Shelemanov // *Crystals*. – 2023. – V. 13. – № 8. – P. 1156.

6. Евстропьев, С. К. Люминесцентные волоконно-оптические датчики на основе нанолюминофоров $YAG:R^{3+}$ ($R = Ce, Dy, Yb$) для измерения температуры в диапазоне 20-500 °С / С. К. Евстропьев, В. В. Демидов, Д. В. Булыга, Р. В. Садовничий, Г. А. Пчелкин, Д. Н. Шурупов, Ю. Ф. Подрухин, А. С. Матросова, Н. В. Никоноров, К. В. Дукельский // Квантовая электроника. – 2022. – Т. 52. – № 1. – С. 94-99.

На диссертацию и автореферат отзывы прислали:

1 – Кизеветтер Дмитрий Владимирович, доцент, доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы высоковольтной энергетики ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург;

2 – Аладов Андрей Вальменович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник НТЦ микроэлектроники и субмикронных гетероструктур Российской академии наук, г. Санкт-Петербург;

3 – Сахаров Алексей Валентинович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории Физики полупроводниковых гетероструктур ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург;

4 – Парфенов Вадим Александрович, доктор технических наук, профессор кафедры фотоники ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург;

5 – Бауман Дмитрий Андреевич, кандидат физико-математических наук, зав. лабораторией, профессор ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», г. Санкт-Петербург;

6 – Кузеев Искандер Рустемович, профессор, доктор технических наук, профессор кафедры «Технологические машины и оборудование» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и Ильина Влада Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические машины и оборудование» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа;

7 – Козлова Ирина Васильевна, доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительного материаловедения» ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», г. Москва;

8 – Позняк Игорь Михайлович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник АО «Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», г. Москва, г. Троицк;

9 – Михайлов Руслан Вячеславович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры фотоники Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, в автореферате полностью отражена суть исследования, осуществлены синтез и исследование новых нанокристаллических материалов, проведен глубокий научный анализ полученных результатов, диссертационное исследование выполнено по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, автор работы заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата технических наук.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1) Автору следовало подробнее обосновать выбор поливинилпирролидона и лимонной кислоты в качестве стабилизаторов;

2) Оказывает ли влияние молекулярный вес поливинилпирролидона на свойства синтезируемых материалов;

3) Чем обусловлен выбор модификаторов: ионов гадолиния в случае нанокристаллов YAG и ионов магния в случае фотокаталитических нанокристаллов ZnO (Кизеветтер Д.В.);

4) Не совсем понятен выбор для исследований системы $(Y_{1-x}Gd_x)_2Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, поскольку данный материал является известным и широко используемым;

5) Каким образом осуществлялась оценка чувствительности датчиков температуры на основе YAG:R³⁺;

6) В автореферате упоминаются исследования (например, микротвердость по Виккерсу), результаты которых в тексте так и не были приведены (Аладов А.В.);

7) Из материалов автореферата неясно, в чем автор работы видит преимущество ZnO-MgO по сравнению с более традиционным фотокаталитическим материалом TiO₂;

8) Почему введение лимонной кислоты оказывает влияние на морфологию частиц оксида цинка;

9) Есть замечания по некоторым рисункам. В частности, непонятно, что показано на горизонтальной оси на Рис. 2? Кроме того, нет обозначений и единиц измерений на вертикальной и горизонтальной осях на Рис. 4б (Парфенов В.А.);

10) Из текста автореферата не совсем понятно, каким образом осуществлялась обработка кварцевой керамики с целью ее упрочнения;

11) Позволяют ли низкотемпературные методы синтеза, используемые в работе, получать полупроводниковые гетероструктуры (Бауман Д.А.);

12) Из материалов автореферата не понятен уровень внедрения полученных результатов;

13) В печатном варианте автореферата все рисунки представлены черно-белыми, что затрудняет их понимание и интерпретацию полученных результатов (Кузеев И.Р. и Ильина В.Н.);

14) Желательно было бы привести материалы, модифицированные порошком ZnO-MgO , обладающие эффектом самоочищения поверхности (Козлова И.В.);

15) Положение 2 является полностью несостоятельным: никакого «уширения полосы люминесценции иттербия на 13%» при замещении «ионами гадолиния до 40% ионов иттрия», согласно рисунку 3.16 Диссертации не наблюдается. Из рисунка 3.16 отчетливо видно простое перераспределение интенсивности люминесценции между полосами 1025 и 1032 нм (кстати, первая из указанных полос даже не оговаривается в тексте, хотя видна в спектрах люминесценции). При этом, из-за нормировки спектров непонятно: падает ли интенсивность пика 1032 нм, или растет интенсивность пика 1025 нм в ходе перераспределения, или происходят оба явления. Наличие подставки (т.н. «фона») и повышенного разброса точек кривой 3 рисунка 3.16 говорит о том, что интенсивность люминесценции данного образца (при 60% замещении) просто мала, а на картинке представлены результаты некорректной (неграмотной) нормировки на максимальное значение (т.е. без предварительного вычитания «фона»). И непонятно, как были определены значения «полуширины полосы» (состоящей из двух полос), зависимость которых представлена на врезке того же рисунка, и как было вычислено значение 13%, на которое произошло «уширение». Очевидно, что по неграмотно обработанным кривым, представленным на рисунке 3.16 Диссертации, с небрежно выполненной интерпретацией нельзя сделать корректный вывод. Поэтому Положение 2 является ошибочным;

16) Положение 3 не подтверждено. То, что синтезирована смесь двух оксидов цинка и магния, не говорит о внедрении магния в структуру оксида цинка. В дифрактограммах полученного образца (рисунок 4.1 диссертации или рисунок 5

Автореферата) отлично видны рефлексы оксида цинка и оксида магния. В ходе рассуждений в тексте фраза «Интенсивность этих пиков мала», подразумевающая рефлексы оксида магния, ничем не подкреплена. Хотя отношение интенсивностей доминирующих рефлексов оксида цинка и оксида магния, согласно таблице 4.2 Диссертации (или табл. 2 Автореферата), варьируется в диапазоне 13-17 (что в нулевом приближении соответствует доли магния 6-8%), что, в общем-то, не является удивительным для исходно заложенной доли магния в 10% масс, которая не имеет подтверждений. Поэтому по данным РФА нельзя утверждать, что магний вошел в структуру ZnO. Для этого существуют методы определения элементного состава. Также сомнительна спекуляция по поводу уменьшения параметра с кристаллической решетки оксида цинка в ходе т.н. «внедрения магния», хотя из таблицы 4.2 Диссертации (или табл. 2 Автореферата) видно, что отношение с/а сохраняется равным для синтезированных порошков и равно отношению с/а оксида цинка из справочника (JCPDS 01-070-8072). Очень сомнительной также является схема замещения цинка магнием с сохранением решетки оксида цинка (рисунок 5 Автореферата), потому что магний имеет другую электронную конфигурацию, а сам оксид магния формирует кубическую решетку. Фотокаталитическая активность синтезированного объекта (по разложению модельного красителя) также не подтверждена. Представленная единственная (!) кривая «фотокаталитического разложения» на рисунке 4.6 диссертации (или рис. 7 Автореферата) не является доказательством активности образца. Ее небольшое отклонение от кривой темновой адсорбции может быть связано с простой фотоадсорбцией красителя на поверхности порошка. Представленные в работе дальнейшие расчеты скорости «фотокаталитической реакции» просто не имеют смысла, и, тем более, не имеет смысла утверждение, что единственное (!) полученное значение скорости $0,062 \text{ мин}^{-1}$ «свидетельствует о высокой фотокаталитической активности синтезированного материала». Таким образом, Положение 3 не имеет под собой ни одного доказательства;

17) Поскольку работа посвящена синтезу новых материалов, то комплекта образцов, указанного в той же таблице 3.1 Диссертации, явно недостаточно для формулировки выводов, представленных в диссертации для этого комплекта (как, впрочем, и для всех последующих образцов). Как минимум, необходимо производство нескольких партий образцов каждого вида, выполненных независимо по строго определенным рецептам (полученным, возможно, в ходе предварительных поисковых опытов), как и дальнейшее определение свойств по строго отработанным

идентичным процедурам. Все получаемые параметры (численные характеристики) должны быть систематизированы и внесены в таблицы с указанием погрешностей. После чего может быть проведен дальнейший анализ данных и сделаны конкретные выводы. В противном случае, выводы работы носят лишь локальный характер (т.е. для конкретной партии образцов). Описание методов синтеза также требует детализовки (т.е., как минимум, указания точных количеств используемых реагентов, а не скрываться за фразой «массы которых рассчитаны согласно стехиометрическому соотношению»);

18) На протяжении всей работы значения параметров, используемых для анализа и поиска корреляций или изменений (отклонений), приведены без указания погрешностей, что недопустимо и ставит под сомнение достоверность выводов об изменении того или иного параметра в ходе изменений условия синтеза. Так же стоит отметить неоправданно большое количество знаков после десятичной точки в значениях представляемых параметров, которое просто не имеет смысла;

19) Выбор полуширины дифракционного максимума рентгенограммы образцов не является достаточным для определения размера наночастиц получаемых образцов, так полуширина связана с «областью когерентного рассеяния», в которую дают вклад не только размер частиц, а ряд других нарушений кристаллической решетки. Поскольку одним из основных параметров, анализируемых в данной работе, является размер получаемых частиц, то определение их величин должно производиться не из полуширины дифракционного максимума, а методом просвечивающей электронной микроскопии с последующим анализом ансамбля частиц и презентацией распределения по размерам, из которого можно получить средний размер. В дополнение, полезным будет и применение метода БЭТ определения удельной поверхности и пористости дисперсных образцов;

20) Также необходимо представить результаты анализов элементного состава для всех образцов методами волнодисперсионной и/или энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а не полагаться на состав исходя из исходных соотношений реагентов (соотношения которых из работы так и остались неизвестными) (Михайлов Р.В.).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны научно обоснованные технологии синтеза фотоактивных нанокристаллических порошков YAG, Gd₂O₃ и ZnO-MgO низкотемпературными жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона;

предложены оригинальные методы модификации структуры и свойств при синтезе нанокристаллических материалов жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона, что позволило разработать научно обоснованные параметры технологии синтеза люминесцентных и фотокаталитических нанокристаллических порошков;

установлено влияние содержания поливинилпирролидона, температуры синтеза и введения легирующих добавок на средние размеры синтезируемых нанокристаллов и их люминесцентные свойства, установлено влияние введения лимонной кислоты в исходный раствор на внедрение ионов магния в структуру фотокаталитических нанокристаллов оксида цинка;

показана возможность синтеза полимерно-солевым методом с использованием поливинилпирролидона кристаллической фазы алюмоиттриевого граната с изоморфным замещением ионов иттрия ионами гадолиния до 60% и уширения спектра люминесценции ионов иттербия в матрице YAG при таком замещении.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана эффективность использования жидкостных низкотемпературных методов синтеза в задаче синтеза люминесцентных и фотокаталитических материалов на основе алюмоиттриевого граната, оксида гадолиния и оксида цинка;

изучено влияние параметров синтеза и изоморфного замещения ионов иттрия ионами гадолиния на фазовый состав, структурные и оптические свойства нанокристаллических порошков алюмоиттриевого граната, активированного иттербием и церием;

предложены методы модификации структуры, морфологии и свойств фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов при синтезе низкотемпературными жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработаны и внедрены на опытно-лабораторном уровне технологии синтеза фотоактивных нанокристаллических материалов низкотемпературными жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона;

определены перспективы использования разработанных материалов при создании керамических лазерных сред, в качестве люминофоров для коррекции спектра и для агротехнических применений, в задачах медицинской визуализации и для фотокаталитической очистки водных и воздушных сред;

представлена конструкция люминесцентного датчика температуры с использованием нанокристаллических порошков YAG, синтезированных полимерно-солевым методом с использованием поливинилпирролидона, а также технология упрочнения кварцевой керамики с использованием золь-гель композиции, полученной низкотемпературными жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность результатов исследования обеспечена применением надежных методов исследования структуры и оптических свойств материалов, стандартной измерительной аппаратуры, согласованностью полученных результатов и их сопоставлением со справочными и литературными источниками;

выводы, сделанные в работе, основаны на достоверных и проверяемых данных и соответствуют современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;

идея базируется на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования, учете и обобщении опыта создания фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов с использованием современных методов синтеза;

использованы известные подходы и соответствующие решаемым задачам методы обработки и теоретического анализа экспериментальных результатов;

установлено качественное и количественное совпадение авторских результатов с результатами исследований близких аналогов материалов, представленными в независимых источниках по данной тематике;

использованы современные методики сбора и анализа исходной информации, методы анализа и стандартизованные методики;

Личный вклад соискателя состоит в проведении поиска и анализе литературы по тематике работы, разработке технологии и получении опытных

образцов нанокристаллических материалов низкотемпературными жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона, исследовании, анализе и обобщении экспериментальных данных, подготовке публикаций. Работа выполнена автором самостоятельно.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1) В автореферате указано, что разработан метод получения высокоэффективных бактерицидных материалов». В ходе доклада не была обозначена бактерицидная активность материалов. Где проводились такие испытания?

2) При синтезе нанопорошков вы отметили, что они все наноразмерные, но сказали, что имеет место агломерация. Какова степень агломерации? Влияет ли агломерация на последующее использование материалов?

3) В работе исследуются материалы, которые уже известны и были синтезированы ранее различными методами, подразумевающими в том числе и использование поливинилпирролидона. Также известно, что при увеличении температуры синтеза увеличивается средний размер частиц, известно, что разложение поливинилпирролидона происходит до температуры 900 °С. В чем заключается вклад вашей работы на фоне уже имеющегося обширного объема данных?

4) Кварцевая керамика используется для синтеза чистых материалов. Предлагаемая вами пропитка в таком случае недопустима, поскольку содержит магний и другие элементы, хоть и позволяет улучшить механические свойства керамики. Согласны ли вы с таким утверждением?

5) Вы говорили о люминофорах, содержащих церий. Квантовый выход коммерческого люминофора YAG:Ce, используемого в белых светодиодах, составляет 97%. Такой квантовый выход возможен в порошках с размером частиц порядка 250 нм. Вы предлагаете метод, позволяющий получать нанокристаллы с размером порядка 40 нм. Зачем получать такие нанокристаллы, если известно, что они будут деградировать по своим люминесцентным характеристикам?

6) Вы утверждаете, что происходит уширение полосы люминесценции иттербия на 13%. Однако данный параметр не характеризует лазерную генерацию. Люминесценция – спонтанное излучение, генерация – вынужденное. Необходим расчет сечения вынужденного излучения. Что вы можете сказать по этому поводу?

7) Вы записываете: материалы системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Mn}^{2+}$. Марганец входит в виде оксида, поскольку вводится путем разложения соли. Каким образом вы идентифицируете, что марганец двухвалентный? Каким образом вы идентифицируете наличие ионов, а не оксидов? Пожелание: записывать, что материал допирован оксидом марганца, а не марганцем.

8) Почему указана система $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Yb}^{3+}$, а не оксиды, образующиеся при разложении солей? Система допирована иттербием, и он также должен присутствовать в форме оксида.

9) Какова природа полос люминесценции материала $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Mn}^{2+}$ в синей части спектра. Такие полосы не характерны для ионов марганца.

Соискатель Булыга Д. В. согласился с замечаниями, ответил на задаваемые ему вопросы и привел собственную аргументацию.

1) В работе не осуществлялась оценка бактерицидных свойств материалов, исследовалась только фотокаталитическая активность. В диссертации приводится сравнение с литературными данными, чтобы убедиться, что синтезированный материал действительно обладает высокой фотокаталитической активностью. Наличие бактерицидной активности материалов предполагается исходя из их фотокаталитических свойств.

2) Оценка агломерации осуществлялась методом сканирующей электронной микроскопии, агломераты имеют размеры порядка 1-10 мкм. При синтезе таких материалов агломерация неизбежна. Влияние агломерации зависит от конкретного применения, например, при использовании порошков в качестве люминофоров наличие агломерации не столь критично. Для использования материала в качестве контраста для МРТ необходим поиск методов разделения частиц. Эта задача на данный момент не имеет однозначного решения.

3) Действительно, многие материалы, представленные в работе сами по себе уже известны, например, YAG:Ce^{3+} с замещением иттрия гадолинием, однако в работе представлены также новые и малоизученные материалы такие, как золь-гель композиция для упрочнения кварцевой керамики и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Yb}^{3+}$. Также представлены данные по исследованию материалов с широким диапазоном замещения ионов иттрия ионами гадолиния, в том числе исследование эффекта уширения полосы люминесценции иттербия. Генеральная идея работы заключается не в подробном

исследовании свойств конкретных материалов, а в исследовании особенностей формирования нанокристаллических материалов группой методов, основанной на полимерно-солевом методе и использовании поливинилпирролидона.

4) Да, в задачах, где необходима химическая чистота керамики, использование такой пропитки невозможно, однако придется иметь дело с кристобалитизацией. Использование предлагаемой композиции целесообразно в том случае, когда повышение прочности и срока службы важнее, чем химическая чистота.

5) Основной акцент в работе был сделан именно на методе синтеза, а не на получении конкретных материалов, например YAG:Ce. Да, вполне вероятно, что синтезированный материал может проигрывать по некоторым характеристикам материалам с более крупным размером частиц. В случае порошков YAG:Ce поставленной задачей было исследование изоморфного замещения иттрия гадолинием на примере данного материала.

6) В будущем планируется работа по созданию лазерной керамики на основе синтезированных порошков. Такие расчеты планируются в ходе выполнения данной работы. В работе исследовался именно эффект уширения полосы люминесценции, который при соблюдении всех остальных условий, необходимых для создания лазерного материала, позволит уменьшить длительность лазерного импульса.

7) Марганец вводится в небольших количествах, предполагается, что он встраивается в структуру алюмомагниевого шпинели, которая образуется в ходе кристаллизации в данном материале. Марганец замещает магний. В случае порошков YAG:Ce церий также вводится в раствор в форме нитрата, однако он встраивается в структуру алюмоиттриевого граната, а не образует оксид. Наличие ионов, а не оксидов подтверждается исследованием люминесценции, тем не менее возможно образование в малых количествах и фазы оксидов.

8) Данная система представляет собой смешанный оксид.

9) Действительно, ионы марганца не обладают люминесценцией в синей области спектра. Наличие данной полосы предположительно связано со структурными дефектами фазы алюмомагниевого шпинели.

Диссертация Булыги Дмитрия Владимировича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленных пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного

постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями).

На заседании 19 февраля 2025 года диссертационный совет принял решение за новые научно обоснованные технические и технологические решения и разработки в области создания фотоактивных оксидных материалов низкотемпературными жидкостными методами, имеющие существенное значение для развития отрасли функциональных оптических нанокристаллических материалов в Российской Федерации, присудить Булыге Д.В. ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 4 доктора наук по специальности 2.6.17. Материаловедение, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 14, против – 1, недействительных бюллетеней – 2.

Заместитель председателя
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Чарыков Николай Александрович

Воронков Михаил Евгеньевич

19 февраля 2025 года