

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
доктора химических наук Дейнеко Дины Валерьевны
на тему: «Люминофоры на основе трикальцийфосфата»
по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Диссертация Дейнеко Дины Валерьевны – это тщательное многолетнее исследование, состоящее из двух блоков, а именно – работа включает кристаллохимическое исследование гетеровалентных замещений в структуре трикальцийфосфата, и исследование люминесцентных характеристик синтезированных при этом люминофоров, в которых активными центрами являются ионы РЗЭ. Глобальной целью работы было установление корреляций между этими блоками. Сразу надо отметить - эта тема актуальна, что подтверждается многочисленными ссылками на литературные источники (список литературы включает в себя 418 наименований), но при этом и очень сложна.

Трикальцийфосфат – очень своеобразное соединение. Простая химическая формула прячет под собой кристаллическую структуру с катионными вакансиями, что в других классах соединений (например, сульфаты щелочных металлов) осуществляется только в гетеровалентных твердых растворах – нестехиометрических фазах.

Диссертация состоит из Введения и 8 глав. В Приложение объемом 75 стр. вынесены 41 таблица и 18 рисунков. Диссертация хорошо оформлена, я бы сказал, с любовью. Необходимо отметить прекрасные рисунки. Количество опечаток и неудачных выражений незначительно (с. 75, 84, 103, 323, рис.297).

Обзор литературы включает в себя кристаллохимическую часть, в том числе изоморфные замещения и фазовые переходы, а также разностороннее рассмотрение вопросов, относящихся к люминесценции. Трикальцийфосфат

является достаточно популярной матрицей для люминофоров. В литературном обзоре отмечается (с.96) ситуация, типичная для работ по люминесценции – сообщаемые данные отрывочны и не позволяют сравнить результаты разных работ друг с другом. Поэтому можно только приветствовать появление данной систематической работы.

Диссертация содержит огромный объем экспериментального материала. Сделан целый ряд тонких наблюдений и получен ряд интересных результатов. Например, можно отметить выявленное изменение пр. группы в рядах твердых растворов, что подтверждено как структурными и физическими данными, так и изменением люминесцентных характеристик, причем переход от сегнетоэлектрической к антисегнетоэлектрической фазе сопровождается падением световых люминесценции.

Несмотря на большой объем проделанной работы, диссертация не свободна от недостатков. Некоторые важные вопросы проработаны недостаточно, некоторые выводы легковесны и не обоснованы должным образом.

Замечания суммированы ниже.

1. Терминологическое замечание: соискатель оперирует термином «квантовый выход люминесценции». Это весьма распространенная ошибка. На стр. 107 дано четкое определение этого понятия: это отношение числа испущенных квантов к числу поглощенных. Однако использованная методика измерений никак не приспособлена к подсчету числа квантов, тем более, что испускаются кванты разных энергий. Измеряется отношение энергий возбуждения и излучения, соответственно эта величина – не квантовый, а энергетический выход люминесценции.
2. Методика эксперимента во многих отношениях описана весьма скупо. Например, отсутствуют анализы примесного состава. Не указано, каким образом предотвращали образование текстуры при снятии рентгенограмм.

Не указан шаг съемки и экспозиция при съемке рентгенограмм. Не указана плотность мощности накачки при определении эффективности люминесценции. Были ли поверены приборы? Что такое «коммерческий люминофор», с которым производилось сравнение эффективности красной люминесценции?

3. Зачастую не указаны ошибки измерений. Во многих случаях в результатах измерений приведено избыточное количество значащих цифр. Для того чтобы определять параметр решетки с 7 значащими цифрами, необходимо осуществлять термостатирование при съемке рентгенограмм и указывать температуру съемки. Вызывает большое сомнение указание заселенности позиций с точностью до 4 знака после запятой (табл. 23).
4. Уширение линий на рентгенограммах связано не только с малым размером кристаллитов, но и с величиной микродеформаций. А этот вопрос совершенно не затронут в диссертации, хотя имеются данные, что именно этот параметр влияет на эффективность люминесценции. (А.А. Александров, М.Н. Маякова, С.В. Кузнецов, В.В. Воронов, Д.В. Поминова, В.К. Иванов, П.П. Фёдоров. Влияние совершенства кристаллических порошков люминофора β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er на эффективность ап-конверсионной люминесценции // Неорг. матер. 2022 Т. 58. № 1. С. 95-101).
5. Влияние числа неэквивалентных позиций на люминесценцию. Соответствующему положению придан весьма общий характер, однако оно основывается всего на единичном факте. Этому противоречат результаты исследования концентрационных зависимостей люминесценции – в рядах твердых растворов наблюдается скачкообразное падение люминесценции при фазовом переходе из $R3c$ в $R-3c$ с уменьшением числа занятых катионных позиций (рис.119., 150, 189).
6. Получив хороший люминофор, содержащий цинк, соискатель столкнулся с проблемой объяснения, почему этот люминофор так хорош, и в частности,

почему он лучше магниевого аналога. В качестве объяснения принято влияние размера частиц. Однако по сопоставлению единичных образцов разного химического состава такие выводы вообще не делаются. Для того чтобы делать такие заключения, необходимо было бы синтезировать серию образцов с различным размером частиц и построить соответствующие зависимости. Это сделано не было. Однако есть данные о влиянии условий приготовления, а именно, сравнивается люминесценция закаленных и медленно охлажденных образцов. Из общих соображений можно ожидать, что размер частиц в медленно охлажденных образцах будет больше. Согласно приведенным данным, эффективность люминесценции отличается незначительно, однако из приведенных рисунков (рис. 116, рис. 142) можно сделать вывод, что имеет место эффект, обратный постулируемому: закаленные образцы люминесцируют лучше. Кроме того, я не могу уловить какие-либо причинно-следственные связи между эффективностью люминесценции и температурой фазового перехода в альфа фазу.

В литературе имеются данные о том, что в некоторых случаях увеличение размера частиц на наноуровне увеличивает эффективность люминесценции, имеется и соответствующая теория. Однако единственная ссылка, приведенная в диссертации (Akiyama et al. *Opt. Mater.*, 2021;121:111549), совсем не об улучшении люминесценции: в ней описывается влияние размера частиц на спекание керамики алюмоиттриевого граната.

Возвращаясь к разнице в люминесцентных характеристиках магниевого и цинкового образца, можно предположить, что все дело в различии фононных спектров, т.е. определяется не статикой, а динамикой кристаллических решеток. Косвенно на это указывает различие плотностей соответствующих образцов.

7. В автореферате не отражены весьма важные разделы диссертации. Нет кинетических кривых, времени жизни возбужденного состояния, цветовых характеристик.

Подводя итог, таким образом:

Актуальность избранной темы не вызывает сомнений.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, в некоторых случаях вызывает сомнения. Некоторые положения выглядят просто сомнительными догадками.

Достоверность в некоторых случаях вызывает сомнения. В многочисленных числовых характеристиках, сообщаемых в диссертации (параметры решетки, заселенность позиций), число значащих цифр, на мой взгляд, превышает количество достоверных.

Новизна не вызывает сомнений.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Необходимо отметить один очень существенный момент. Несмотря на фундаментальный характер работы, в результате получено техническое решение, имеющее инновационный потенциал. В дополнение к своим уникальным физико-химическим характеристикам, трикальцийфосфат дешёв, а технология синтеза проста. И разработанные в результате работы люминофоры с высоким световыходом и фиксированной цветностью представляют несомненный интерес для практического использования. Эти результаты необходимо патентовать.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в

Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Дейнеко Дина Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник НЦЛМТ ИОФ РАН,

Фёдоров Павел Павлович


8.04.2024

подпись

Дата подписания

Контактные данные:

тел.: +7 (499) 503-87-92, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

05.17.02 - Технология редких и рассеянных элементов,

02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

Тел.: +7 (499) 503-8734 (канцелярия, общая справочная информация)

Email: office@gpi.ru

Подпись сотрудника

ИОФ РАН П.П. Федорова удостоверяю:

ВРИО

Ученого секретаря ИОФ РАН

