

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук **Никифорова Ивана Валерьевича**
на тему: «Центро- и нецентросимметричные люминофоры на основе
трикальцийфосфата» по специальностям 1.4.1 – «Неорганическая химия»,
1.4.15 – «Химия твердого тела»

Люминофорные материалы являются ключевыми компонентами при изготовлении устройств твердотельного освещения. Внедрение в глобальном масштабе для замены обычных источников света твердотельных источников света имеет огромные преимущества, включающие экономию энергии и финансов. Замена существующих систем освещения на светодиодные позволит существенно сократить выбросы углекислого газа в атмосферу, значительно сократить выбросы загрязняющих веществ, таких как SO₂, ртуть и уран.

Соответственно, параметры светодиода, такие как светоотдача, индекс цветопередачи и коррелированная температура цвета, сильно зависят от свойств выбранных люминофоров. Среди наиболее важных направлений следует выделить разработку новых люминофоров на основе существующих структурных моделей, создание новых люминофоров путем легирования новых кристаллических материалов и структурную модификацию известных люминофоров.

Твердотельные источники света также предоставляют новые возможности, включающие управление спектром, цветовой температурой, поляризацией, временной модуляцией и пространственной структурой излучения. Потенциал светодиодов включает многомерную управляемость, которая повысит функциональность и производительность источников света в широком спектре применений, включая оптическую микроскопию, визуализацию, технологии отображения, коммуникации, сетевые и транспортные системы.

Таким образом, тема диссертации (цель работы) Никифорова Ивана Валерьевича, посвященной получению, исследованию и установлению закономерностей влияния условий получения, состава, общей и локальной симметрии на фотолюминесцентные, нелинейно-оптические и диэлектрические свойства фосфатов структурного семейства витлокита со структурой трикальцийфосфата $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, активированных РЗЭ, является актуальной.

Задачи работы включают синтез фосфатов разного состава, установление влияния условий синтеза на фотолюминесцентные свойства, определение симметрии кристаллической структуры и областей существования синтезированных фаз, выявление корреляций между составом, симметрией кристаллической структуры, фотолюминесцентными, нелинейно-оптическими и диэлектрическими свойствами.

Работа представляет собой комплексное систематическое исследование объектов исследования - фосфатов $\text{Ca}_8\text{MR}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; R = \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), фосфатов $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; смешанных фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$), $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1$).

Для проведения экспериментальных исследований автором использован комплекс методов: рентгенофазового анализа (РФА), генерации второй оптической гармоники (ГВГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), диэлектрической спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), лазерной дифракции, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, фотолюминесцентной спектроскопии, мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{151}Eu .

Диссертация состоит из введения и 7 разделов, включает введение (раздел 1), обзор литературы (раздел 2), экспериментальную часть и изложение основных результатов исследования (раздел 3), обсуждение результатов (раздел 4), основные результаты и выводы (раздел 5) список

цитируемой литературы, содержащий 134 наименований (раздел 6) и приложение (раздел 7). Диссертация изложена на 157 страницах, включает 96 рисунков и 31 таблицу, включая 10 таблиц приложения.

Во введении автором обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, выносимые на защиту научные положения, перечислены объекты и методы исследования, приведены сведения о публикациях по теме работы, ее апробации.

В обзоре литературы диссертант приводит основные сведения об особенностях структуры, диэлектрических, нелинейно-оптических и люминесцентных свойствах замещенных фосфатов со структурой витлокита $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, допированных катионами Eu^{3+} , перспективных для использования в качестве красного люминофора при возбуждении на ближнем ультрафиолете в светоизлучающих диодах (light-emitting diode, LED). Фосфаты $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с различным числом формульных единиц Z представляют интерес в качестве перспективной универсальной матрицы для реализации внутрицентровых переходов $d - f$ и $f - f$ РЗЭ-катионов для получения люминесцентных материалов и твердотельных источников света.

Описаны структуры, а также методы синтеза соединений с изо- и гетеровалентными замещениями Ca^{2+} в катионной и анионной частях.

Представлено распределение допированных катионов по пяти неэквивалентным кристаллографическим позициям в структуре. Рассмотрено влияние кристаллохимических факторов на проявляемые полифункциональные свойства - люминесцентные, нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические свойства.

Отмечено, что введение двухвалентных катионов заместителей Mg^{2+} и Zn^{2+} влияет на кристаллическую структуру и приводит к значительному изменению диэлектрических, нелинейно-оптических и фотолюминесцентных свойств. Отмечены проблемы определения пространственных групп для ряда фосфатов, отсутствие исследований катионных замещений, при которых

происходит переход из нецентросимметричной (нцс) пр.гр. в центросимметричную (цс) пр.гр., и областей существования таких систем.

Отмечена целесообразность изучения Sr-содержащих изоструктурных соединений в семействе витлокита, изучения влияния метода синтеза на их функциональные свойства.

Отмечено, что практически значимыми являются фосфаты, допированные катионами редкоземельных элементов (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}), проявляющие фотолюминесценцию в видимой области спектра.

На основе проведенного анализа диссертантом сформулирована цель работы, направленной на установление закономерностей влияния состава общей и локальной симметрии на фотолюминесцентные и диэлектрические свойства активированных РЗЭ составов трикальцийфосфата $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

На основании обзора литературы выбраны объекты исследования.

Сформулированные цель и задачи работы отвечают критериям новизны, важны для понимания механизмов улучшения фотолюминесцентных и других характеристик замещенных фосфатов со структурой витлокита и способствуют созданию новых функциональных материалов.

В разделе 3.2 экспериментальной части представлены описания методов синтеза объектов и методики проведения исследований. В разделе 3.3. представлены основные результаты работы - описание свойства полученных фосфатов, в разделе 4 – обсуждение полученных результатов.

В обсуждении результатов (раздел 4) приведены сравнительные характеристики свойств синтезированных фосфатов.

Отмечено, что фосфаты $\text{Ca}_8\text{MR}^{1-x}\text{R}^{2+x}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Ca^{2+} ; $R =$ катионы РЗЭ) характеризуются образованием непрерывной серии твёрдых растворов, из них две группы фаз с центром симметрии при $M = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} и без центра симметрии при $M = \text{Ca}^{2+}$. В фосфатах $\text{Ca}_{9-x}\text{M}^{2+x}\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ образуются три области составов (I при $0 < x < \sim 0.5$, II при $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$, III

при $\sim 0.8 < x < 1.0$), а в фосфатах $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{M}^{2+}\text{R}^{3+}_x(\text{PO}_4)_7$ - две области составов (I и III).

Установлено, что в исследованных сериях $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$, люминесцентные характеристики меняются нелинейно с изломом в области составов с $\sim 0.5 < x < \sim 0.8$.

Установлено, что повышение симметрии кристаллической структуры сопровождается увеличением интенсивности люминесценции и факторов асимметрии кислородного окружения РЗЭ для двухвалентных катионов в последовательности $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Zn}$. Такая же зависимость наблюдается также для цс твердых растворов $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). К росту интенсивности люминесценции приводит также увеличение степени искажения полиэдров РЗЭ.

Отмечено, что метод синтеза влияет на фотолюминесцентные свойства, и что при твердофазном синтезе во всех составах образуются частицы с более равномерным распределением частиц по размерам.

Установлено линейное изменение рентгенографических, люминесцентных, диэлектрических и нелинейно-оптических свойств в I и III областях, указывающее на формирование непрерывной серии твердых растворов. Показано, что твердые растворы из области I проявляют сегнетоэлектрические, а из области III - антисегнетоэлектрические свойства. В области II наблюдаются два фазовых перехода, соответствующие двум фазам в их структуре с сегнето- и антисегнетоэлектрическими свойствами.

В пятом разделе представлены основные результаты и выводы диссертационной работы. Отметим наиболее важные новые результаты.

Синтезированы новые тройные фосфаты $\text{Sr}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), $\text{Ca}_8\text{MSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$), $\text{Ca}_8\text{MTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$), $\text{Ca}_8\text{MGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), $0 \leq x \leq 1$.

Установлено влияние метода синтеза на фотолюминесцентные свойства Sr-содержащих фосфатов. Изучены нелинейно-оптические,

диэлектрические и фотолюминесцентные свойства Са-содержащих фосфатов. Определена симметрия кристаллической структуры синтезированных фаз. Установлена взаимосвязь между составом и свойствами фаз.

Впервые синтезированы серии фосфатов $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} ; $R = \text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+}). Доказано формирование областей твердых растворов с центро- и нецентросимметричной структурой и области структурного разупорядочения между ними. Установлено влияние катионных замещений на фазообразование и функциональные свойства фосфатов.

Впервые получены фосфаты $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1$) при гетеровалентном замещении Ca^{2+} на Eu^{3+} . Установлены области существования твердых растворов и изучены их фотолюминесцентные, нелинейно-оптические свойства.

Впервые установлены области существования твердых растворов и области со структурным разупорядочением в тройных фосфатах $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:0.01\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$). Методами рентгеновской дифракции, ДСК, ГВГ и люминесцентной спектроскопии доказано формирование трех областей в твердых растворах фосфатов.

Основные результаты работы опубликованы в 8-ми статьях в рецензируемых в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, WoS, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальностям 1.4.15 – Химия твердого тела и 1.4.1 – Неорганическая химия. Результаты работы также представлены в тезисах 11 докладов на международных и всероссийских конференций.

Оценивая работу в целом, следует заключить, что в диссертации Никифорова Ивана Валерьевича получены новые ценные в научном и прикладном отношении результаты, и по ним сделаны вполне обоснованные выводы. Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов диссертации обеспечена высоким научно- методическим уровнем проведенных исследований -

применением современных экспериментальных методов и использованием надежных методов анализа результатов.

По оформлению диссертации можно сделать ряд замечаний.

Наличие точек в названиях некоторых разделов.

Обозначения на части рисунков (рис. 2.15а, 2.30а, 2.35с, 3.9, 3.13а, 3.20б, 3.26а, 3.31, 3.46) в диссертации плохо различимы, так как представлены в мелком масштабе

В тексте диссертации имеются не полностью заполненные страницы (страницы 12-14, 22, 29, 46, 59, 62, 63, 79-81, 90, 114, 118, 129).

На рис. 2.21 отсутствуют цифры на температурной шкале x .

На рисунках в разделе 2 диссертации в названии осей x и y использованы как русские, так и английские надписи.

В разделе 3.1 отсутствуют данные о приборах, использованных для проведения диэлектрических измерений.

В подписи к рис.3.20 отсутствует описание рисунка б.

В подписи к рис. 3.29 указана ссылка на Pdf2 49-1081, а на рисунке указано 40-1081.

В тексте диссертации встречаются орфографические ошибки. Так, на страницах 106 и 121 повторяются 4 раза термин «сигнетоэлектрик» и 2 раза - «антисигнетоэлектрик».

Указанные замечания и отмеченные неточности не умаляют значимости диссертационного исследования и не снижают положительную оценку диссертации, в которой содержится решение задач, имеющих важное значение для создания эффективных люминофоров.

В целом, диссертационная работа Никифорова И.В. «Центро- и нецентросимметричные люминофоры на основе трикальцийфосфата», представленная на соискание ученой степени кандидата химических, является завершённой научно-квалификационной работой и выполнена на высоком научном уровне.

Обоснованность, достоверность и надежность полученных в диссертации результатов не вызывает сомнений и подтверждается использованием метрологически аттестованной измерительной аппаратуры, корреляцией экспериментальных и теоретических данных. Представленные результаты согласуются с экспериментальными данными, полученными ведущими зарубежными и российскими научными группами.

Полученные результаты имеют несомненную теоретическую и практическую значимость. Установлено влияние состава, локального окружения и симметрии кристаллической структуры на фотолюминесцентные, диэлектрические и нелинейно-оптические свойства фаз со структурой трикальцийфосфата. Синтезированные фосфаты обладают стабильными фотолюминесцентными свойствами и являются перспективными материалами для получения люминофоров. Так, квантовый выход для фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7 \cdot x\text{Eu}^{3+}$ (QY = 49.5% при $x = 0.75$ и 48.9% при $x = 1.0$) в 1.6 раза больше, чем у коммерческого красного люминофора $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (QY = 29.5%).

Автореферат написан хорошим научным языком и дает достаточно полное представление о проделанной работе и полученных результатах. В автореферате также отмечен личный вклад автора.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 1.4.1 – «Неорганическая химия» и 1.4.15 – «Химия твердого тела» (по химическим наукам), 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 Никифоров Иван Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1 – «Неорганическая химия» и 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории функциональных наноконпозитов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им.
Н.Н. Семенова Российской академии наук

Ек

Политова Екатерина Дмитриевна

28.11.2022

Контактные данные:

тел.: +7(909) 647-45-97, E-mail: politova@nifhi.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.04 – «Физическая химия» (химические науки)

Адрес места работы:

119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской
академии наук, лаборатории функциональных наноконпозитов

Тел.: +7(495) 939-72-03; E-mail: icp@chph.ras.ru.

Подпись Е.Д. Политовой удостоверяю

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН
кандидат физико-математических наук
Телефон: +7(495) 939-72-09
E-mail: mlarichev@chph.ras.ru

Ларичев Михаил Николаевич

28.11.2022

МН

