

## 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 специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» и 1.4.1 – «Неорганическая химия»

Значительный интерес к соединениям, относящимся к структурному типу витлокита  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , обусловлен тем, что в данной кристаллической структуре могут реализовываться различные изо- или гетеровалентные замещения как в катионной, так и в анионной подрешетках. Кроме того, соединения данного семейства проявляют очень важные для практического использования функциональные свойства, в частности, люминесцентные, нелинейно-оптические, анти- и сегнетоэлектрические. В последние 20-30 лет проводятся интенсивные исследования фосфатов и ванадатов со структурой трикальцийфосфата, особенно, соединений  $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8M^{2+}R(\text{PO}_4)_7$  ( $R = \text{PЗЭ}$ ,  $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ). Однако, многие вопросы, связанные с взаимосвязью состава, кристаллической структурой и проявляемыми свойствами этих соединений изучены недостаточно. В частности, не установлены области существования центро- и нецентросимметричных фаз и влияние симметрии на люминесцентные свойства. По этой причине комбинированное исследование соединений со структурой  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  является актуальной задачей.

Диссертационная работа Никифоров И. В. посвящена поиску новых центро- и нецентросимметричных фосфатов с люминесцентными свойствами. Целью работы являлось установление закономерностей влияния состава, общей и локальной симметрии на фотолюминесцентные и диэлектрические свойства фосфатов со структурой  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  активированных РЗЭ.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (134 источника) и приложения.

Диссертация изложена на 157 страницах, содержит 96 рисунков и 31 таблицу (из них 10 таблиц приложения).

В обзоре литературы приводятся необходимые данные по строению и свойствам фосфатов со структурой  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . В частности, рассмотрено строение, диэлектрические, нелинейно-оптические и люминесцентные свойства соединений  $\text{Ca}_{10}A(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ca}_{9.5}M(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ca}_9R(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_8MR(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ). Приведены данные по синтезу фосфатов со структурой трикальций-фосфата. Завершается литературный обзор постановкой задач исследования и формулировкой критериев выбора объектов исследования.

В экспериментальной части приведены необходимые данные по методам синтеза соединений, и исходным реактивам. В главе подробно описаны методы исследования соединений. Использованный набор методов диагностики позволил получить надежные экспериментальные результаты. Третья глава работы посвящена обсуждению полученных экспериментальных результатов.

Основные результаты диссертационной работы И.В. Никифорова:

1. Впервые синтезированы и изучены свойства (люминесцентные, нелинейно-оптические, диэлектрические) новых двойных и тройных фосфатов  $\text{Sr}_8M\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ),  $\text{Ca}_8MR_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ca}_8M\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $R = \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ),  $\text{Ca}_8M\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ),  $\text{Ca}_{9-x}M_xR(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$   $0 \leq x \leq 1$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $R = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ).

2. В работе впервые установлена взаимосвязь между методом синтеза, составом и фотолюминесцентными свойствами фосфатов  $\text{Sr}_8M\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ). Выявлена взаимосвязь между катионным составом и симметрией кристаллической структуры и их взаимное влияние на фотолюминесцентные свойства  $\text{Ca}_8MR_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Ca}_8M\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $R = \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ).



3. Установлены границы существования центро- и нецентросимметричных фаз структурного разупорядочения в фосфатах  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $R = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ),  $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ .

4. Получен новый люминофор  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  с высоким квантовым выходом.

Представленная работа имеет практическое значение, ее результаты вносят вклад в создание и усовершенствование научных основ направленного синтеза новых люминофоров с сегнето- и антисегнетоэлектрическими свойствами. Полученные в работе фосфаты обладают стабильными фотолюминесцентными свойствами и являются перспективными материалами. Фосфат  $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$  имеет квантовый выход ( $\text{QY} = 49.5\%$  ( $x = 0.75$ ) и  $48.9\%$ ,  $x = 1.0$ )) в 1.6 раза больше, чем у коммерческого красного люминофора  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{QY} = 29.5\%$ ). Полученные экспериментальные данные могут служить основой для направленного синтеза материалов с заданными полифункциональными свойствами.

Проведенный анализ диссертационного исследования И.В. Никифорова показывает, что оно является важным вкладом в развитие химии твердого тела. Результаты работы прошли апробацию на 11 международных и всероссийских научных конференциях, опубликованы в 8 статьях в рецензируемых изданиях. Диссертация выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение ряда задач, имеющих значение для химии твердого тела. Новизна, обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и выводов не вызывает сомнений. Тем не менее, после прочтения диссертации возникает ряд вопросов и замечаний.

1. При анализе характера изменения интенсивности фотолюминесценции исследуемых соединений в качестве количественной меры степени искажения кристаллического окружения катионов-активаторов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) используется отношение интенсивностей определенных электронных переходов в спектрах фотолюминесценции. Почему не используется независимый

"структурный" параметр, характеризующий подобные искажения, например, определенная комбинация длин связей в полиэдрах  $(RO)_n$  - индекс искажения координационного полиэдра (*distortion index*)? На мой взгляд, было бы полезно сравнить характер изменения и степень корреляции этих независимых параметров при варьировании состава разных семейств твердых растворов.

2. К сожалению, некоторые утверждения, приводимые в тексте диссертации, остаются без должного обоснования и комментариев. Например:

- (стр. 81) при интерпретации результатов исследования фотолюминесценции для  $Ca_8MTb(PO_4)_7$  ( $M = Mg, Ca, Zn$ ) было сделано утверждение "...  $Zn^{2+}$  имеет наибольшую электроотрицательность по сравнению с остальными катионами ( $Ca, Mg$ ), что, возможно, приводит к увеличению интегральной интенсивности  $Zn$ -содержащих веществ..". На мой взгляд, совершенно неочевидна взаимосвязь электроотрицательности катионов  $M^{2+}$  и интегральной интенсивности фотолюминесценции, поэтому данное утверждение требует дополнительных пояснений;

- (стр. 83) при исследовании фотолюминесценции  $Ca_8ZnTb_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$  было установлено, что увеличение содержания  $Eu^{3+}$  вызывает повышение интегральной интенсивности перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  и одновременное уменьшение интенсивности перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ . Однако, комментарий этого нетривиального результата ограничивается лишь единственной фразой "Все это объясняется переносом энергии от  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$ ";

- (стр. 99) при изучении системы  $Ca_8ZnGd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$  установлено, что с ростом  $Dy^{3+}$  монотонно возрастает интегральная интенсивность фотолюминесценции вплоть до  $x = 1$ , т.е. нет концентрационного тушения. В то время как для  $Ca_9Gd_{1-x}Dy_x(PO_4)_7$  (литературные данные, см. стр. 49) эффект тушения наступает уже при концентрациях  $x = 0.12$ . Учитывая, что данный эффект имеет важное функциональное значение для данного класса люминофоров, полученные результаты заслуживают отдельного обсуждения.

3. При исследовании серии замещенных фосфатов  $Ca_{9-x}M_xR(PO_4)_7$  ( $M = Mg, Zn; R = Eu, Dy, La$ ) была установлена промежуточная область составов, в



которой, по мнению диссертанта, образуются "фазы со структурным разупорядочением", содержащие нанодомены с сегнетоэлектрическим ( $nc$ ,  $R3c$ ) и антисегнетоэлектрическим ( $yc$ ,  $R\bar{3}c$ ) упорядочением. При этом диссертант проводит аналогию с перовскитоподобными системами ([133, 134]), в которых выше точки Кюри сосуществуют параэлектрические области и микродомены с ненулевой спонтанной поляризацией. Однако, подобное поведение характерно для систем с так называемыми "затянутыми" фазовыми переходами типа порядок - беспорядок (чаще первого рода), что имеет весьма отдаленное отношение к предлагаемому диссертантом *структурному разупорядочению*, при котором *сосуществуют* области с разным типом дипольного упорядочения (!). Но тогда возникает вопрос о происхождении междоменных стенок подобной неоднородной структуры. Каковы термодинамические и симметричные предпосылки ее образования?

4. Для изучения локальной структуры катионов-активаторов  $\text{Eu}^{3+}$  в серии замещенных фосфатов  $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 1/6, 2/6, 6/6$ ) использовалась мессбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{151}\text{Eu}$ . Однако в тексте диссертации полностью отсутствуют параметры экспериментальных спектров, а также не проводится их анализ в сравнении, например, с кристаллографическими данными или с люминесцентными свойствами исследуемых соединений. В частности, непонятно почему в МС компоненты, которые относятся к ионам  $\text{Eu}^{3+}$  в позициях М1 и М3, визуально заметно отличаются друг от друга по значениям их изомерных сдвигов, в то время как в спектрах фотолюминесценции ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ) именно этим позициям отвечают очень близкие значения длин волн? В этой связи было бы полезно провести МС измерения других систем, например,  $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ), для которой замещение  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$  "выравнивает" позиции М1 и М2.

5. В работе встречаются неоднозначные формулировки, грамматические ошибки и опечатки.

- (стр. 12) "... диаграмма связи пр.гр. в семействе витлокита ....". По-видимому, речь идет о диаграмме, демонстрирующей взаимосвязь пр.гр.....

- (стр. 26) "*не значительно*" незначительно
- (стр. 37) "*Поскольку при охлаждении наблюдается гистерезис, то наблюдаемый фазовый переход является обратимым*" Наличие гистерезиса не является прямым указанием на возможность обратимости фазового перехода.
- (стр. 48) "*... полиэдры имеют большее искажение ...*". Что является показателем степени искажения полиэдров (они искажены для всех составов).
- (стр. 49) "... катион  $Dy^{3+}$  также может служить для определения степени искажения координационного окружения...". Видимо, речь идет не о самом катионе  $Dy^{3+}$ , а характеристиках соответствующих спектров фотолюминесценции.
- (стр. 52) "...дополнительным методом, подтверждающим строение фосфатов в структурном типе витлокина, является мессбауэровская спектроскопия..." Увы, для мессбауэровской спектроскопии это невыполнимая задача.
- (стр. 72) "*Глава 3.3.2 Рентгенографические данные*" Результаты измерений ГВГ не относятся к рентгенографическим данным.
- (стр. 72) При сравнительном исследовании фаз  $Ca_8MgSm_{1-x}(PO_4)_7:xEu^{3+}$  и  $Ca_9Sm_{1-x}(PO_4)_7:xEu^{3+}$  дана формулировка "*... замещение магния на кальций сопровождается изменением ... симметрии из  $uc$  на  $nc$* ". Поскольку кальция намного больше, точнее сказать "замещение кальция на магний сопровождается ...."
- (стр. 79) "*Изменение параметров элементарной ячейки наблюдается только при соблюдении правила Вегарда и указывает на образование непрерывной серии твердых растворов...*". Существует множество примеров образования твердых растворов при существенных отклонениях (отрицательных и положительных) от закона Вегарда.
- (стр. 106). "*сигнетоэлектричество*" (4 раза) сегнетоэлектричество.
- (стр. 107) "... *даже есть  $Eu^{3+}$  ...* " даже если  $Eu^{3+}$ .

Вместе с тем указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Содержание автореферата и публикаций полностью



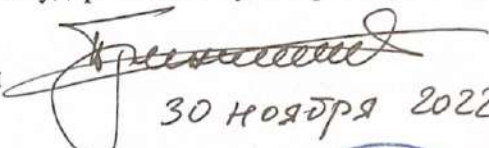
отражают содержание работы. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальностей 1.4.15 – «химия твердого тела» и 1.4.1 – «неорганическая химия» (по химическим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

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский государственный университет имени  
М.В. Ломоносова»

ПРЕСНЯКОВ Игорь Александрович

  
30 ноября 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-32-17, e-mail: ipresniakov1969@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 10

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра радиохимии

Тел.: +7 (495) 939-32-17, e-mail: ipresniakov1969@mail.ru



Подпись сотрудника химического факультета МГУ И.А. Преснякова удостоверяю: