

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Диссертационная работа Д.В. Дейнеко, направленная на разработку фундаментальных основ управления свойствами люминофоров на основе структурного типа низкотемпературной модификации трикальцийфосфата β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -ТСР), имеет непосредственное отношение к приоритетным наукоемким технологиям. Наличие нескольких катионных позиций в структуре, благоприятное сочетание оптических, химических и механических характеристик делает люминофоры на основе β -ТСР одними из наиболее изучаемых и привлекательных для использования в технологиях светодиодного освещения. В то же время, существует ряд пробелов, касающихся выявления оптимальных составов и условий синтеза, взаимосвязи люминесцентных характеристик и распределения элементов по позициям, влияния локального окружения. В диссертационной работе предложен и реализован комплексный подход, направленный на решение указанных проблем и создание эффективных люминофоров с управляемыми свойствами для использования в качестве компонентов LED источников. Соответственно, актуальность представленной к защите работы у оппонента сомнений не вызывает. Достижение поставленной цели обеспечивается использованием целого ряда современных физико-химических методов, взаимно подтверждающих и дополняющих друг друга.

Первая глава работы посвящена, главным образом, обоснованию целей и задач исследования. В начале второй главы изложены современные представления о кристаллохимии природных и синтетических соединений супергруппы церита. Как логическое продолжение, затем обсуждается структура β -ТСР, методы синтеза его, фазовые переходы, люминесцентные и

термолюминесцентные свойства. Кратко изложены современные представления о спектроскопии и релаксационных процессах лантаноидов. Систематизированы известные люминофоры со структурой β -ТСП и, на этой основе, предложена стратегия синтеза новых фаз. В третьей главе охарактеризованы используемые в работе материалы и методы исследования.

В Главе четвертой, являющейся самой объемной и насыщенной, представлены экспериментальные результаты по синтезу и исследованию свойств фаз, полученных при изовалентных замещениях: (1) в структурном типе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ согласно схеме $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$, $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$, и (2) в структурном типе двойных фосфатов $\text{Ca}_9\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ согласно схеме $4\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{R}^{3+} + \text{M}^{2+} + \square$, где \square – вакансия, $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$, R^{3+} – редкоземельные элементы. С применением комплекса методов установлено распределение катионов по позициям в структуре, а также особенности катионного и анионного разупорядочения в структурах. По характеру изменения параметров элементарной ячейки, определённых методом Ле Бейля, диэлектрической проницаемости, отсутствию/наличию генерации второй гармоники (ГВГ) для различных серий определены концентрационные границы фазовых переходов. Установлена взаимосвязь между температурой фазовых переходов и размером синтезированных кристаллитов. Для каждой серии детально проанализированы спектры фотолюминесценции (ФЛ), возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ), кинетика затухания в зависимости от концентрации замещающих элементов. Наибольшее внимание уделено люминофорам, содержащим ионы Eu^{3+} . Установлено, что для люминофора $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ при $x = 0.9$ квантовый выход красного свечения с координатами (0.650;0.339) превышает 63%.

Пятая глава посвящена гетеровалентным замещениям в структурном типе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а именно сериям $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{MgEu}_x(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{10.5-1.5x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_7$. Проанализировано изменение заселенности позиций с ростом концентрации европия, исследованы Мессбауэровские спектры на

ядрах ^{151}Eu . Детально проанализировано расщепление энергетического положения перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Для указанных серий изучены ФЛ свойства и их зависимость от состава, выявлены фазовые переходы. Для различных частот в диапазоне от 1 кГц до 1 МГц изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Шестая глава посвящена фосфатам с гетеровалентными замещениями. В этой главе приведены результаты комплексного исследования структуры и свойств более 12 различных серий, в том числе фаз, солегирированных двумя и тремя редкоземельными элементами. Расшифрованы/уточнены структуры этих фаз, большинство из которых охарактеризовано также с использованием других современных методов. Детально исследованы люминесцентные свойства. Для люминофоров, солегирированных Cd и Dy, установлено, что ввиду суперпозиции полос свечения в желтой и синей областях спектра, наблюдается результирующее белое свечение с цветовой чистотой $\sim 65\%$. Также установлено, что наибольшую интенсивность ФЛ демонстрируют образцы, содержащие Zn, в частности, $\text{Ca}_8\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$. Показана возможность варьирования цветовых координат в пределах одной матрицы. Так, в $\text{Ca}_8\text{ZnTb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ изменение концентрации легирующих ионов приводит к смещению цветовых координат из зеленой в желтую, и затем в красную область.

В 7-й главе представлены результаты исследования серий с анионными замещениями фосфат-аниона на сульфат-анион $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ и на ортогерманат-анион $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{GeO}_4]^{4-}$, сопряженными с компенсацией заряда в катионной части за счет изменения заселенности позиции M4. Проведен детальный структурный анализ с применением комплекса методов (ИК-спектроскопия, ГВГ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и др.), рассчитаны индексы дисторсии полиэдров. Установлено, что при синтезе сульфат-фосфатов область гомогенности твердых растворов увеличивается при уменьшении размеров катионных полиэдров за счет

введения в структуру Mg^{2+} и Zn^{2+} . Для германато-фосфатов установлено увеличение интенсивности ФЛ, при этом концентрационного тушения люминесценции не наблюдается вплоть до предельных составов.

В завершающей 8-й главе обсуждаются выявленные обобщающие закономерности.

Приложение (75 страниц) содержит таблицы со структурными данными, рентгенограммы образцов и другие вспомогательные материалы.

Таким образом, существенным достижением Д.В. Дейнеко является системный подход к изучению свойств фосфатов со структурой β -ТСР, который не ограничивался традиционными методами изучения люминесцентных свойств. Исследование сочеталось с детальным анализом структуры, изучением диэлектрических характеристик, ГВГ и иных свойств. Предложены и реализованы новые схемы изо- и гетеровалентных катионных и анионных замещений. Как результат, синтезировано 36 серий твердых растворов, включающих 320 новых фосфатов со структурой β -ТСР. Для новых фаз установлены тонкие особенности структуры, включающие распределение катионов по пяти неэквивалентным кристаллохимическим позициям, конфигурационные изменения анионной части. Изучены физико-химические свойства, выявлены фазовые переходы, определены диэлектрические характеристики, области существования сегнето- и антисегнетоэлектрических фаз. Установлены взаимосвязи между структурными особенностями и люминесцентными свойствами, что позволяет направлено изменять такие важнейшие характеристики излучения, как координаты цветности и квантовый выход. Сделан ряд универсальных выводов, которые могут быть использованы при создании люминофоров.

Представленные в диссертации результаты во многом уникальны, выполнены на уровне мировых стандартов, о чем свидетельствует, в частности, высокий уровень публикаций соискателя. В ходе работы были использованы передовые методы изучения вещества – рентгенофазовый анализ, спектроскопия диффузного отражения, оптическая спектроскопия,

сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, электронный парамагнитный резонанс и ряд иных методов. При этом нужно отметить междисциплинарный характер и широкую географию сотрудничества соискателя с национальными и зарубежными научными центрами – академические институты Москвы, Екатеринбург, Апатитов, университеты Тарту (Эстония) и Антверпена (Бельгия).

Вместе с тем есть отдельные замечания и пожелания по представленной к защите докторской диссертации.

1) Первое замечание является скорее пожеланием. Хорошо известно, что для применений в светодиодах белого света одними из самых распространённых и используемых являются желтые люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами Ce^{3+} ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$). Люминофоры $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ возбуждаются свечением чипов на основе двойных InGaN/GaN гетероструктур в ближнем УФ диапазоне и излучают в широкой полосе видимого диапазона с максимум около 550 нм. При введении соактиваторов возможно смещение максимума полосы излучения в диапазоне от 525 до 585 нм. Ионы Ce^{3+} обладают интенсивной и широкой полосой поглощения в области УФ и для него разрешены $4f-5d$ переходы по спине и четности, что позволяет расширить диапазон возбуждения Eu^{3+} ионов через ионы Ce^{3+} (люминофоры, содержащие ионы Eu^{3+} широко обсуждаются в работе). На стр. 24 диссертации автор отмечает, что межконфигурационные переходы ионов РЗЭ не включены в область исследований, тем самым исключая церий из рассмотрения в данной работе. В то же время, например, кривые ДСК для церий-содержащих люминофоров в работе представлены (стр. 168). Вследствие того, что именно церий-содержащий люминофор является в настоящее время одним из наиболее эффективных, ионы церия являются хорошими сенсбилизаторами, не вполне понятно его исключение из списка рассматриваемых РЗЭ. Возможно, такое исследование имеет смысл реализовать в дальнейшем.

2) Методика ключевых экспериментов по измерению диэлектрических свойств освещена несколько фрагментарно. В разделе 3.3.5.6 Диэлектрическая спектроскопия Главы 3 (стр. 108), не указан используемый метод. Можно предположить, что это мостовая схема Шеринга, но явное указание на это в работе отсутствует. Соответственно, возникают вопросы и по точности (погрешности) метода.

3) В разделе 6.3.11 Люминесцентные свойства $\text{Ca}_9[\text{CdTmSm}](\text{PO}_4)_7$ Главы 6 сообщается о переносе энергии с Tm^{3+} на Sm^{3+} . При этом автор не приводит спектров ВФЛ, как правило, являющихся наиболее убедительным доказательством процессов переноса энергии. Рис. 266 (стр. 284) с интегральной интенсивностью эмиссии ионов Tm^{3+} и Sm^{3+} для иллюстрации переноса энергии представляется не вполне удачным. Стандартное представление спектров ФЛ при различной концентрации Tm^{3+} и Sm^{3+} в данном случае могло быть более наглядным.

В целом диссертация и автореферат хорошо оформлены, прекрасные иллюстрации поясняют суть изложенного материала. При этом автору не удалось избежать отдельных терминологических неувязок, не совсем точных формулировок и стилистических погрешностей, к чести диссертанта их очень немного. Из подобных недочетов можно привести следующие: (1) длины волн возбуждения ФЛ, указанные на рис. 106 и в подрисуночной подписи не совпадают (стр. 140); (2) допущена неточность в названии Таблицы 55 (стр. 277); (3) “Область существования твердого раствора была установлена при $x = 0.8$ ” (стр. 302), по-видимому, речь идет о *границе* области существования твердого раствора; (4) стр. 122, “малые величины сигнала ГВГ (< 0.1) были обнаружены во всех веществах серии ..., что указывает на их centrosymmetric строение”. Строго говоря, на centrosymmetricность может указывать *отсутствие* сигнала ГВГ. “Уровень шума” автор поясняет лишь ниже по тексту на стр. 128 и далее, например, на стр. 159, уже использует более удачную формулировку: “отсутствие сигнала в пределах инструментальной погрешности указывает на centrosymmetric

строение”; (4) “химический состав был подтвержден методом электронной микроскопии” (стр. 304). Едва ли микроскопия позволяет подтвердить состав, хотя интуитивно ясно, что речь идет о сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Совокупность результатов, полученных в диссертационной работе Д.В. Дейнеко, следует классифицировать как крупное научное достижение. 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.

У меня нет сомнений в том, что соискатель Дейнеко Дина Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН,

Старший преподаватель кафедры химии твердого тела

факультета естественных наук,

Новосибирского национального исследовательского государственного университета

БЕККЕР Татьяна Борисовна

Подпись *Беккер ТБ* заверяю
Специалист Управления кадров ИГУ
Андреева Ю.Ю.
« 08 » 04 2024

Беккер

7



08.04.2024 г.

Контактные данные:

тел.: 7(913)9288829, e-mail: t.b.bekker@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

25.00.05 – минералогия, кристаллография

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1,

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, кафедра
химии твердого тела

Тел.: +7 913 928 8829; e-mail: t.b.bekker@gmail.com