

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Дейнеко Дины Валерьевны на тему

«Люминофоры на основе трикальцийфосфата»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Работа соискателя посвящена созданию фундаментальных основ направленного синтеза эффективных люминофоров со структурным типом низкотемпературной модификации трикальцийфосфата β -Ca₃(PO₄)₂ (β – ТСП) путем гомо- и гетеровалентного замещения в различные кристаллографические позиции исходной структуры. **Актуальность** избранной темы не вызывает сомнений. Действительно, соединения, относящиеся к структурному типу β – ТСП проявляют ценные функциональные свойства и находят разнообразное применение. Соединения со структурой β – ТСП, включающие в свой состав ионы лантанидов, могут проявлять свойства люминофоров. Благодаря химической и термической стабильности, долговечности и изотропности оптических свойств, а также существенной изоморфной емкости, вещества со структурой β -ТСП рассматриваются как перспективные для решения различных задач фотоники, а именно, создания светодиодов, лазерных материалов и др. Несмотря на большое число публикаций, описывающих получение новых люминесцентных материалов на основе β -ТСП, в литературе мало внимания уделяется выявлению взаимосвязи между особенностями кристаллического строения рассматриваемых соединений и проявляемыми люминесцентными свойствами.

Для достижения поставленной цели в работе решались задачи отработки методов синтеза представителей семейства β -ТСП с различными вариантами гомо- и гетеровалентного замещения, установления особенностей их кристаллического строения и выявления закономерностей распределения замещающих катионов по кристаллографическим позициям. Далее проводилось ком-

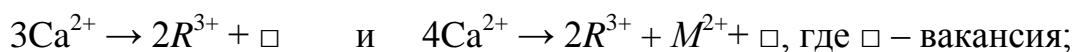
плексное исследование свойств полученных соединений, что включало определение температуры перехода в сегнетоэлектрическое или антисегнетоэлектрическое состояние, изучение люминесцентных свойств. На основании полученных результатов устанавливались взаимосвязи между составом, строением, морфологией производных β -ТСР и наблюдаемыми физико-химическими свойствами. Далее на основании выявленных закономерностей вырабатывались методы управления фотолюминесцентными свойствами производных β -ТСР.

Диссертационная работа Дейнеко изложена на 444 страницах с учетом приложений. Работа содержит 311 рисунков, 66 таблиц и 418 литературных ссылок. Диссертационная работа включает в себя следующие разделы: введение, обзор литературы, описание материалов и методов исследования, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы и приложение на 76 страницах.

В соответствии с поставленными задачами в обзоре литературы (глава 2) рассмотрена кристаллохимия соединений со структурой β -ТСР, в которых катионы металлов могут занимать до пяти кристаллографически независимых позиций. Далее автор достаточно подробно описывает известные методы синтеза таких соединений и последовательно обсуждает возможные варианты изо- и гетеровалентного замещения в катионные и анионные позиции структуры β -трикльцийфосфата. Рассмотрено также явление полиморфизма, характерное для данного структурного типа и экспериментальные методы определения температуры фазового перехода. В заключительной части обзора литературы обсуждаются люминесцентные свойства фосфатов, обусловленные наличием катионов лантанидов, внедренных в структуру β -ТСР. По мнению рецензента этот раздел излагается излишне подробно.

В Главе 3 представлены материалы и методы проведения экспериментов, а также методы изучения свойств полученных соединений. В качестве объектов исследований выбраны новые твердые растворы фосфатов со струк-

турой β -ТСР: 1) серии с изовалентным замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$; 2) серии с гетеровалентным замещением



3) серии со-допированных фосфатов с замещением



4) серии анионных замещений $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{TO}_4^{n-}$, со связанной компенсацией заряда в катионной подрешетке.

Для решения задач, поставленных в работе, автор применяет целый комплекс современных физических методов, среди которых одним из основных является метод рентгеновской дифракции (рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ по порошковым и монокристалльным данным, определение размера кристаллитов по методу Шерера). В ряде случаев для уточнения кристаллических структур использовались синхротронные источники, применялась также и электронная дифракция. Для определения химического состава использовался метод рентгеноспектрального микроанализа, а также метод оптической спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Анализ фазовых переходов проводился методами генерации второй гармоники, дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрической спектроскопии. В ряде случаев применялась ИК-спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия на ядрах ^{151}Eu , ЭПР. Фотолюминесцентные спектры и характеристики получали с использованием установок Agilent Cary Eclipse, Edinburgh Instruments FS5, Bruker IFS 125 HR, Lot-Oriel MS-257 с CCD детектором Marconi.

В ходе работы было впервые синтезировано 36 серий твердых растворов (включая 320 новых представителей фосфатов) со структурой β -ТСР. Для полученных веществ установлен химический состав и изучены особенности строения (для более чем 40 соединений кристаллическое строение определено методами РСА), также изучены их физико-химические свойства. Также впервые определены области существования сегнето- и антисегнетоэлектрических

фаз при изоморфных замещениях в структуре β -ТСР; определено влияние строения на формирование люминесцентных свойств и на механизмы передачи возбуждений в синтезированных фосфатах; установлено влияние химического состава, дефектности, искажения кристаллических структур, изменений в координационном окружении, морфологии и размера частиц на люминесцентные и диэлектрические свойства полученных твердых растворов; установлены границы насыщения структур активаторами и со-активаторами фотолюминесценции, области максимальной интенсивности и концентрационного тушения. Благодаря методологически обоснованному комплексному использованию вышеперечисленного арсенала экспериментальных методов синтеза и исследования свойств полученных соединений, автору удалось решить поставленные задачи, причем, **достоверность и новизна** полученных результатов не вызывают сомнений.

На основании полученных результатов автор выявил структурные признаки, влияющие на люминесцентные свойства, и предложил ряд методологических подходов, позволяющих улучшить люминесцентные свойства люминофоров со структурой β -ТСР.

Полученные экспериментальные результаты автор последовательно излагает в 4-7 главах диссертации, переходя от более простых к более сложным вариантам замещения. В главе 8 приведено обсуждение полученных результатов с обобщением выявленных закономерностей. Выводы, сделанные автором, достоверны и обоснованы. Работа, выполненная Дейнеко Д. В., вносит существенный вклад в развитие фундаментальных и прикладных аспектов химии твердого тела: в люминофорах на основе β - трикальцийфосфата определена взаимосвязь люминесцентных свойств с кристаллохимическими особенностями структуры, что позволило разработать основы управления люминесцентными свойствами в этих соединениях.

Результаты работы апробированы автором на многочисленных всероссийских и международных конференциях и достаточно полно представлены в

37 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, в том числе 24 статьи в научных изданиях первого квартиля, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

Диссертационная работа хорошо оформлена, содержит большое число иллюстраций, хотя автору и не удалось полностью избежать опечаток.

По содержанию диссертационной работы и автореферата имеются следующие **замечания**:

1) В обзоре литературы (глава 2) автор достаточно подробно описывает основы явления люминесценции, которые можно найти в доступной учебной литературе. Очевидно, этот раздел можно было бы сократить без ущерба содержанию диссертации. В целях разумного сокращения объема диссертации автор мог не приводить в приложении координаты атомов для 40 структур, депонированных в кристаллографическую базу данных ICSD. Достаточно было бы указать присвоенные им номера.

2) Для выявления закономерностей в распределении замещающих катионов по независимым позициям M1-M5 автор рассматривает изменение межатомных расстояний M-O с участием центрального атома, изменение объема координационных полиэдров и их искажение. При этом автору приходится зачастую делать выводы на основе качественных или полуколичественных рассуждений. Очевидно, что данные разделы можно было бы усилить количественными расчетами, используя доступные в настоящее время программы. Например, было бы полезно применить программу "Shape" для описания геометрии полиэдров M1, M2, M3, M4, пакет программ TOPOS для анализа вклада тех или иных контактов в формирование кислородного полиэдра, а также степень искажения полиэдра. Для подтверждения правильного выбора координационных чисел можно также провести расчет на основе метода валентных усилий.

3) При описании структур и различных вариантов замещения автор широко применяет термин [структурно независимая кристаллографическая] «позиция» в контексте рассмотрения координации атомов, занимающих эту позицию. Например, на стр. 27 диссертации читаем: ... «позиции М1–М3 имеют КЧ равное 8»..., ... «окружением данной позиции [М4] считают лишь лежащие в плоскости позиции три атома кислорода...» Вызывает сомнение правомерность использования такой терминологии.

4) На стр. 40 автореферата автор пишет, что выводы, сделанные в работе, могут быть применены не только для создания люминофоров на основе исходных матриц со структурной β -ТСР, но и других классов неорганических люминофоров. Хотелось бы услышать аргументы автора, подтверждающие такое заключение.

5) Встречаются неточности в подписях к рисункам. Так, например, в подписи к рис. 1 сказано, что представлена проекция вдоль оси с, тогда как представлена проекция вдоль направления (1, 1, 0). На некоторых рисунках приведены цифры, указывающие межатомные расстояния в ангстремах. Однако, в подписи об этом не сказано.

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

Профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Морозов Игорь Викторович

подпись

8 апреля 2024 г

Контактные данные:.,

тел.: 7(903)1736653, e-mail: miv448@mail.ru, morozov@inorg.chem.msu.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова». Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

Тел.: [+7 \(495\) 939-35-71](tel:+7(495)939-35-71); e-mail: dekanat@chem.msu.ru

Подпись сотрудника Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», И.В. Морозова удостоверяю: