

ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации Дейнеко Дины Валерьевны
на тему «ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.15. Химия твердого тела**

Диссертация Д.В. Дейнеко выполнена в области химии твердого тела, затрагивает также вопросы физическо-химического материаловедения и оптики, посвящена разработке фундаментальных основ управления люминесцентными свойствами соединений со структурой β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -ТСП), активированных редкоземельными элементами (РЗЭ). Оптимизация световых характеристик таких люминофоров является актуальной фундаментальной задачей большой практической значимости в связи с перспективой их использования в светодиодной промышленности, в системах визуализации в различных областях спектра, в том числе, в биовизуализации. В настоящее время прогресс в разработке технологий светодиодного освещения существенно сдерживается отсутствием доступных люминофоров, как с узкими полосами излучения определенного спектрального диапазона, так и слабым возбуждением фотолюминесценции трехзарядных катионов РЗЭ в pc-LED технологиях, и, обладающих требуемым качеством производимого излучения.

В ходе выполнения диссертационного исследования автором получен обширный экспериментальный материал по синтезу, химическому составу, строению, оптическим и диэлектрическим свойствам фосфатов со структурой β -ТСП. Впервые синтезированы 36 серий твердых растворов (включая 320 новых представителей фосфатов) со структурой β -ТСП, установлен их химический состав, исследованы особенности влияния химического состава, строения, изменений в координационном окружении РЗЭ, морфологии и размера частиц на формирование люминесцентных свойств, механизмы передачи возбуждений, диэлектрические свойства твердых растворов. Установлены границы насыщения структур активаторами и соактиваторами фотолюминесценции, области максимальной интенсивности и концентрационного тушения. Определенные в диссертации кристаллические структуры твердых растворов депонированы в международные кристаллографические базы данных JCPDS (ICDD) и ICSD (CCDC).

Существенно отметить то, что на основе полученных научных результатов автором предложен новый кристаллохимический подход к повышению эффективности люминофоров

со структурой β -ТСР, заключающийся в создании композиционно-упорядоченных кристаллических структур, в которых снижение числа позиций, доступных для заселения активатором, ведет к существенному ускорению процесса создания ансамбля возбужденных люминесцентных центров и к эффективной передаче электронных возбуждений. Результативность такого подхода подтверждена успешным использованием синтезированных веществ в качестве компонентов LED источников освещения с улучшенными люминесцентными характеристиками. Существенно отметить то, что этот подход, а также методики синтеза соединений, могут быть распространены и на другие классы неорганических люминесцентных материалов. Полученные автором многочисленные экспериментальные данные могут быть также использованы в качестве справочного материала при прогнозировании состава и строения веществ биомедицинского назначения, включая костные имплантаты, а также для решения задач биовизуализации и создания основ технологии LED устройств.

Достоверность научных результатов и выводов диссертационного исследования сомнений не вызывает, она убедительно показана с использованием целого комплекса современных методов синтеза и анализа состава, исследования строения и физических свойств полученных фосфатов. Для обработки экспериментальных данных автором использовалось современное программное обеспечение. Научные результаты, полученные в диссертации, являются значительным вкладом в создание и развитие технологий люминесцентных материалов.

В то же время, при прочтении текста автореферата возникли следующие замечания:

1. В выводе 4 сказано, что «в центросимметричных фосфатах $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ искажение локального окружения центров люминесценции сильнее по сравнению с двойными фосфатами $\text{Ca}_9\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ». При этом установлено, что «одновременное замещение катионов Ca^{2+} на M^{2+} и на R^{3+} ведет к изменению симметрии кристаллической решетки и сопровождается заменой сегнетоэлектрических свойств фосфатов этой группы на антисегнетоэлектрические». Как это понимать? Если структура центросимметрична, то сегнетоэлектрические свойства, по определению, отсутствуют. Во избежание такой путаницы следовало бы указать, что обнаружен фазовый переход антисегнетоэлектрик–сегнетоэлектрик и указать пространственную группу симметрии элементарной ячейки до и после фазового перехода. То же самое, касается и вывода 6. «центросимметричная структура фосфатов с антисегнетоэлектрическими свойствами».

2. В диссертации, к сожалению, практически не затронуты вопросы формирования электронной зонной структуры в исследованных люминесцентных материалах. Объяснение особенностей люминесценции с позиций электронной зонной структуры соединений существенно бы усилило работу. Кроме того, на странице 25 автореферата не совсем понятно, как производились расчёты ширины запрещённой зоны, используя данные по экситоновой полосе в спектрах возбуждения фотолюминесценции твердых растворов $\text{Ca}_8\text{ZnR}^{3+}(\text{PO}_4)_7$. Какую модель расчёта использовали в данном случае?

3. В тексте автореферата практически не освещены результаты по кинетике люминесценции $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{R}^{3+}(\text{PO}_4)_7$, по-видимому, из-за ограничений на количество страниц для представления результатов диссертационного исследования? Проводились ли такие исследования? Если да, то есть ли корреляция между размерами частиц и кристаллитов в $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$, представленных в таблице 3, и временем жизни уровня $^5\text{D}_0$?

Сделанные замечания ни в коей мере не ставят под сомнение выводы диссертационной работы и не снижают ценности полученных научных результатов, не снижают высокую оценку работы, как серьезного научного исследования. Общее впечатление о диссертационном исследовании Д.В. Дейнеко очень и очень хорошее. Замечания могут рассматриваться как пожелания, которые необходимо иметь ввиду при проведении дальнейших исследований. Поставленные автором цели диссертационной работы достигнуты.

Автореферат изложен строгим научным языком, хорошо оформлен и имеет достаточное количество грамотно представленного иллюстративного материала, с достаточной полнотой отражает результаты диссертационного исследования.

Считаем, что диссертационная работа Дейнеко Дины Валерьевны на тему «Люминофоры на основе трикальцийфосфата» выполнена на высоком научном уровне. По актуальности темы, количеству и качеству содержащегося в ней экспериментального и теоретического материала, обоснованности научных положений, сформулированным выводам, научной новизне и практической значимости диссертация полностью соответствует 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.

Сидоров Николай Васильевич
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник
лаборатории материалов электронной техник, Институт химии и технологии редких
элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева - обособленное подразделение
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии
наук»
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Академгородок, 26А, ИХТРЭМС КНЦ РАН.
тел. (81555)79194; +7(921)276-81-88
E-mail: n.sidorov@ksc.ru

Я, Сидоров Николай Васильевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

18.03.2024 г.



/Сидоров Н.В.

Палатников Михаил Николаевич
доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории материалов
электронной техник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального
сырья им. И. В. Тананаева - обособленное подразделение Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Академгородок, 26А, ИХТРЭМС КНЦ РАН.
тел. (81555)79395; +7(921)273-86-13
E-mail: m.palatnikov@ksc.ru

Я, Палатников Михаил Николаевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

18.03.2024 г.



/Палатников М.Н.

Подписи главных научных сотрудников лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН доктора физико-математических наук, профессора Сидорова Николая Васильевича и доктора технических наук Палатникова Михаила Николаевича заверяю.

Учёный секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.т.н.



/Т.Н. Васильева

