

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Михаила Олеговича Калинкина на тему «Материалы на основе LiMgPO_4 для люминесцентной дозиметрии: синтез и свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

Диссертационная работа Калинкина Михаила Олеговича посвящена изучению деталей термо- и фото-стимулированной люминесценции фосфата магния лития, как материала дозиметрического контроля, и оптимизации его состава допированием различными катионами с целью повышения его эффективности.

Актуальность диссертационного исследования связана с востребованностью дозиметров ионизирующего излучения в условиях все более широкого распространения его источников, как в промышленности, так и в медицине. Фосфаты со структурой оливина являются многообещающими объектами из-за близких характеристик поглощения излучения в материале и в живых тканях. Однако, фотоотдача фосфата магния лития на единицу дозы поглощенного ионизирующего излучения не велика. Повышение эффективности этих материалов и определяет актуальность настоящей работы. Исследования были поддержаны проектами РФФИ и РНФ:

1. «Фундаментальные основы создания нового высокоэффективного материала для ОСЛ и ТЛ дозиметрии на основе литий-магниевых фосфатов» (РФФИ № 18-08-00093 –а);
2. «Комплексное изучение фосфатов и боратов как оптических матриц для твердотельных радиационных дозиметров» (РНФ № 20-13-00121).

Для решения поставленных в работе задач использован **комплекс современных методов анализа** – методы рентгеновской и нейтронной дифракции с последующим уточнением структуры методом полнопрофильного

анализа Ритвелда, спектрофотометрия (спектры отражения и пропускания в области от ИК до УФЛ), спектроскопии ЭПР, КРС (рамановская), ЯМР и РФЭС, сканирующая электронная микроскопия, определение площади поверхности методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Тейлора), методы термо-, оптически- и рентгено- стимулированной люминесценции, квантово химическое моделирование электронной структуры. Выбор методов исследования является обоснованным и соответствует современному состоянию экспериментальных возможностей. Применение современных математических методов анализа данных, согласованность результатов, полученных различными методами, позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- методы синтеза литий-магниевого фосфата, позволяющие усиливать дозиметрический отклик материала. Показана связь наблюдаемых эффектов с собственными дефектами в LiMgPO_4 , через влияние парциального давления кислорода во время синтеза.
- исследование электронной структуры LiMgPO_4 : теоретическими и экспериментальными методами, определены ширина запрещенной зоны в LiMgPO_4 и энергетические состояния собственных дефектов. Установлено, что глубины залегания ловушечных энергетических уровней, определенных из кривых высвечивания, согласуется с теоретически оцененным положением энергетических уровней кислородных вакансий в запрещенной зоне.
- синтез и детальное исследование допированных РЗМ фосфатов $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}^{3+}$ (RE - Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). Установлено влияние каждого из РЗМ на термолюминесцентные свойства.

Впервые показано, что редкоземельные элементы можно разделить на две группы: при допировании Sm, Gd, Tb, Dy, Tm спектры рентгенолюминесценции и термолюминесценции облученных фосфатов состоят из узких интенсивных линий, отражающих 4f-4f переходы в редкоземельном элементе, а в спектрах LiMgPO₄ с Nd, Ho, Er присутствуют только широкие полосы, характерные для фосфатной матрицы, но многократно усиленные. Для объяснения обнаруженного нового эффекта предложена и обоснована модель переноса энергии от редкоземельного элемента к дефектам матрицы.

- Синтез и исследование твердых растворов с изовалентным замещением Li_{1-x}Na_xMgPO₄. Определена дефектная структура и изучены термолюминесцентные свойства этих твердых растворов. Показано, что максимальная интенсивность термолюминесценции достигается при 6% натрия.
- синтез и исследование литий-магниевого фосфата, содопированного щелочным и редкоземельным элементом. Обнаружена возможность увеличения концентрации эрбия в присутствии натрия. Детально исследованы дозиметрические характеристики Li_{1-x}Na_xMgPO₄:Er.
- исследование влияния оптически неактивных трехвалентных ионов индия и скандия на структурные и дозиметрические свойства литий-магниевого фосфата. Обнаружено перераспределение In³⁺ по катионным позициям при изменении его концентрации. Установлено, что глубина залегания ловушечных энергетических уровней также зависит от концентрации индия. Показано экспериментально и подтверждено квантовохимическими расчетами, что Sc³⁺ не может входить в структуру оливина. В системах Li-Mg-Sc-P-O и Li-Mg-P-O обнаружены неизвестные ранее фазы Li(Mg_{5.620(8)}Sc_{0.190(4)}Li_{0.190(4)})(PO₄)₃(P₂O₇) и LiMg₆P₅O₁₉. На

основании структурного анализа с привлечением рентгено- и нейтронографии установлены их структуры.

Особенности электронного строения и дефектной структуры чистого и допированного литий-магниевого фосфата, установленные в рамках настоящей работы, а так же новые сведения о позициях, занимаемых трёхвалентным ионом в структуре литий-магниевого фосфата при допировании, и о дефектах, возникающих в результате такого гетеровалентного замещения совместно с обнаружением неизвестных ранее фаз $\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ и $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$ представляет несомненную **теоретическую значимость**.

Разработанные методы синтеза и допирования фосфата магния лития для модификации его свойств в применении материала дозиметрического контроля определяют **практическую значимость** работы, которая подтверждена двумя патентами (RU 2 724 763, RU 2 760 455).

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитируемой литературы из 238 наименований и приложения, и изложена на 176 страницах. Работа содержит 43 таблицы и 98 рисунков. Ее прочтение оставляет, в целом, приятное впечатление, однако возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Хотелось бы увидеть спектр рентгеновской трубки с родиевым анодом с разьяснением, какие части этого спектра вносят наиболее значимый вклад в дозу.
2. При обсуждении полученных результатов не учитывается высокая подвижность катионов лития.
3. Вы уверены, что все линии, приведенные на рисунке 3.19, являются стоксовскими? Дело в том, что рамановский спектрометр регистрирует не

только стоксовские линии, но и линии фотолюминесценции собственных дефектов, что типично для материалов с высокой дефектностью. Различить их можно исходя из того, что стоксовские линии от длины волны источника не зависят.

4. В разделе 3.6 показано, что синтез недопированного LiMgPO_4 методом кристаллизации из расплава приводит к максимальной интенсивности термолюминесценции среди рассматриваемых способов получения. Почему в дальнейшем при получении допированных образцов был использован твердофазный способ, хотя он не является оптимальным?
5. В главе 4 рассматривается литий-магниевый фосфат допированный рядом РЗЭ (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). По какой причине выбраны именно эти редкоземельные ионы и применима ли схема энергетического переноса (рисунок 4.5) для оставшихся РЗЭ?
6. В тексте работы встречаются неудачные предложения. Этого не избежало даже формулирование цели исследования, ибо допирующий катион – это тоже дефект решетки. Встречаются опечатки не только в тексте диссертации, например, стр. 57 вторая строка сверху, но и в автореферате, стр. 8, первая строка сверху.

Указанные вопросы и замечания носят частный характер, не ставят под сомнение выводы и не снижают научный уровень выполненной работы. Рассматриваемая диссертация является законченным исследованием, направленным изучение свойств материалов на основе фосфата магния лития. Работа выполнена на высоком научном уровне с использованием современных методов и представляет значительный вклад в понимание корреляций состава, структуры и люминесцентно-спектральных свойств таких материалов.

Полученные в работе результаты и выводы соответствуют поставленным цели и задачам. Защищаемые положения обоснованы и убедительны. Материалы диссертации опубликованы в 12 статьях в рецензируемых научных журналах и прошли апробацию на международных и российских конференциях. Текст автореферата достаточно полно отражает содержание диссертации. Диссертация и автореферат написаны хорошим научным языком, хорошо структурированы, каждый раздел резюмируется краткими выводами.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г №842 (с изменениями на 26 сентября 2022г.), а ее автор Калинин Михаил Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

Шкерин Сергей Николаевич

Главный научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН
д.х.н.

Адрес: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН
Телефон: +7 (343) 362-31-68
E-mail: shkerin@mail.ru



Подпись С.Н. Шкерина заверяю:

Ученый секретарь
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
кандидат химических наук




09.06.2023
А.О. Кодинцева