

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГГ УрО РАН,
д.г.м.н., профессор РАН

Д.А. Зедгенизов

« 06 2023г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального бюджетного учреждения науки Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук на диссертационную работу **Калинкина Михаила Олеговича «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

Диссертационная работа Калинкина Михаила Олеговича является комплексным экспериментальным и теоретическим исследованием закономерностей влияния дефектов и допантов на структурные, физические, химические свойства и функциональные характеристики соединения LiMgPO_4 , направленным как на получение фундаментальных научных результатов в области химии твердого тела, так и на разработку материалов для люминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений.

Актуальность темы диссертации

В настоящее время надежный и оперативный индивидуальный контроль ионизирующих излучений является важным направлением работ, связанных с энергетикой, медициной, экологией, утилизацией ядерных отходов, ликвидацией и анализом последствий радиационных аварий. К одному из перспективных методов дозиметрического контроля относится накопительный метод люминесцентной дозиметрии, основанный на эффектах термически и оптически стимулированной люминесценции (ТСЛ и ОСЛ) облученного материала детектора. При этом свойства материала детектора - высокая чувствительность, широкий диапазон регистрируемых доз, тканезквивалентность, малый фединг, а также их сочетание, являются критически важными для практических применений, и поиск совершенных дозиметрических материалов, в том числе на основе неорганических фосфатов, в мире не прекращается. Особенно важными представляются исследования, позволяющие проследить закономерные связи между химическим составом, структурой и дефектностью, электронным строением, оптическими и функциональными (дозиметрическими) свойствами материала. В этой связи тема диссертационной работы Калинкина М.О., посвященная систематическому изучению структурных, физико-химических и люминесцентно-оптических свойств чистого и допированного редкоземельными

элементами (РЗЭ), индием и скандием литий-магниевого фосфата, а также твердых растворов состава $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$, $x=0.02-0.20$, является, несомненно, актуальной как в научном, так и в практическом аспектах.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа Калинкина М.О. состоит из введения, основной части, содержащей 6 глав, заключения, списка использованных источников и приложения; работа изложена на 176 страницах.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, отражены методология и методы исследования, кратко сформулированы положения, выносимые на защиту, обсуждается достоверность полученных результатов, приведен список публикаций и зарегистрированных результатов интеллектуальной деятельности по теме работы.

В первой главе приведен обзор литературных источников по теме исследования, в том числе сделаны обзоры методов твердотельной люминесцентной дозиметрии, имеющих сведения о кристаллической структуре, электронном строении, дозиметрических свойствах LiMgPO_4 , данных о легирующих добавках, применяющихся для усиления сигналов ТСЛ и ОСЛ.

Во второй главе приведена информация об используемых методиках синтеза и методах экспериментальных и теоретических исследований. Для синтеза материалов автором использованы методы: классический твердофазный, кристаллизации из расплава и спрей-пиролиза. Для характеристики структуры и свойств полученных продуктов применялся широкий круг экспериментальных техник – рентгенографический фазовый и структурный анализ, нейтронография, спектроскопия фото-, термо- и рентгенолюминесценции, ТСЛ и ОСЛ, спектроскопия ЭПР, ЯМР на ядрах ^1H , ^7Li , ^{31}P , ^{45}Sc , РФЭС, КРС, спектрофотометрия, электронная микроскопия с энергодисперсионным микроанализом, а также определение площади удельной поверхности материала. Для определения электронного строения проводились первопринципные расчеты с использованием программы VASP.

В третьей главе представлены результаты исследования электронного строения и термолюминесцентных свойств литий-магниевого фосфата и обсуждается связь люминесцентных и оптических характеристик с дефектностью LiMgPO_4 . На основе спектроскопических методов (РФЭС, спектроскопия оптического поглощения, ЭПР) определена ширина запрещенной зоны в LiMgPO_4 , энергия которой составляет 6.9 эВ, и показано существование поверхностных и объемных дефектов. Основными дефектами являются кислородные вакансии, находящиеся в трех неэквивалентных структурных позициях и имеющие различный заряд; обнаружено также наличие углеродсодержащих групп на поверхности LiMgPO_4 . Показано, что кислородные вакансии являются источником фото-, рентгено- и термолюминесценции; уменьшение концентрации поверхностных дефектов приводит к усилению термолюминесценции. Разработаны приемы, позволяющие снизить концентрацию поверхностных дефектов.

В четвертой главе приведены и проанализированы результаты исследования термолюминесцентных свойств литий-магниевого фосфата, допированного редкоземельными элементами (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). Автором показано наличие двух механизмов усиления термолюминесценции LiMgPO_4 при допировании редкоземельными элементами: (1) в случае допантов Sm, Gd, Tb, Dy, Tm усиление сигнала происходит за счет высвечивания иона-активатора; (2) в случае допантов Er, Ho, Nd редкоземельный ион выступает в роли сенсбилизатора. Предложена модель термолюминесценции за счет передачи энергии от РЗЭ дефектам фосфатной матрицы при близости их энергетических уровней. Показано, что наилучшие люминесцентные характеристики наблюдаются для $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ и $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$. На основе изучения структурных и дозиметрических свойств $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ установлено, что эрбий занимает преимущественно позиции магния с образованием литиевой вакансии. По интенсивности ТСЛ и ОСЛ литий-магний фосфат, содержащий 0.25 мол.% Er, близок к серийно выпускаемому дозиметрическому материалу TLD-500.

В пятой главе представлены результаты исследования кристаллической структуры и термолюминесцентных свойств литий-магниевого фосфата, допированного индием и скандием. На основе рентгеноструктурных данных показано, что индий занимает позиции лития в LiMgPO_4 при низком содержании (<1%) и позиции магния при более высоких концентрациях. Установлено, что перераспределение индия по позициям в матрице приводит к немонотонному изменению температуры основного пика ТСЛ с ростом концентрации индия. Повышение температуры пика ТСЛ интерпретировано как увеличение глубины ловушек по сравнению с чистым LiMgPO_4 , что согласуется с выполненным автором анализом изменения электронной структуры LiMgPO_4 при различных типах вхождения индия в структуру на основе *ab initio* расчетов. Установлен линейный характер дозовой зависимости термолюминесценции $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$ (1 мол.%) в широком диапазоне доз (от 1 до 1000 Гр).

В шестой главе рассмотрено изовалентное допирование литий-магниевого фосфата натрием на основе синтезированной автором серии твердых растворов $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$, $x=0.02-0.20$. Установлена связь между дефектностью и термолюминесцентными свойствами материалов. Показано, что частичное замещение лития на натрий позволяет расширить границу образования твердых растворов по иону эрбия на 60% и предложен перспективный материал для персонального твердотельного люминесцентного дозиметра $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4:\text{Er}_{0.4\%}$.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе Калинкина М.О.

Научная новизна основных результатов диссертационной работы

Впервые предложены методы синтеза литий-магниевого фосфата, позволяющие усиливать дозиметрический отклик материала. Показано влияние парциального давления кислорода в атмосфере отжига и величины удельной поверхности на стимулированную люминесценцию в LiMgPO_4 .

Впервые проведено 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 ловушек, определенные из кривых высвечивания, согласуются с теоретически оцененным положением энергетических уровней кислородных вакансий в запрещенной зоне.

Обнаружена и впервые описана рентгенолюминесценция и фотолюминесценция чистого литий-магниевого фосфата. Показана связь наблюдаемых эффектов с собственными дефектами в LiMgPO_4 .

Впервые проведены синтез и детальное исследование допированных фосфатов $\text{LiMgPO}_4\cdot\text{RE}^{3+}$ (RE - Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). Установлено влияние каждого из РЗЭ 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 LiMgPO_4 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.

Впервые исследовано влияние не активных оптически трехвалентных ионов на структурные и дозиметрические свойства литий-магниевого фосфата. Обнаружено перераспределение In^{3+} по катионным позициям при изменении его концентрации. Установлено, что глубина залегания ловушек также зависит от концентрации индия. Показано экспериментально и подтверждено квантовохимическими расчетами, что Sc^{3+} не может входить в структуру оливина. В системах Li-Mg-Sc-P-O и Li-Mg-P-O обнаружены неизвестные ранее фазы $\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ и $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$. На основании структурного анализа с привлечением рентгено- и нейтронографии установлены их структуры.

Впервые синтезированы и исследованы твердые растворы с изовалентным замещением $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$. Определена дефектная структура и изучены термолюминесцентные свойства этих твердых растворов. Показано, что максимальная интенсивность термолюминесценции достигается при 6% натрия.

Впервые синтезирован и исследован литий-магний фосфат, содопированный щелочным и редкоземельным элементом. Обнаружена возможность увеличения концентрации эрбия в присутствии натрия. Детально исследованы дозиметрические характеристики $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4\text{:Er}$.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных в работе Калинкина М.О. результатов подтверждается использованием комплекса независимых взаимодополняющих экспериментальных методов исследования, результаты которых согласуются между собой и подтверждают обоснованность выводов работы. Полученные результаты и выводы находятся в хорошем согласии с данными авторских неэмпирических расчетов, а также с имеющимися в литературе представлениями. Использованный автором подход к изучению связи между химическим составом, структурой и дефектностью, электронным строением, оптическими и функциональными (дозиметрическими) свойствами материалов, основанный на

целенаправленном синтезе, экспериментальных и теоретических исследованиях, является общепризнанным и соответствует мировому уровню исследований в области химии твердого тела.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные в рамках настоящей работы результаты имеют высокую теоретическую и практическую значимость и могут быть востребованы при решении фундаментальных задач материаловедения и практических задач в области дозиметрии. В частности, электронное строение, дефектная структура чистого и допированного LiMgPO_4 , области фазовой стабильности твердых растворов на его основе являются фундаментальными справочными данными; модели центров свечения, способы синтеза LiMgPO_4 и усиления его дозиметрических характеристик путем различных схем допирования важны для создания дозиметрических материалов. По результатам выполненных исследований предложен новый материал детектора для люминесцентной дозиметрии на основе LiMgPO_4 содопированного натрием и эрбием, сопоставимый по ТСЛ-выходу с серийно выпускаемым дозиметрическим материалом на основе анионодефицитного корунда. Практическая ценность диссертационной работы подтверждена двумя патентами РФ на изобретение «Дозиметрический материал» №2724763 от 25.06.2020 и №2760455 от 25.11.2021.

Публикации и апробация работы

Основные результаты настоящей работы опубликованы в 36 работах, в том числе в 2 патентах, 10 статьях в изданиях, включенных в отечественные и международные системы цитирования и список ВАК, 24 тезисах докладов. Результаты работы неоднократно докладывались автором на всероссийских и международных конференциях.

Замечания по диссертационной работе

Имеется ряд замечаний и вопросов по диссертации.

1. *Замечание по форме общей характеристики работы.* В автореферате (стр.4-5) и тексте диссертации (стр.6-9) содержание пунктов «научная новизна», «теоретическая и практическая значимость» и «положения, выносимые на защиту» изложены излишне обобщенно и недостаточно отражают конкретные достижения автора. Например, (1) относительно синтеза литий-магниевого фосфата в п.1 научной новизны указано «впервые предложены методы синтеза ...» без расшифровки методов; (2) относительно собственных дефектов в LiMgPO_4 в п.3 научной новизны сообщается, что «показана связь наблюдаемых эффектов [рентгенолюминесценции и фотолюминесценции] с собственными дефектами» без расшифровки дефектов, в п.2 теоретической и практической значимости утверждается «получены новые сведения о влиянии поверхностных дефектов на оптические и термолюминесцентные свойства ...» без конкретизации этих новых сведений, в п. 2 положений, выносимых на защиту, указывается «Электронное строение LiMgPO_4 . Влияние дефектов и допантов» без какого-либо краткого пояснения о влиянии дефектов; (3) относительно свойств твердых растворов $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ в п.6 научной новизны сообщается, что «определена дефектная

структура и изучены термолюминесцентные свойства этих твердых растворов» без конкретизации; в п.7 научной новизны также констатируется «детально исследованы дозиметрические характеристики $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4:\text{Er}$ » без пояснений. На наш взгляд, это затрудняет восприятие работы, требуя от читателя самостоятельного поиска аргументов по ряду пунктов в тексте диссертации.

2. *Вопрос по содержанию третьей главы* о сопоставлении результатов расчета электронного строения LiMgPO_4 , содержащего заряженные и нейтральные вакансии, и данных ТСЛ. Требуется разъяснение правомочности соотнесения положения ловушек носителей заряда относительно дна зоны проводимости, найденных методом *ab initio* моделирования, со значениями энергии термической активации ТСЛ, рассчитанными для отдельных пиков.

3. *Вопросы по содержанию четвертой главы* о моделях свечения РЗЭ в LiMgPO_4 , допированном Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm. Необходимо пояснить более подробно, чем в тексте диссертации, каким образом диаграммы энергетических 4f-уровней ионов Ln^{3+} были встроены в зонную схему LiMgPO_4 , полученную автором методом *ab initio* моделирования. Есть ли у данного подхода какие-то принципиальные ограничения? Также необходимо пояснить, является ли энергетическая близость уровней собственных вакансионных дефектов в запрещенной зоне и верхних излучательных уровней Nd, Ho, Er достаточным ли критерием для вывода о передаче энергии возбуждения от РЗЭ к матрице.

Замечания и вопросы относятся более к форме изложения результатов, чем к их содержанию, и не влияют на общую положительную оценку работы.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Калинкина М.О. является законченным самостоятельным научным исследованием, выполненным с использованием комплекса методов синтеза, экспериментальных дифракционных, микроскопических и спектроскопических методов и теоретического *ab initio* моделирования. Тема диссертации актуальна как для фундаментальной химии твердого тела, так и для практических задач материаловедения. Исследование выполнено на высоком научном уровне. Результаты работы достоверны и имеют высокую теоретическую и практическую значимость. Выводы работы являются обоснованными и аргументированными. Диссертационная работа и автореферат изложены понятным и грамотным литературным языком. Оформление работы соответствует требованиям ВАК. Автореферат отражает содержание диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Калинкина Михаила Олеговича «Материалы на основе LiMgPO_4 для люминесцентной дозиметрии: синтез и свойства» полностью соответствует требованиям п.9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями на 26 сентября 2022 г), предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата химических наук, а ее

автор Калинин Михаил Олегович, несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. – Химия твердого тела.

Доклад по диссертационной работе Калинкина Михаила Олеговича заслушан и обсужден на заседании объединенного семинара лабораторий физических и химических методов исследования минерального вещества и физики минералов и функциональных материалов ИГГ УрО РАН 25 мая 2023 года, протокол №1.

Отзыв ведущей организации по диссертационной работе Калинкина Михаила Олеговича рассмотрен и одобрен Ученым советом ИГГ УрО РАН на заседании 15 июня 2023 г., протокол № 5 .

Отзыв подготовил:

Щапова Юлия Владимировна

ведущий научный сотрудник,

лаборатория Физических и химических методов исследования минерального вещества, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и геохимии имени академика А.Н.Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук,

кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния,

доцент

620110, г.Екатеринбург, ул. академика Вонсовского, д.15

Телефон: (343) 287-90-27

E-mail: shchapova@igg.uran.ru

15 июня 2023 года

Подпись Ю.В. Щаповой удостоверяю:

Ученый секретарь ИГГ УрО РАН, к.г.-м.н.



И.А.Готтман

Я, Щапова Юлия Владимировна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

