

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Михаила Олеговича Калининна на тему «Материалы на основе  $\text{LiMgPO}_4$  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 Михаила Олеговича Калининна посвящена комплексному исследованию чистого и допированного литий-магниевого фосфата в качестве материала детекторов для люминесцентной дозиметрии и установлению взаимосвязи между составом, кристаллической и дефектной структурой и дозиметрическими свойствами. Направленная модификация функциональных свойств  $\text{LiMgPO}_4$  с помощью оптимизации дефектной структуры и допирования различными катионами имеет большое значение для практического применения.

**Актуальность** диссертационного исследования определяется как необходимостью развития системных знаний о взаимосвязи между составом, кристаллической и дефектной структурой, оптическими и функциональными свойствами чистого и допированного литий магниевого фосфата в теоретическом плане и перспективой их применения в люминесцентных дозиметрах, в качестве детекторов для термо- и оптически стимулированной люминесценции. Актуальность также подтверждается поддержкой НИР по тематике диссертации научными фондами РФФИ и РНФ: «Фундаментальные основы создания нового высокоэффективного материала для ОСЛ и ТЛ дозиметрии на основе литий-магниевого фосфата» (РФФИ № 18-08-00093-а); «Комплексное изучение фосфатов и боратов как оптических матриц для твердотельных радиационных дозиметров» (РНФ № 20-13-00121).

Диссертационная работа состоит из нескольких разделов: введения, основной части, содержащей 6 глав, заключения, списка использованных

источников и приложения. Материал изложен на 176 страницах, текст работы содержит 43 таблицы, 98 рисунков и 238 наименований в списке литературы.

**Во введении** показана актуальность выбранной темы, описана степень её разработанности, и на этой основе сформулирована цель и определены задачи диссертационного исследования. Описана научная новизна выполненной работы, её теоретическая и практическая значимость, перечислены методы и обоснована методология исследования, а также положения, выносимые на защиту.

**Во первой главе** представлен подробный анализ литературных данных по теме исследования. Рассмотрены основы методов твердотельной люминесцентной дозиметрии, способы анализа кривых термолюминесценции и основные характеристики люминесцентных дозиметрических материалов. Приведены сведения о кристаллической структуре, электронном строении, дозиметрических характеристиках чистого и допированного литий-магниевых фосфата  $\text{LiMgPO}_4$  и легирующих добавках, применяющихся для усиления термически- и оптически стимулированной люминесценции в  $\text{LiMgPO}_4$ .

**Вторая глава диссертации** посвящена описанию экспериментальных методов исследования. Автором использованы современные методы синтеза чистого и допированного литий-магниевых фосфата. В данной главе подробно описаны методики и экспериментальные установки для изучения кристаллической структуры, физико-химических и функциональных свойств. В частности, рентгеновская и нейтронная дифракция, методы термо-, оптически- и рентгено- стимулированной люминесценции, спектрофотометрия, спектроскопические методы (электронного парамагнитного резонанса, комбинационного рассеяния, ядерного магнитного резонанса, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии), сканирующая электронная микроскопия, метод БЭТ (Брунауэра, Эммета и

Тейлора), квантово-химическое моделирование структуры. Все это свидетельствует о высоком научном уровне работы: хорошо продуманном выборе современных методов исследования, продуманном анализе экспериментальных данных и обеспечивает **достоверность** и **надежность** результатов работы и выводов.

**В третьей главе** описаны результаты исследования электронного строения и термолюминесцентных свойств литий-магниевого фосфата, обсуждается связь люминесцентных и оптических характеристик с дефектностью  $\text{LiMgPO}_4$ .

**В четвертой главе** приведены и проанализированы результаты исследования термолюминесцентных свойств литий-магниевого фосфата, допированного редкоземельными элементами (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm).

**В пятой главе** описаны результаты исследования кристаллической структуры и термолюминесцентных свойств литий-магниевого фосфата, допированного индием и скандием.

**В шестой главе** рассмотрено изовалентное допирование литий-магниевого фосфата натрием. Установлена связь между дефектностью в  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  и термолюминесцентными свойствами. Предложен перспективный материал для персонального твердотельного люминесцентного дозиметра:  $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4:\text{Er}_{0.4\%}$ .

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

1. 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  $\text{LiMgPO}_4$ .
2. Впервые проведено исследование электронной структуры  $\text{LiMgPO}_4$ : теоретическими и экспериментальными методами, определены ширина

запрещенной зоны в  $\text{LiMgPO}_4$  и энергетические состояния собственных дефектов. Установлено, что глубины залегания ловушек, определенная из кривых высвечивания, согласуется с теоретически оцененным положением энергетических уровней кислородных вакансий в запрещенной зоне.

3. Обнаружена и впервые описана рентгенолюминесценция и фотолюминесценция чистого литий-магниевого фосфата. Показана связь наблюдаемых эффектов с собственными дефектами в  $\text{LiMgPO}_4$ .

4. Впервые проведены синтез и детальное исследование допированных фосфатов  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}^{3+}$  (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  $\text{LiMgPO}_4$  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.

5. Впервые исследовано влияние оптически неактивных трехвалентных ионов на структурные и дозиметрические свойства литий-магниевого фосфата. Обнаружено перераспределение  $\text{In}^{3+}$  по катионным позициям при изменении его концентрации. Установлено, что глубина залегания ловушек также зависит от концентрации индия. Показано экспериментально и подтверждено квантовохимическими расчетами, что  $\text{Sc}^{3+}$  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.

6. 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.

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

**Теоретическую ценность** работы составляют полученные результаты по исследованию особенностей электронного строения и дефектной структуры чистого и допированного литий-магниевого фосфата, новые сведения о позициях, занимаемых трёхвалентным ионом в структуре литий-магниевого фосфата при допировании, а также о дефектах, возникающих в результате такого гетеровалентного замещения, а также обнаружение неизвестных ранее фаз  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и  $\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ . **Практическая ценность** результатов заключается в установлении влияния поверхностных дефектов и допантов на функциональные свойства литий-магниевого фосфата. Полученная информация позволила предложить новый материал детектора для люминесцентной дозиметрии на основе  $\text{LiMgPO}_4$  содопированного натрием и эрбием сопоставимый по ТСЛ-выходу с серийно выпускаемым дозиметрическим материалом на основе анионодефицитного корунда.

Представляемый к защите материал прошел достаточную апробацию, о чем свидетельствует список публикаций автора, включающий 12 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. Приведены неверные сведения о параметрах элементарной ячейки литий-магниевого фосфата  $\text{LiMgPO}_4$  – таблица 1.5. Данные указаны в нанометрах, вместо ангстрем.

2. Не достаточно четко описан метод твердофазного синтеза (п.2.1). Охлаждается ли до комнатной температуры смесь реагентов между прокаливаниями, охлаждение происходит при обычной атмосфере? В каком виде получают таким методом  $\text{LiMgPO}_4$  – порошок, поликристалл?

3. В п.2.1 указано, что для чистого литий-магниевого фосфата использованы различные газовые среды финального отжига, однако при описании результатов исследований образцов (ФЛ, РЛ, ТСЛ, морфология и структурные характеристики), полученных методом твердофазного синтеза не уточняется, при каких условиях был получен образец.

4. В работе не приведены спектры возбуждения ФЛ. Судя по результатам, при возбуждении излучением с длиной волны 210 и 280 нм наблюдаются различные спектры свечения, что свидетельствует о различных механизмах люминесценции и требует изучения.

5. Формулировка положений, выносимых на защиту не является удачной. Суть самих положений изложена в разделах диссертации, что затрудняет их восприятие, осложняет подтверждение достоверности.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации. Рецензируемая работа представляет собой завершённое научное исследование, выполненное по актуальной тематике, полученные экспериментальные результаты достоверны, содержат научную новизну и практическую значимость. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела (химические науки). Автореферат правильно отражает содержание диссертации, основные результаты опубликованы в печати.

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).

Полисадова Елена Федоровна

Профессор отделения материаловедения Инженерной школы новых  
производственных технологий

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»  
д.ф.-м.н. по специальности 01.04.07 «Физика  
конденсированного состояния»

Адрес: 634050, г. Томск, проспект Ленина, д. 30

Телефон: +7-905-992-5509

E-mail: elp@tpu.ru

14.06.2023

Подпись Полисадовой Елены Федоровны заверяю

Ученый секретарь ТПУ

15.06.2023



Кулинич Е.А.