

**Заключение диссертационного совета 24.1.149.01 (Д 004.004.01),
созданного на базе ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН
(Министерство науки и высшего образования РФ) по диссертации на
соискание ученой степени кандидата наук**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **12.07.2023 г.**, протокол № **3**

О присуждении **Калинкину Михаилу Олеговичу**, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Материалы на основе LiMgPO_4 для люминесцентной дозиметрии: синтез и свойства» по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки) принята к защите 10.05.2023 г. (протокол № 2) диссертационным советом 24.1.149.01 на базе ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования РФ, 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91. Диссертационный совет создан 15.05.2014, приказ № 245/нк.

Соискатель Калинкин Михаил Олегович (23 августа 1994 г. рождения) в 2018 г. окончил ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Бориса Николаевича Ельцина» по направлению подготовки 18.04.01. Химическая технология. Окончил **очную аспирантуру** 31.08.2022 г. в ФГБУН ИХТТ УрО РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки. **Работает** научным сотрудником в ФГБУН ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и образования РФ.

Диссертация выполнена в лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского ФГБУН ИХТТ УрО РАН Министерства науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук Келлерман Дина Георгиевна, ФГБУН ИХТТ УрО РАН, лаборатория квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского, главный научный сотрудник.

Научный консультант – доктор физико-математических наук Сюрдо Александр Иванович, ФГБУН ИФМ УрО РАН, лаборатория интеллектуальных технологий диагностики, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты: Полисадова Елена Федоровна, доктор физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», отделение материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий, профессор и Шкерин Сергей Николаевич, доктор химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, лаборатория электрохимического материаловедения, главный научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: ФГБУН Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, в своем **положительном отзыве**, подписанном **Щаповой Юлией Владимировной**, (к.ф.-м.н., лаборатория Физических и химических методов исследования минерального вещества, ведущий научный сотрудник), указала, что диссертационная работа Калинкина М.О. является комплексным экспериментальным и теоретическим исследованием закономерностей влияния дефектов и допантов на структурные, физические, химические свойства и функциональные характеристики LiMgPO_4 , направленным как на получение фундаментальных научных результатов в области химии твердого тела, так и на разработку материалов для люминесцентной дозиметрии ионизирующего излучения.

В отзыве отмечаются: завершенность самостоятельного научного исследования, выполненного с использованием комплекса методов синтеза, экспериментальных дифракционных, микроскопических и спектроскопических методов и теоретического *ab initio* моделирования; актуальность темы диссертации для фундаментальной химии твердого тела, так и для практических задач материаловедения; высокий научный уровень

исследования; достоверность и высокая теоретическая и практическая значимость результатов работы; обоснованность и аргументированность выводов работы. Диссертационная работа и автореферат изложены понятным и грамотным литературным языком. Оформление работы соответствует требованиям ВАК. Автореферат отражает содержание диссертационной работы. Сделано заключение, что 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, а ее автор Калинкин Михаил Олегович, несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

Соискатель имеет 38 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано – **2** патента РФ и **12** работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано **12** работ. Имеется **24** публикации в материалах конференций. Публикации по теме диссертации не содержат результатов научных работ, выполненных в соавторстве без ссылок на автора и источник заимствования (проверка системой Антиплагиат).

К наиболее значимым из них относятся следующие публикации:

1. Theoretical and experimental evidences of defects in LiMgPO_4 / D. G. Kellerman, N. I. Medvedeva, **M. O. Kalinkin** A.I. Syurdo, V.G. Zubkov // Journal of Alloys and Compounds. - 2018. - V. 766. - P. 626-636.
2. Paramagnetic surface defects in LiMgPO_4 / **M. O. Kalinkin**, R. M. Abashev, E. V. Zabolotskaya, I.V. Baklanova, A.I. Surdo, D.G. Kellerman // Materials Research Express. - 2019. - V. 6. - №. 4. - P. 046206.

3. Medvedeva, N. I. Ab initio simulation of oxygen vacancies in LiMgPO_4 / N. I. Medvedeva, D. G. Kellerman, **M. O. Kalinkin** // Materials Research Express. - 2019. - V. 6. - №. 10. - P. 106304.
4. Influence of defects on thermoluminescence in pristine and doped LiMgPO_4 / **M. O. Kalinkin**, R. M. Abashev, A. I. Surdo, N.I. Medvedeva, D.G. Kellerman //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. - 2020. - V. 465. - P. 1-5.
5. An insight into indium effect on the crystal structure and thermoluminescence of LiMgPO_4 : Combined experiment and ab initio calculations / D. G. Kellerman, **M. O. Kalinkin**, A. P. Tyutyunnik, N.I. Medvedeva, R.M. Abashev, A.I. Surdo //Journal of Alloys and Compounds. - 2020. - V. 846. - P. 156242.
6. Unusual intrinsic thermoluminescence in LiMgPO_4 : Er / D. G. Kellerman, **M. O. Kalinkin**, R. M. Abashev, N.I. Medvedeva, A.I. Surdo, A.P. Tyutyunnik// Physical Chemistry Chemical Physics. - 2020. - V. 22. - №47. - P. 27632-27644.
7. On the energy transfer in LiMgPO_4 doped with rare-earth elements / D. G. Kellerman, **M. O. Kalinkin**, D. A. Akulov, R.M. Abashev, V.G. Zubkov, A.I. Surdo, N.I. Medvedeva, M.V. Kuznetsov //Journal of Materials Chemistry C. - 2021. - V. 9. - №. 34. - P. 11272-11283.
8. Intrinsic defect-related thermoluminescence in $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) / **M. O. Kalinkin**, D. A. Akulov, N. I. Medvedeva, R.M. Abashev, M.A. Melkozerova, E.V. Zabolotskaya, A.I. Surdo, D.G, Kellerman //Materials Today Communications. - 2022. - V. 31. - P. 103346.
9. Влияние фтора на термолюминесценцию в LiMgPO_4 / **M. O. Калинин**, Д. А. Акулов, О. И. Гырдасова, Р.М. Абашев, А.И. Сюрдо, Н.И. Медведева, Д.Г. Келлерман // Журнал неорганической химии. - 2023. - Т. 68, № 2 - С. 265-270.

10. Влияние условий синтеза на термолюминесценцию LiMgPO_4 / О. И. Гырдасова, **М. О. Калинин**, Д. А. Акулов, Р.М. Абашев, А.И. Сюрдо, Д.Г. Келлерман // Журнал неорганической химии. - 2023. - Т. 68, № 2. - С. 277-282.

На диссертацию и автореферат поступили **9 положительных отзывов**:

1. К.ф.-м.н. **Красилин А.А.**, заведующий лабораторией новых неорганических материалов Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург. Замечания и вопросы:

- Работа персонала группы А часто связана не только с рентгеновским, но и с гамма- излучением. Исследовалась ли работа ТЛД в условиях облучения различными ионизирующими излучениями?

- Согласно принятым стандартам, максимальная эффективная доза для персонала группы А составляет 20 мЗв/год, а для персонала группы Б – 5 мЗв/год. При этом ТСЛ отклик (рисунок 11) исследовался в диапазонах доз, в целом превышающих указанные значения. Можно ли распространить линейность ТСЛ отклика на область меньших поглощенных доз?

- Возможно было бы полезно провести исследования по:
а) воспроизводимости интенсивности ТСЛ после многократных циклов облучения/нагрева; б) воспроизводимости интенсивности ТСЛ в условиях облучения с различной мощностью дозы; в) устойчивости к рекомбинации при длительном хранении.

- В автореферате присутствуют опечатки и недочёты. Следует отметить отсутствие рисунка 4, хотя с описываемым спектром можно ознакомиться далее на рисунке 8.

2. Д.ф.-м.н. **Пустоваров В.А.**, профессор кафедры экспериментальной физики неорганических материалов Физико-технологического института

Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург. Замечания и вопросы:

- Автор определяет энергию межзонных переходом $E_g=6.9$ эВ в LiMgPO_4 на основе измерений спектров поглощения тонкой пленки, полученной им методом кристаллизации из расплава, и последующей модификации этого спектра по методу Тауца. Это значение энергии E_g вызывает сомнение, так как для подобных фосфатов значение энергии E_g , определенное разными методами лежит в диапазоне 7.9-8.2 эВ. В частности, в цитируемой автором работе [18] ширина запрещенной зоны в LiMgPO_4 определена как 8.20 эВ. Применим ли метод Тауца, развитый для полупроводников, для определения энергии E_g в широкощелевых диэлектриках с отличающимся электрон-фононным взаимодействием.

3. Д.х.н. **Черепанов В.А.**, заведующий кафедрой физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург. Замечания и вопросы:

- Обозначения на Рис. 3 и 9 очень мелкие и в ряде случаев очень бледные, что существенно затрудняет их восприятие.

- Если внедрение индия в подрешетку лития (1 ат. %) возможно, то непонятно, почему последующее увеличение содержания индия и его вхождение в подрешетку магния приводит к вытеснению его из литиевых позиций, а не одновременное присутствие индия в обеих подрешетках (стр. 16, Рис. 14)?

4. Д.ф.-м.н. **Галахов В.Р.**, главный научный сотрудник лаборатории рентгеновской спектроскопии Института физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург. Замечания и вопросы:

- Определение величины энергетической щели с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии вызывают сомнения. В

работе определено расстояние от перегиба на кривой фотоэмиссии до уровня Ферми. Ширина полосы получена как удвоенное это расстояние. Таким образом и получилось 7 эВ. Положение уровня Ферми определяли по энергии связи электронов 1s-уровня углерода, принятой за 284.5 эВ. Каким состоянием углерода соответствует этот пик? Поскольку этот пик использован в качестве эталона энергии, то было бы весьма полезно показать спектр 1s-уровня углерода на отдельном рисунке.

- Диссертант использовал формулы Таука и Кубелки-Мунка. Если в диссертации формула Таука имеется, то последней формулы нет. Кроме того, на рис. 5 автореферата (рис. 3.17 в диссертации) показаны спектры диффузного рассеяния, преобразованные методами Кубелки-Мунка и Таука для LiMgPO_4 . Есть ли различие в спектрах после выделения энергий двумя разными способами? Из рисунков этого не видно. Если различия нет, то этот факт следовало бы отметить.

- На стр. 23 диссертации приведены однотипные уравнения (1.1)-(1.3). Диссертант утверждает, что они описывают процессы люминесценции I, II и III порядка. Что понимается под порядком процесса? Параметр n^b , использованный в уравнении (3), объяснен лишь через несколько абзацев.

- Поток фотонов ϕ определен как число «фотонов в единицу времени на единицу площади» (стр. 22 диссертации). Площадь в числителе или в знаменателе?

5. Д.ф.-м.н. **Мильман И.И.**, главный научный сотрудник лаборатории интеллектуальной диагностики Института физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург. Без вопросов и замечаний.

6. К.х.н. **Дейнеко Д.В.**, доцент кафедры химической технологии и новых материалов, д.х.н. **Лазорьяк Б.И.**, профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета Московского

государственного университета имени М.В. Ломоносова, г. Москва
Замечания и вопросы:

- С чем связано значительное отличие интенсивности ТСЛ для $\text{LiMgPO}_4:\text{Nd}$ и $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ (рисунок 10а), так как исходя из рис. 9, ввиду близости верхних излучательных уровней, для такого различия не создается предпосылок?

- Стоило использовать метод определения распределения частиц по размеру помимо БЭТ для более корректного сравнения проявляемых ТСЛ свойств образцов, полученных различными методами.

- В тексте автореферата отсутствует рисунок 4, который обсуждается.

7. Член-корреспондент РАН д.х.н. **Гусаров В.В.**, главный научный сотрудник лаборатории новых неорганических материалов, к.х.н. **Проскурина О.В.**, и.о. научного сотрудника лаборатории новых неорганических материалов Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург. Замечания и вопросы:

- Отсутствует рисунок 4 со спектром термолюминесценции LiMgPO_4 .

- На странице 11 написано, что «На рисунке 6 представлены кривые термолюминесцентного свечения LiMgPO_4 , синтезированного в различных условиях». Эти кривые представлены на рисунке 7.

- Из работы следует, что максимальная интенсивность термолюминесценции наблюдается для LiMgPO_4 , полученного из расплава, однако все допированные образцы были получены твердофазным методом. Проводилось ли получение литий-магниевого фосфата, допированного натрием и эрбием методом кристаллизации из расплава?

8. Д.х.н. **Пийр И.В.**, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар. Замечания и вопросы:

- В первой строке на стр. 8 автореферата пропущено слово, не удалось найти рисунок 4.

- С чем связано уменьшение объема элементарной ячейки при допировании литий-магниевого фосфата натрием ($x=0.2$, однофазный состав)?

- Возможно ли замещение атомами допанта натрия позиций атомов магния в структуре?

9. К.х.н. **Субанак** **А.К.**, заведующий лабораторией оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ.
Замечания и вопросы:

- Каково значение эффективного атомного номера LiMgPO_4 ?

- Не приведен рис. 4. (Стр. 10).

- Как доказывалось, что свечение при 650 нм при ТСЛ идет не от нагревателя?

- Пробовали ли Вы облучать другими источниками ионизирующего излучения (бета- и гамма- источники)?

- Не указано массовый или мольный процент использовался при допировке РЗЭ.

- Интенсивность ТСЛ представлена в условных единицах. Относительно чего измеряли интенсивность?

- Проводились ли расчеты энтальпий образования для образцов допированных индием?

- Проводились ли эксперименты по установлению фединга предложенного материала для люминесцентной дозиметрии?

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью и высокой квалификацией д.ф.-м.н. Полисадовой Е.Ф. и д.х.н. Шкерина С.Н. в области синтеза и исследований сложных неорганических соединений, их кристаллической структуры, оптических свойств, а также радиационной физики диэлектриков и процессов переноса энергии электронного

возбуждения, что подтверждается соответствующими публикациями в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах.

Выбор ведущей организации обосновывается широкой известностью ее научных достижений в области кристаллохимии, физики и спектроскопии сложных неорганических соединений и радиационных явлений в диэлектриках. Безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации являются сотрудники ИГГ УрО РАН: д. г.-м. н., академик РАН Вотяков С.Л., к. ф.-м. н. Шапова Ю.В., к. г.-м. н. Замятин Д.А.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая научная концепция формирования оптических и функциональных свойств чистого и допированного литий-магниевого фосфата, в том числе: путем изменения условий синтеза и последующей обработки, оптимизации морфологии, улучшения межзеренных контактов, выбором оптимального допирующего элемента или их композиции;

предложена оригинальная схема переноса энергии от редкоземельного элемента к дефектам фосфатной матрицы, объясняющая индивидуальные спектральные характеристики LiMgPO_4 с широким набором допантов;

доказано наличие двух механизмов усиления термолюминесценции в LiMgPO_4 , допированном редкоземельными элементами; предложена неизвестная ранее модель, объясняющая условия реализации каждого из механизмов;

введены в научный оборот основные детали электронного строения литий-магниевого фосфата: ширина запрещенной зоны и энергии дефектов, являющихся ловушками при ТСЛ и ОСЛ.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана возможность прогнозирования механизма усиления термолюминесценции в литий-магниевом фосфате LiMgPO_4 при допировании его редкоземельными элементами;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс базовых экспериментальных (твердофазный синтез, синтез путем плавления с последующей закалкой, синтез методом спрей-пиролиза, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, электронный парамагнитный резонанс, термолюминесценция, оптически стимулированная люминесценция, рентгенолюминесценция, фотолюминесценция, спектрофотометрия), а также теоретических (модифицированная теория функционала электронной плотности) методов исследования;

изложены доказательства положительного влияния объемных дефектов и отрицательного влияния поверхностных дефектов на интенсивность термически стимулированной люминесценции;

раскрыта связь интенсивности и температуры термолюминесценции в $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$ с позициями, занимаемыми индием в структуре литий-магниевого фосфата; обнаружены резкий рост интенсивности и температуры термолюминесценции при нахождении индия на позициях лития (содержание $\text{In} < 1\%$) и уменьшение этих параметров при переходе индия на позиции магния при увеличении концентрации допанта;

изучена связь между положением энергетических уровней редкоземельных элементов в зонной структуре LiMgPO_4 и механизмом термолюминесценции;

проведена модернизация представлений о влиянии изовалентного замещения на образование кислородных вакансий в $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$. Показано, что введение натрия уменьшает энергию образования структурных дефектов, что способствует увеличению их концентрации.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана и внедрена методика содопирования LiMgPO_4 щелочным и редкоземельным элементами, позволившая получить перспективный материал для персонального твердотельного люминесцентного дозиметра

$\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4$: 0.4% Er, чувствительный в широком диапазоне доз, имеющий линейную дозовую зависимость и пригодный для ТСЛ и ОСЛ дозиметрии;

определены интервалы существования линейной зависимости интенсивности термолюминесценции от дозы ионизирующего излучения в материалах на основе LiMgPO_4 ;

создана схема зарядовой компенсации при изовалентном и гетеровалентном замещении катионов в LiMgPO_4 ;

представлены методические рекомендации для увеличения пределов растворимости редкоземельного элемента в структуре литий-магниевого фосфата и связанного с этим улучшения функциональных характеристик материала.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с помощью современных методов исследования с использованием сертифицированного оборудования: рентгеновского дифрактометра STOE STADI-P, спектрофлуориметра Cary Eclipse (Agilent Technologies), спектрофотометра Shimadzu UV-3600 оснащенного приставкой ISR-3100, спектрофотометрического комплекса McPherson VuVAS 1000PL, спектрометра электронного парамагнитного резонанса Adani CMS-8400, КР спектрометра Renishaw-1000, фотоэлектронного спектрометра VG ESCALAB MK II, спектрометра ядерного магнитного резонанса Agilent 400WB, растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA, прибора для измерения площади удельной поверхности Gemini VII 2390 и современного программного обеспечения;

теория передачи энергии от редкоземельного элемента матрице литий-магниевого фосфата обоснована и хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными;

идея создания перспективного материала детектора для люминесцентной дозиметрии базируется как на анализе экспериментальных данных

термолюминесценции литий магниевого фосфата, допированного рядом элементов, полученных соискателем, так и на обобщении имеющихся в литературе сведений и сопоставлении с ними;

использованы полученные соискателем результаты исследования физико-химических, структурных и функциональных свойств чистого и допированного литий магниевого фосфата, согласующиеся с результатами, полученными ранее в литературе для допированного LiMgPO_4 ;

установлено качественное и количественное соответствие результатов изучения структурных характеристик исследуемых фосфатов, с имеющимися в литературе экспериментальными и расчетными данными, в том числе из известной базы данных PDF2 (ICDD, USA, выпуск 2016);

использованы современные методы анализа кристаллической и электронной структуры, оптических, термолюминесцентных и других свойств материалов, соотнесение результатов, полученных различными методами, согласованность фундаментальных положений с основными концепциями химии твердого тела, что позволяет считать полученные результаты достоверными и надежными.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследования, выборе объектов, обосновании и проведении синтеза и большинства экспериментальных измерений, а также интерпретации полученных результатов и подготовке соответствующих публикаций (совместно с научным руководителем и научным консультантом).

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: д.х.н. Шалаева Е.В. «Схема зарядовой компенсации индия не полно представлена на рисунке, так как не учитываются кислородные вакансии».

Соискатель Калинин М.О. согласился с критическими замечаниями.

На заседании 12 июля 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Калинин М.О. ученую степень кандидата химических наук по специальности – 1.4.15 Химия твердого тела за обоснование

принципов создания новых материалов на основе литий-магниевого фосфата, предназначенных для люминесцентной дозиметрии, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие науки о материалах.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **23** человек, из них **5** докторов наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки), участвовавших в заседании, из **25** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – **22**, против – **0**, недействительных бюллетеней – **1**.

Председательствующий, д.х.н., академик


Кожевников В.Л.

Ученый секретарь совета, к.ф.н.


Пасечник Л.А.



12.07.2023 г.