

## О Т З Ы В

Официального оппонента

на диссертационную работу Петровой Ольги Борисовны

«Гетерофазные люминесцентные материалы на основе оксогалогенидных систем»,  
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специ-  
альности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников,  
материалов и приборов электронной техники.

Новые люминесцентные материалы должны обладать комплексом функцио-  
нальных свойств – включающим не только длину волны максимума люминесценции,  
время затухания и яркость, но и особенности спектра люминесценции (координаты  
цветности, цветопередача), технологичность и устойчивость к агрессивным факторам  
среды. Диссертация Петровой О.Б. посвящена поиску и разработке новых люминес-  
центных материалов на основе гетерофазных оксогалогенидных систем, включающих  
кристаллические фазы, органические и неорганические компоненты. Полученные лю-  
минесцентные материалы обладают различными практически важными особен-  
ностями: уникальные спектральные особенности для скрытой маркировки произведе-  
ний искусства, сочетание состава, дисперсности и люминесценции порошковых пре-  
паратов для медицинских применений, широкие гладкие спектры с координатами  
цветности, близкими к белому свету, в гибридных материалах.

При этом разработаны подходы к управлению спектрально-люминесцентными  
свойствами оксогалогенидных материалов, увеличению эффективности люминесцен-  
ции, разработан новый метод синтеза объемных гибридных материалов.

**Обоснованность и достоверность** результатов, включенных в диссертацион-  
ную работу, обусловлена статистически значимым массивом данных, полученных с  
применением современных инструментальных методов химического и структурного  
анализа, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая элек-  
тронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный зондовый анализ, дифференци-  
ально-термический анализ, спектроскопия динамического рассеяния, спектроскопия

комбинационного рассеяния, ИК-Фурье спектроскопия, комплекс спектрально-люминесцентных методов, включающий исследования спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции и кинетики затухания фотолюминесценции, исследования спектров люминесценции на живых биообъектах. **Обоснованность научных положений** подтверждается поддержкой работы грантами РФФИ, ФЦП, госзадания и внедрением результатов работы для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах ведущих государственных музеев.

**Практическая значимость** диссертационной работы Петровой О.Б. заключается в

- применении полученных люминесцентных материалов в качестве композиций для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника им. Е.Д. Фелицына.
- описании обширных данных по стеклообразованию и свойствам стекол в оксогалогенидных бариевых, лантановых, гадолиниевых, свинцовых боратных системах, активированных Nd, Eu, Er, Yb, которые являются справочными и могут применяться для дальнейшей разработки материалов фотоники.
- разработке порошкового материала из стекол на основе фтороборатов гадолиния, активированного  $\text{Nd}^{3+}$ , который является перспективным в качестве диагностического зонда и препарата фотодинамической и бор-нейтрон-захватной терапии рака.

**Научная новизна** выполненной Петровой О.Б. диссертационной работы состоит в

- получении спектрально-люминесцентных характеристик новых стеклянных и стеклокристаллических материалов в системах:  $\text{M}^1\text{O}_{1-1.5}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}^2\text{X}_{2-3}$  ( $\text{M}^1=\text{Ba, Pb, La, Gd}$ ;  $\text{M}^2=\text{Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu}$ ;  $\text{X}=\text{F, Cl}$ ).
- получении новых эффективных гетерофазных люминесцентных материалов при контролируемой кристаллизации в системах  $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ .



- разработке концепции повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения нескольких активаторов, один из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а второй - за стабилизацию нужной кристаллической фазы.
- разработке новых методов получения объемных люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов путем проведения высокотемпературной обменной реакции между расплавом неорганического легкоплавкого стекла и органическим прекурсором, в качестве которого могут выступать как люминесцентные металлоорганические координационные соединения, так и отдельные органические лиганды, и наноразмерных порошковых и пленочных люминесцентных гибридных материалов на основе Pb-содержащих соединений.

Подтверждением **достоверности и новизны**, полученных в работе результатов, является публикации в рецензируемых высокорейтинговых международных научных журналах: Оптика и спектроскопия, Неорганические материалы, Квантовая электроника, Оптический журнал, Optical Materials, Physica Status Solidi A, Journal of Non-Crystalline Solids, European Journal of Inorganic Chemistry, Journal of Crystal Growth, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, Russian Microelectronics, которые входят в системы цитирования Web of Science и Scopus. Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях в области технологии функциональных материалов, оптики и фотоники.

Диссертация Петровой Ольги Борисовны состоит из введения, трех глав, итогов работы и списка литературы, общим объемом 346 страниц, включая 199 рисунков, 82 таблицы и библиографию, содержащую 298 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность работы, показана научная новизна и практическая значимость. Изложены цели и задачи диссертационной работы, описаны объекты и методы исследования. Приводятся положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, данные по апробации работы, а также соответствие содержания работы паспорту специальности 05.27.06.

**Первая глава** посвящена стеклянным и стеклокристаллическим люминесцент-

ным материалам в боратных и силикатных оксогалогенидных системах. В диссертации рассмотрены оксогалогенидные материалы в барий-боратных, лантан-боратных, свинцово-боратных и свинцово-силикатных системах. Для всех материалов проведен обзор литературных данных, включая рассмотрение фазовых диаграмм соответствующих стеклюющихся систем, определены максимальные концентрации галогенидных компонентов, для полученных стекол определены характеристические температуры, основные механические и оптические свойства, а также спектрально-люминесцентные свойства активированных Nd, Yb, Er и Eu стекол. Для системы  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-LnF}_3$  (Ln=La, Lu) исследовано влияние технологических факторов (материал тигля, наличие фторирующей атмосферы, предварительный синтез) на улетучивание фтора при синтезе стекол, а для системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$  ( $\text{LaCl}_3$ ) исследовано влияние замены фтора на хлор на химическую стойкость полученных стекол.

Для всех систем проведена контролируемая кристаллизация, описаны температурно-временные области получения прозрачных, полупрозрачных и непрозрачных стеклокристаллических материалов. Процессы кристаллизации описаны методами РФА и КРС, а также по изменению механических, оптических свойств и спектров люминесценции РЗЭ. Перспективность стеклокристаллических материалов оценивалась по возможности формирования в стекле одной галогенидной кристаллической фазы и эффективному вхождению в нее активаторов. Наиболее перспективными оказались свинцовые фтороборатные и фторосиликатные системы, благодаря большому коэффициенту распределения РЗЭ между кристаллитами кубического фторида свинца и стеклофазой. Исследование этих систем показало, что такое эффективное распределение возможно только с кубической фазой фторида свинца (и не происходит с ромбической фазой). Образование твердых растворов фторида свинца с редкоземельными фторидами стабилизирует высокотемпературную кубическую фазу как при кристаллизации из стеклофазы, так и из растворов даже при низких температурах.

На основе данных о стабилизации высокотемпературных фаз разработана концепция повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем увеличения общей концентрации редкоземельных добавок введением двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая - за стабилизацию большей объемной доли кристаллической фазы нужной структуры.



**Вторая глава** посвящена разработке люминесцентных материалов, которые могут применяться в качестве комплексного препарата для диагностики и лечения рака. Предложен препарат на основе гадолиний-боратного стекла, активированного неодимом, который соединяет в себе свойства контрастирующего агента для МТР-диагностики, люминесцентного материала для флуоресцентной диагностики и носителя изотопа  $^{10}\text{B}$  для нейтронозахватной терапии. Предполагается, что такой препарат позволит обнаруживать опухоли разных размеров, на разной глубине, и выполнять лечение пораженных тканей в рамках одного введения препарата.

Для объединения всех требований выбраны стеклующиеся составы в системе  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ , в которые для снижения твердости добавлены  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{GdF}_3$ . Спектрально-люминесцентные свойства исследованы для стеклянных объемных образцов (пластин), порошков с размерами 50-200 нм в виде коллоидного раствора и биотканей лабораторной мыши с накопившимся через 1 час после внутривенного введения препаратом. Отмечены изменения контура спектра и времени жизни возбужденного состояния  $^4\text{F}_{3/2}$  при переходе к наночастицам. Исследования на лабораторных мышках показали, что частицы препарата не вызывают токсического эффекта, и накапливаются преимущественно в легких и печени лабораторной мыши.

**Третья глава** посвящена получению органо-неорганических гибридных материалов на основе неорганических матриц и органических люминофоров. Для синтеза были применены три методики: расплавная методика, методика соосаждения из растворов и методика напыления тонких пленок с последующей лазерной обработкой. В качестве неорганических матриц применяли оксид бора, фторид и оксид свинца и легкоплавкие оксофторидные свинцово-боратные стекла, в качестве органических люминесцентных компонентов 8-оксихиноляты и  $\beta$ -дикетонаты металлов и отдельные лиганды. Показано, что все три методики синтеза позволяют получать близкие по спектрально-люминесцентным и спектрально-кинетическим свойствам излучающие центры, что говорит об общем характере протекающих реакций. В большинстве случаев это связано с высокой способностью свинца образовывать комплексные соединения. В рамках исследования структуры объемных гибридных материалов методом

ИК-Фурье спектроскопии показано, что в гибридных материалах, полученных расплавной методикой, сохраняется около 20% органических компонентов.

### **Основные замечания и вопросы по работе**

1. В первой главе не проведено детального сравнения спектральных свойств фтороборатных систем  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$ ,  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-LnF}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La, Lu}$ ),  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$  и  $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ . Внутри каждой системы подробно отмечено влияние состава на смещение или изменение контуров спектров люминесценции, а между системами такого сравнения не проведено.
2. В третьей главе структура гибридных материалов методом ИК-Фурье спектроскопии исследована только для объемных материалов, было бы интересным также исследовать и порошковые гибридные материалы и тоже оценить долю сохраненных в них органических компонентов.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к практическому использованию для синтеза оксофторидных гетерофазных люминесцентных материалов с заданными свойствами.

### **Заключение**

Рассмотренная диссертационная работа обладает актуальностью, а представленные в ней результаты достоверны и обладают научной новизной. Результаты работы были доложены на тематических международных и отечественных конференциях, и опубликованы в ведущих научных рецензируемых журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертационной работы.

Диссертация логично построена и связно изложена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники:



внедрены люминесцентные составы для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах ведущих государственных музеев), и изложены **новые научно обоснованные технологические решения** в области синтеза новых материалов для фотоники (разработаны метод повышения эффективности люминесцентных прозрачных гетерофазных оксофторидных материалов и новые методики получения люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов), внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

По своей, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Гетерофазные люминесцентные материалы на основе оксогалогенидных систем» полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к докторским диссертациям.

В связи с вышеизложенным, автор работы Петрова Ольга Борисовна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

15.07.2019

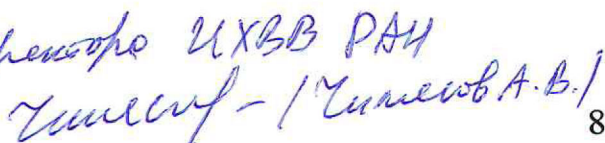
Официальный оппонент,  
ведущий научный сотрудник  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых  
Российской академии наук,  
доктор химических наук

 И. В. Скрипачев

Скрипачев Игорь Владимирович  
Адрес: 603126, г. Нижний Новгород, ул. Родионова, д. 180 кв.226.  
E-mail: skripachev@ihps.nnov.ru  
Официальный телефон: 8 (831)4627192

Подпись руки ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, доктора химических наук И. В. Скрипачева удостоверяю:



 Зам. директора ИХВВ РАН  
Численков - /Численков А.В./