

## 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 специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Диссертация Петровой Ольги Борисовны посвящена решению важной задачи получения новых люминесцентных материалов с уникальными свойствами, которые могут применяться в различных областях жизни от источников белого света до медицинских препаратов и материалов скрытой маркировки произведений искусства. Решение автор нашел в области многокомпонентных материалов, соединяющих различные фазы и/или компоненты – стеклянные и кристаллические фазы, оксидные и галогенидные, органические и неорганические компоненты. В результате получен целый ряд новых материалов, которые можно условно разбить на несколько групп (оксогалогенидные стекла и стеклокристаллические материалы, гадолиниевые порошковые препараты биофотоники, органо-неорганические объемные, порошковые и пленочные материалы) и разработаны подходы к управлению спектрально-люминесцентными свойствами в каждой из этих групп. Применение различных методов синтеза позволило варьировать параметры состава, структуры и свойств материалов и получать люминесцентные материалы в виде объемных образцов, порошков разной степени дисперсности, тонкопленочных структур.

**Обоснованность научных положений**, касающихся результатов получения прозрачных стеклокристаллических материалов, объемных и порошковых гадолиниевых боратных препаратов, органо-неорганических материалов подтверждены экспериментальными результатами, поддержкой работы грантами

РНФ, ФЦП, госзадания и внедрением результатов работы для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах ведущих государственных музеев. **Обоснованность и достоверность** результатов обеспечивается применением комплекса современных взаимодополняющих методов физико-химического анализа, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия (РФА), сканирующая электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный зондовый анализ, дифференциально-термический анализ (ДТА), спектроскопия динамического рассеяния, спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС), спектрально-абсорбционный анализ, включая ИК-Фурье спектроскопию, флуоресцентная микроскопия, комплекс спектрально-люминесцентных методов, включающий исследования спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции и кинетики затухания фотолюминесценции, исследования спектров люминесценции на живых биообъектах. Исследования проведены с использованием современного оборудования ведущих производителей. Достоверность полученных результатов обеспечивается статистически значимым массивом полученных данных и их воспроизводимостью. Подтверждением **достоверности и новизны**, полученных в работе результатов, является публикации в рецензируемых высокорейтинговых международных научных журналах.

**Практическая значимость** выполненной Петровой О.Б. диссертационной работы заключается в применении полученных стеклокристаллических материалов в качестве люминесцентных компонентов маркировочных 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. Данные по стеклообразованию и свойствам стекол в системах:  $M^1O_{1-1.5}-B_2O_3-M^2X_{2-3}$  ( $M^1=Ba, Pb, La, Gd$ ;  $M^2=Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu$ ;  $X=F, Cl$ ) носят справочный характер и могут применяться для дальнейшей разработки материалов фотоники. Полученные стеклянные материалы на ос-

новые фторобораты гадолиния, активированного  $\text{Nd}^{3+}$ , являются перспективными в качестве диагностического зонда и препарата фотодинамической и бор-нейтрон-захватной терапии рака.

**Научная новизна** работы Петровой О.Б. состоит в разработке принципиально нового метода получения 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. Лазерно-индуцированное изменение люминесцентных характеристик тонкопленочных гетерофазных органо-неорганических гибридных структур может найти применение при создании устройств записи и хранения информации, а также для создания изображений.

- Создан новый метод синтеза люминесцентных гибридных материалов в виде объемных и наноразмерных структур путем проведения высокотемпературной обменной реакции между органическими компонентами и неорганическими матрицами на основе оксогалогенидных легкоплавких стекол и Pb-содержащих соединений.
- Разработана концепция повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая - за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы. Применимость концепции показана на примере систем  $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-LaF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3\text{-LuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ .
- Изучены спектрально-люминесцентные характеристики стеклянных и стеклокристаллических материалов в системах:  $\text{M}^1\text{O}_{1-1.5}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}^2\text{X}_{2-3}$  ( $\text{M}^1=\text{Ba, Pb, La, Gd}$ ;  $\text{M}^2=\text{Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu}$ ;  $\text{X}=\text{F, Cl}$ )
- Установлено, что в системах  $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$  возможно получение эффек-

тивных гетерофазных люминесцентных материалов при контролируемой кристаллизации.

Результаты диссертационной работы были доложены на ведущих научных международных конференциях в области технологии функциональных материалов, оптики и фотоники и были опубликованы в следующих рецензируемых 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.

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** автор диссертационной работы обосновывает актуальность работы, показывает научную новизну и практическую 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.

**В первой главе**, посвященной стеклянным и стеклокристаллическим люминесцентным материалам в боратных и силикатных оксогалогенидных системах, рассмотрено несколько серий оксогалогенидных материалов: барий-боратные, лантан-боратные, свинцово-боратные и свинцово-силикатные материалы. Общий подход к материалам состоял в рассмотрении соответствующей стеклующейся системы, добавлении в нее галогенидных компонентов в максимальной, позволяющей получать стекла оптического качества, концентрации и легировании редкоземельными галогенидами, в первую очередь  $\text{NdF}_3$  ( $\text{NdCl}_3$ ), а также  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{ErF}_3$  и  $\text{EuF}_3$ . На примере 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 фторидных компонентов при синтезе стекол, а на пример системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$  ( $\text{LaCl}_3$ ) 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. Кристаллические фазы охарактеризованы методами РФА и КРС. Основной целью было получения материалов с одной кристаллической галогенидной фазой и эффективным распределением РЗЭ в эту фазу с низкочастотным фононным спектром. Вхождение РЗЭ в кристаллические фазы оценивалось по данным РФА и изменению спектров люминесценции РЗЭ на чувствительных к окружению электронных переходах. В результате наиболее перспективными оказались свинцовые фтороборатные и фторосиликатные системы, благодаря большому коэффициенту распределения РЗЭ между кристаллитами кубического фторида свинца и стеклофазой, причем образование твердых растворов с РЗЭ стабилизирует кубическую фазу фторида свинца.

Последний раздел первой главы посвящен разработке концепции повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая - за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы

**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 одновременно может быть контрастирующим агентом в МТР-диагностике, носителем активного иона во флуоресцентной диагностике и носителем изотопа  $^{10}\text{B}$  в нейтронозахватной терапии,

что позволит обнаруживать опухоли разных размеров и на разной глубине, и сразу выполнять лечение пораженных тканей.

Были исследованы спектрально-люминесцентные свойства стекол в системе  $Gd_2O_3-B_2O_3-Nd_2O_3$  (а также с добавлением  $Na_2O$  и  $GdF_3$  для снижения твердости) после синтеза, в виде коллоидного раствора частиц 50-200 нм, полученных методом многоступенчатого измельчения, диспергирования и химического травления и накопившихся в биотканях лабораторной мыши через 1 час после внутривенного введения. Отмечены изменения контура спектра и времени жизни возбужденного состояния  $^4F_{3/2}$ . Исследования на лабораторных животных показали, что частицы препарата не вызывают токсического эффекта, и имеют тенденцию накапливаться преимущественно в легких и печени лабораторной мыши.

**Третья глава** посвящена разработке и 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 функциональных компонентов  $\delta$ -оксихиноляты и  $\beta$ -дикетонаты металлов и отдельные лиганды.

Все вышесказанное позволяет заключить, что полученные автором результаты и выводы обладают **новизной**:

- Создан новый метод синтеза люминесцентных гибридных материалов в виде объемных и наноразмерных структур путем проведения высокотемпературной обменной реакции между органическими компонентами и неорганическими матрицами на основе оксогалогенидных легкоплавких стекол и Pb-содержащих соединений.
- Разработана концепция повышения эффективности люминесценции стек-

локристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая - за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы. Применимость концепции показана на примере систем  $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-LaF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3\text{-LuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ .

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

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

1. Для большинства люминесцентных материалов не проведены исследования при низких температурах (77 К) относительно изменения структуры оптических центров и определения кинетики затухания люминесценции, что является несомненно справочными данными.

2. Во второй главе завершены исследования на лабораторных животных в начальной стадии испытаний, т. е. не исследовано взаимодействие препаратов с опухолями, не приведены итоги лечения и дальнейшие последствия.

3. Для новых гибридных материалов представляет интерес исследовать квантовый выход люминесценции.

4. Каковы количественные оценки однородности новых многокомпонентных материалов?

5. В работе большинство спектров представлено в относительных единицах. Хотелось бы знать количественные значения (в процентах).

6. Планируется ли внедрять результаты диссертационного исследования в

других областях, кроме указанных.

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:

Области исследований, пункт 1 - Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники, диэлектрики, металлы, технологические среды и приборы микроэлектроники и функциональной электроники

- – разработана методика получения люминесцентных прозрачных гетерофазных оксофторидных материалов;
- – разработана методика расплавного синтеза новых органо-неорганических гибридных материалов.

Области исследований, пункт 4 - Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических моделей новых материалов и при-



боров по п.1, технологических процессов их изготовления, а также моделей проектирования соответствующего технологического оборудования.

- – разработана методика расплавного синтеза новых органо-неорганических гибридных материалов и предложена ее физико-химическая модель.

Области исследований, пункт 5 - Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники.

- – исследованы физико-химические принципы формирования кристаллических фаз в фтороборатных прекурсоров и люминесцентных гибридных материалов (область исследования п. 5).

Диссертационная работа Петровой Ольга Борисовны «Гетерофазные люминесцентные материалы на основе оксогалогенидных систем», представленная на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований **решена научная проблема**, имеющая важное хозяйственное и культурное значение (разработаны и 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 новые методики получения люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов и повышения эффективности люминесцентных прозрачных гетерофазных оксофторидных 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 люми-

несцентные 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.

Официальный оппонент,  
главный научный сотрудник,  
профессор кафедры физической и  
коллоидной химии, директор ИВЦ  
«Центр инфракрасных волоконных  
технологий» Химико-  
технологического института  
ФГАОУ ВО «Уральский федераль-  
ный университет имени первого  
Президента России Б. Н. Ельцина»,  
доктор технических наук,

Л. В. Жукова

Жукова Лия Васильевна

Адрес: 620002, Россия, Свердловская область, город Екатеринбург,  
микрорайон Втузгородок, улица Мира, 19

E-mail: [l.v.zhukova@urfu.ru](mailto:l.v.zhukova@urfu.ru)

Официальный телефон: +7 (343) 375-47-13

Подпись руки главного научного сотрудника, профессора кафедры физической и коллоидной химии, директора ИВЦ «Центр инфракрасных волоконных технологий» Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», доктора технических наук, Жуковой Лии Васильевны удостоверяю:

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ  
ОЗЕРЕЦ Н.Н.

