

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шергина Александра Владимировича

на тему «**Физико-химические закономерности ионообменного синтеза и люминесценции порошков состава $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ со структурой граната**»

по специальности 1.4.4 Физическая химия

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Диссертационная работа Шергина Александра Владимировича посвящена установлению закономерностей ионообменного синтеза люминофоров на основе алюмоиттриевого граната, легированного ионами европия.

Актуальность диссертационного исследования. Алюмоиттриевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), легированный ионами редкоземельных элементов, обладает высокой термической и химической стабильностью и способностью к изовалентному замещению катионов иттрия на ионы редкоземельных элементов, что делает YAG перспективной матрицей для создания люминофоров, лазеров и сцинтилляционных материалов. Практическая реализация потенциала YAG:Eu сдерживается ограничениями традиционных методов синтеза. В этом плане перспективным направлением в синтезе YAG:Eu представляется использование катионообменной органической матрицы, обладающей трехмерным каркасом, в которой в процессе взаимодействия с ней могут быть распределены катионы с точно заданной стехиометрией. В настоящей работе ион-допант Eu^{3+} выбран в качестве легирующей добавки для YAG в качестве спектроскопического зонда, люминесценция которого чувствительна к его концентрации и к условиям синтеза. В связи с этим разработка методов синтеза, позволяющих не только получать наноразмерные частицы сложных оксидов, но контролировать их структуру и физико-химические свойства, является актуальным направлением современной химии и материаловедения.

Для решения поставленных в работе задач использовался **комплекс современных методов исследования**. Состав, аттестацию реакционного процесса, структуру продуктов синтеза исследовали с помощью спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S, методом термогравиметрии с синхронным масс-спектроскопическим детектированием газообразных продуктов на приборе NETZSCH STA 409 PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром NETZSCH QMS 403C Aëlos. Фазовый состав, морфологию и размер частиц, люминесцентные характеристики порошков YAG, и YAG:Eu, полученных на катионообменной матрице, исследовали с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М, комплекса сканирующей электронной

микроскопии Jeol JSM-7001F и спектрофлуориметра Horiba FluoroLog-3 соответственно. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием специализированных программных пакетов Powder Cell, Origin, MS Excel. Выбор методов исследования обоснован и соответствует современному состоянию экспериментальных возможностей, что определяют **достоверность и надежность** полученных данных.

Научная новизна работы. В работе впервые предложен и реализован подход к ионообменному синтезу нанопорошков алюмоиттриевого граната, с использованием катионообменной матрицы. Установлены оптимальные условия получения однофазных нанопорошков $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$. Определены закономерности влияния параметров ионообменного синтеза (времени сорбции, режимов термообработки) на фазовый состав и морфологию продукта. С использованием комплекса люминесцентных методов анализа впервые установлено, что концентрационное тушение люминесценции $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ при $x \geq 0,30$ а.е обусловлено ионов кластеризацией Eu^{3+} , инициированной пространственной неоднородностью распределения катионов на стадии ионообменной сорбции. Показано, что критическая концентрация ионов Eu^{3+} , равная 0,20 а.е., обеспечивает оптимальное сочетание интенсивности люминесценции и цветовых характеристик излучения с максимальной чистотой красного цвета 74,1%. В качестве важного **практического результата** следует выделить то, что разработка метода синтеза нанопорошков YAG:Eu на катионообменной матрице обеспечивает получение однофазных продуктов при относительно низких температурах термообработки, позволяющей получать твердые растворы $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ с максимальной интенсивностью люминесценции и высокой чистотой красного цвета. Полученные автором экспериментальные результаты имеют **фундаментальный материаловедческий характер**, поскольку служат физико-химической основой оригинального синтетического подхода к созданию материалов.

Материал диссертационной работы Шергина А.В. представлен на 124 страницах, включает 48 рисунков и 10 таблиц. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, который насчитывает 137 источников.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлены результаты анализа литературных данных, а именно современного состояния исследований в области синтеза и свойств алюмоиттриевого граната (YAG), легированного ионами редкоземельных элементов. Рассмотрена кристаллическая структура YAG, описаны особенности люминесценции ионов РЗЭ, изложены основные положения теории Джадда-

Оффельта применительно к иону Eu^{3+} , обоснована необходимость исследования ионообменного синтеза с использованием катионообменной матрицы, а также сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описываются методы синтеза и экспериментальных исследований, применяемые в настоящей работе, а также методы анализа экспериментальных данных.

Третья глава посвящена изучению структуры катионообменной матрицы и исследованию процессов сорбции ионов иттрия и алюминия из водного раствора, а также влиянию различных условий ионообменного синтеза на фазовый состав YAG.

В четвертой главе рассмотрено влияние добавки Eu^{3+} на фазовый состав, структуру и люминесцентные свойства порошков YAG.

На основании анализа представленных в диссертационной работе результатов автором сформулированы **выводы**, соответствующие цели работы и поставленным задачам.

Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертационной работы и ее выводы.

Результаты диссертационной работы Шергина А.В. были представлены на российских и международных конференциях. Основные результаты работы опубликованы в 5 научных статьях в изданиях, определенных ВАК РФ и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus. Диссертационная работа и автореферат хорошо иллюстрированы. Полученные результаты и выводы соответствуют поставленным задачам.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертацией и авторефератом возникли следующие **вопросы**:

1. Проведен ли анализ рентгеновских дифракционных максимумов, определяющий вклады уширения линий за счет неомогенности, микронапряжений и наноразмерности частиц полученных образцов?
2. Как меняется удельная площадь поверхности частиц при изменении условий отжига (времени и температуры)? Определена ли дисперсия размера частиц как функция времени отжига при различных температурах?
3. Неясно, использованы ли стабилизаторы (ПЭГ, ЭДТА и т.д.) для предотвращения агломерации частиц?
4. Какими методами было показано отсутствие в образцах примесей?
5. Зависят ли цветовые характеристики люминесценции от размера частиц?
6. Как доказана неравномерность распределения ионов европия по регулярным позициям кристаллической решетки при образовании твердых растворов замещения?

7. Можно ли предположить или опровергнуть другие возможные механизмы концентрационного тушения люминесценции в образцах $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ помимо кластеризации допантов (например, за счет деформационных искажений кристаллической решетки и безизлучательных потерь)?

Замечания: В работе отсутствуют ИК-спектры и элементный анализ (картирование) полученных образцов. В автореферате «сбита» нумерация выводов (начинается с 7 пункта).

Считаю, что диссертационная работа Шергина Александра Владимировича на тему «Физико-химические закономерности ионообменного синтеза и люминесценции порошков состава $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ со структурой граната» представляет собой законченное научное исследование и отвечает требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 (в действующей редакции), а ее автор, Шергин Александр Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент,
Красненко Татьяна Илларионовна,
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
лаборатории оксидных систем
ФГБУН Институт химии твердого тела
УрО РАН

«18» августа 2026 г.

Красненко Т.И.

Подпись Т.И. Красненко заверяю:
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.

Липина О.А.

Контактная информация:

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91,

ИХТТ УрО РАН

Телефон: +7 (343) 362-33-03

E-mail: krasnenko@ihim.uran.ru