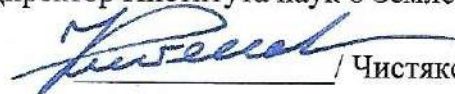


УТВЕРЖДАЮ:

Директор Института наук о Земле СПбГУ

 / Чистяков К.В. /

« 13 » 09 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Актуальность темы диссертации

Разработка новых материалов на основе известных неорганических соединений имеет решающее значение для различных отраслей промышленности, поскольку они могут предложить улучшенные характеристики и способствовать развитию таких технологий, как передовая электроника, системы хранения энергии и решения по восстановлению окружающей среды. Постоянные исследования и производство новых неорганических материалов стимулируют прогресс, повышают устойчивость материалов и отвечают меняющимся потребностям общества. Понимание взаимосвязи между составом, структурой и свойствами материалов позволяет изменять и улучшать их свойства. Одной из актуальных задач является разработка новых люминофоров для светодиодов с целью повышения эффективности, интенсивности, цветопередачи и стабильности материалов. Светодиодная технология с ее низким потреблением энергии заменяет традиционные источники освещения, что приводит к значительной глобальной экономии энергии и сокращению выбросов углекислого газа. Светодиоды белого свечения обладают такими преимуществами, как компактность и долговечность, однако коммерческие люминофоры часто имеют такие недостатки, как ограниченная цветопередача и низкая эффективность передачи энергии. Бораты являются перспективными матрицами для фотолюминофоров из-за их стабильности, экономической эффективности их получения и структурного разнообразия, находя применение в различных промышленных областях. Люминофоры, подходящие для светодиодов, должны обладать высоким уровнем поглощения в ближнем УФ- или синем свете, высокой эффективностью люминесценции, устойчивостью к атмосферным условиям, простыми условиями синтеза и низким воздействием на окружающую среду.

Обоснованность и достоверность результатов исследований

Обоснованность и достоверность результатов работы обусловлены: 1. Применением комплекса экспериментальных исследовательских методов и использованием современного сертифицированного оборудования. 2. Согласованностью результатов исследования, полученных с помощью различных методов. 3. Точностью полученных данных. 4. Воспроизводимостью результатов исследования. 5. Обсуждением полученных результатов с ведущими специалистами.

Научная новизна проведенных исследований и полученных результатов

1. Впервые кристаллизацией из стеклокерамики синтезированы 6 серий твердых растворов на основе боратной матрицы $BaBi_2B_2O_7$, активированной и со-активированной редкоземельными элементами ($REE = Sm, Eu, Tb, Tm$): 32 новых представителя;

1.1. Уточнено 8 кристаллических структур по монокристалльным данным твердых растворов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.3$), $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.3, 0.4$). Данные о кристаллической структуре подтверждаются спектрами комбинационного рассеяния света.

1.2. Изучены термические свойства бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ методами высокотемпературной терморентгенографии и комплексного термического анализа (ДСК+ТГ), установлены температуры кристаллизации и плавления, выявлена термическая стабильность бората в широком интервале температур.

1.3. На основании спектров люминесценции концентрационных серий $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ установлено, что максимальная оптимальная концентрация ионов-активаторов достигается при одновременном вхождении ионов редкоземельных элементов в позиции $M1$ и $M2$.

2. Получена новая серия твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.01-0.3$) методом кристаллизации из расплава.

2.1. Впервые уточнена кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ в анизотропном приближении по монокристалльным данным. На основании анализа заселенностей кристаллографических позиций в кристаллической структуре боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba, M} = \text{Ln, Y, Bi}$) выявлена закономерность заселения наименьших по объему полиэдра позиций атомами с меньшим ионным радиусом и предложено описание изоморфных замещений с позиции фактора структурного разнообразия.

2.2. Изучено термическое расширение боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ методом высокотемпературной терморентгенографии, обнаружены перегибы на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки. Уточнена кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ в интервале температур 600—800 °С (40 точек), включая заселенности позиций; установлено, что обнаруженные ранее перегибы на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки для боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ происходят вследствие перераспределения катионов по позициям с повышением температуры.

2.3. Изучены колебательные спектры, люминесцентные и термолюминесцентные свойства серии твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$.

Теоретическая и практическая значимость

Бораты, активированные редкоземельными ионами, исследованные в работе, могут иметь различные области применения: $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ могут служить флуоресцентными термометрами благодаря своей температурно-зависимой люминесценции. Бораты, как $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$, перспективны в качестве матриц для светодиодов белого свечения. Кроме того, твердые растворы $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$, являются настраиваемыми красноизлучающими фотолуминофорами и могут найти применение в высокотехнологичных устройствах, требующих точной настройки цвета. Эти фотолуминофоры демонстрируют термическую стабильность, что имеет решающее значение для промышленных применений. Данные о термическом расширении подтверждают стабильность изучаемых боратов в диапазоне рабочих температур высокоточных устройств.

Личный вклад автора

Личный вклад автора включает синтез всех изученных боратов, проведение рентгенофазового анализа для определения фазового состава и параметров элементарной

ячейки, уточнение кристаллических структур с использованием монокристалльных данных, обработку данных терморентгенографии, уточнение параметров элементарной ячейки в широком диапазоне температур и расчет коэффициентов теплового расширения. Кроме того, автор принимал участие в интерпретации данных по люминесценции, Рамановской и ИК-спектроскопии. Результаты обсуждались и интерпретировались совместно с научным руководителем и соавторами совместных публикаций.

Замечания по диссертационной работе

Существенные недостатки работы не выявлены.

Общая характеристика диссертационной работ

Представленная диссертация характеризуется значительными научной и практической значимостью, результаты работы обладают высокой достоверностью. Особенно следует отметить большой объем работы по синтезу 42 представителей боратов, уточнению 9 кристаллических структур, обработке 43 терморентгеновских экспериментов. Кроме того, результаты комплекса методов исследования согласованы между собой и дополняют друг друга. Результаты исследования опубликованы в 3 научных статьях, неоднократно представлены на международных и национальных конференциях (25 тезисов докладов).

Учитывая вышесказанное, диссертация Деминой Софьи Владимировны «Новые твердые растворы на основе Ва-содержащих боратов V_i и Y : термическое поведение, кристаллическое строение и фотолюминесценция», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, является научно-квалификационной работой. Полученные результаты важны для разработки новых люминесцентных материалов, а также в качестве научного задела для будущих исследований.

Заключение

По итогам рассмотрения и обсуждения диссертации Деминой Софьи Владимировны, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, по теме «Новые твердые растворы на основе Ва-содержащих боратов V_i и Y : термическое поведение, кристаллическое строение и фотолюминесценция» по научной специальности 1.6.4 Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых и выполненной в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» и в филиале НИЦ «Курчатовский институт» – Петербургский институт ядерной физики – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС) г. Санкт-Петербург, Россия, 2024 г., а также представленных соискателем научных публикаций, в которых излагаются основные научные результаты диссертации, приняты следующие решения, замечания и рекомендации:

Диссертационная работа Деминой Софьи Владимировны «Новые твердые растворы на основе Ва-содержащих боратов V_i и Y : термическое поведение, кристаллическое строение и фотолюминесценция»,

представленная на соискание уч. Степени кандидата химических наук по

специальности 1.6.4 Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические

методы поисков полезных ископаемых соответствует требованиям и рекомендуется

к защите в Дис. Совете СПбГУ по специальности 1.6.4 Минералогия,

кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Нарушения со стороны _____ Деминой Софьи Владимировны _____

ФИО соискателя

п. 11 Приказа СПбГУ от «19» ноября 2021 г. №11181/1

_____ не выявлены _____

не выявлены, выявлены

и Приказа СПбГУ от 03.07.2023 № 9287/1

_____ не выявлены _____

не выявлены, выявлены

Все (либо указать исключения) основные выносимые на защиту научные материалы диссертации опубликованы в предложенных соискателем статьях:

1. Demina S.V., Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Bubnova R.S., Biryukov Y.P., Firsova V.A., Filatov S.K. Synthesis, crystal structure, photoluminescence and thermal expansion of $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$ ($x = 0-0.3$) solid solutions // *Ceramics. Int.* 2023. Vol. 49. P. 6459–6469.
2. Shablinskii A. P., Povolotskiy, A. V., Kolesnikov I. E., Biryukov Y. P., Bubnova R. S., Avdontceva M. S., Demina S. V., Filatov S. K. Novel red-emitting color-tunable phosphors $BaBi_{2-x}Eu_xB_2O_7$ ($x = 0-0.40$): Study of the crystal structure and luminescence // *J Solid State Chem.* 2022. Vol. 307. P. 122837.
3. Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Термическое расширение бората $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ // *Физика и химия стекла.* 2021. С. 47(6). С.1–6.

Коллектив сотрудников _____ кафедры кристаллографии Института Наук о Земле _____
СПбГУ

наименование подразделения

_____ рекомендовал _____

рекомендовал / не рекомендовал / рекомендовал при условии устранения замечаний

диссертацию Деминой Софьи Владимировны по теме «Новые твердые растворы на основе Ва-содержащих боратов Вi и Y: термическое поведение, кристаллическое строение и фотолюминесценция» к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.6.4 Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Потенциальные кандидаты в члены диссертационного совета СПбГУ:

1. Кривовичев Сергей Владимирович, д.г.-м.н., Академик Российской академии наук, профессор, Генеральный директор Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр» Российской академии наук. s.krivovichev@ksc.ru
2. Гуржий Владислав Владимирович, д.г.-м.н., профессор каф. кристаллографии Института Наук о Земле СПбГУ. vladislav.gurzhiy@spbu.ru
3. Аксенов Сергей Михайлович, д.х.н., заведующий Лабораторией арктической минералогии и материаловедения, Центр наноматериаловедения, Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр РАН, s.aksenov@ksc.ru

4. Брусницын Алексей Ильич, д.г.-м.н., профессор, заведующий кафедрой минералогии Института Наук о Земле СПбГУ. a.brusnitsin@spbu.ru

5. Соколова Елена Вадимовна, д.г.-м.н., профессор факультета наук о Земле, факультета окружающей среды, Земли и ресурсов Клейтона Х. Риддела, Университета Манитобы (Department of Earth Sciences, Clayton H. Riddell Faculty of Environment, Earth, and Resources, University of Manitoba) г. Виннипег, Канада. elena.sokolova@umanitoba.ca

При проведении голосования коллектива сотрудников подразделения (протокол заседания № 3 (43/1/13-02-3) от 12.04.2024) в количестве 10 человек, участвовавших в заседании из 14 человек штатного состава:

Проголосовали «за»: 10,

«против»: 0,

«воздержались»: 0.

Подписал: зав. каф. кристаллографии

(должность)

Института наук о Земле СПбГУ

(наименование структурного подразделения)

Д.Г.-М.Н.

(ученая степень)

(ученое звание)

Подпись от руки

Золотарева А.А.

УДОСТОВЕРЯЮ

Федеральный
институт
по кадрам

13» 09 2024 г.

(подпись)

А.А. Золотарев 13.09.2024

Расшифровка подписи, дата

