

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета о диссертации Деминой Софьи Владимировны на тему: «НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ Ва-СОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ Вi и Y: ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Диссертационная работа С. В. Деминой направлена на разработку фундаментальных основ создания эффективных люминофоров на основе новых твердых растворов барийсодержащих боратов висмута и иттербия, легированных редкоземельными элементами. Автором проведен большой объем экспериментальных исследований с использованием сложных и трудоемких процедур синтеза. Впервые получено 7 новых серий твердых растворов, уточнены параметры элементарных ячеек 42 кристаллических фаз, проведен монокристалльный рентгеноструктурный анализ 9 фаз. С применением широкого спектра аналитических методов выявлены особенности термического поведения, люминесцентных свойств и их взаимосвязь со структурой новых фаз и распределением катионов по позициям. Определены области гомогенности и концентрации легирующих примесей, обеспечивающие наиболее интенсивную фотолюминесценцию в красной и зеленой областях спектра.

Диссертация С. В. Деминой состоит из введения, четырех глав, выводов, перечня сокращений, списка цитируемой литературы из 150 наименований и приложения. Объем диссертации составляет 162 страницы.

В Главе 1, Литературном обзоре, охарактеризованы основные подходы к классификации боратов, приведены сведения о природных боратах щелочноземельных и редкоземельных металлов. Проанализированы данные по кристаллохимии боратов систем ВаО–М<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> (М = Y, Eu<sup>3+</sup>, Вi<sup>3+</sup>) и АВi<sub>2</sub>В<sub>2</sub>О<sub>7</sub> (А = Са, Sr, Ва), их люминесцентным свойствам и особенностям термического расширения. В Главе 2 изложены методы синтеза соединений – кристаллизация из стеклокерамики и кристаллизация из расплава, перечислены используемые аналитические методы исследования, включающие рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, терморентгенографию, люминесцентную спектроскопию и ряд иных методов. В Главе 3 обсуждаются результаты рентгеноструктурных исследований боратов ВаВi<sub>2</sub>В<sub>2</sub>О<sub>7</sub>, легированных и солегирированных ионами редкоземельных элементов, особенности их термического поведения, спектров комбинационного рассеяния, люминесценции. Глава 4 посвящена исследованию структуры и свойств боратов Ва<sub>3</sub>Eu<sub>2</sub>(ВО<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и Ва<sub>3</sub>Y<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>(ВО<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, в том числе, изучению температурной стабильности фотолюминесценции.

Диссертация написана грамотным понятным языком и, в целом, оставляет самое хорошее впечатление. Защищаемые положения надежно обоснованы результатами исследований.

Значимость и актуальность полученных данных подтверждается тремя публикациями в рейтинговых изданиях *Ceramics International*, *Journal of Solid State Chemistry*, *Физика и химия стекла*, а также представлением результатов на многочисленных международных и национальных конференциях.

Вместе с тем, к содержательной части работы есть несколько вопросов и замечаний:

– На стр. 37 указано, что: «Ниже, в п. 3.1.5, стр. 69 проведено сопоставление величины концентрационного тушения в семействе ...». На стр. 69 информации о концентрациях, при которых наблюдается концентрационное тушение люминесценции (по-видимому, именно это имел в виду автор) обнаружить не удалось.

– На Стр. 71 автор, комментируя Рис. 28б и Таблицу 8 отмечает, что изменение координат цветности связано, в том числе, с «уменьшением интенсивности собственной



люминесценции кристаллической матрицы по отношению к концентрации ионов активатора». На Рис. 28б приведен спектр люминесценции при возбуждении длиной волны 300 нм в диапазоне от 500 нм. Что именно автор относит к собственной люминесценции и, соответственно, для какого спектрального диапазона рассчитаны координаты цветности?

– С чем связана интенсивная собственная люминесценция матрицы  $BaBi_2V_2O_7$ , представленная далее, например, на Стр. 88, Рис. 42б, Стр. 100, Рис. 56б?

– Стр. 82. Насколько концентрация  $Sm\ x = 0.05$  может считаться *оптимальной*, если при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается *монотонное* падение интенсивности люминесценции?

– Представляется не вполне корректным использование термина термолюминесценция (п. 4.7, стр. 122). Под термолюминесценцией принято понимать свечение в процессе нагревания вещества, предварительно возбужденного жестким излучением (см., например, Шварц К. К. и др. Термолюминесцентная дозиметрия. 1968. 188 с; C. Furetta. Handbook of thermoluminescence, World Scientific, 2003). В диссертационной работе автором изучены температурные зависимости интенсивности спектров фотолюминесценции.

В работе присутствуют небольшие стилистические погрешности, которых, к чести соискателя, очень немного. К подобным недочетам можно отнести подрисовочную подпись к Рис. 69, Стр.121, «График концентрационной зависимости времени жизни боратов ...». По-видимому, речь идет о кинетике затухания люминесценции.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

С учетом всего вышесказанного полагаю:

Содержание диссертации Деминой Софьи Владимировны на тему: «Новые твердые растворы на основе Ва-содержащих боратов  $Vi$  и  $Y$ : термическое поведение, кристаллическое строение и фотолюминесценция» соответствует шифру специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой с применением комплексного подхода для Ва-содержащих боратов  $Vi$  и  $Y$ , легированных редкоземельными элементами, автором установлены оптимальные составы и условия синтеза, взаимосвязь термического расширения, люминесцентных характеристик и распределения элементов по позициям. Полученные результаты имеют не только фундаментальное, но и важное прикладное значение, открывая возможность для использования новых фаз в качестве люминофоров в светодиодах белого света (wLED).

Нарушения пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук соискателем ученой степени мною не установлено.

Диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в СПбГУ.

Член диссертационного совета

Д.Е.м.н. Профессор РАН,

Ведущий научный сотрудник ИГМ СО РАН

*Беккер*

Т. Б. Беккер

12.12.2024г. Дата



**ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ**

З.В. КАНЦЕЛЯРИЕЙ

ШИПОВА

Е.Е.

12.12.2024г.