

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Деминой Софьи Владимировны на тему: «Новые твердые растворы на основе Ва-содержащих боратов Vi 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

Актуальность представленной работы не вызывает сомнения. Одной из важнейших задач, направленных на усовершенствование используемых в настоящее время LEDs, является повышение индекса цветопередачи и настройка коррелированной цветовой температуры за счет создания новых люминофоров с улучшенными характеристиками. Решение данной задачи требует систематического изучения влияния различных легирующих примесей на характеристики люминофора. При этом важным аспектом является выбор матрицы. В представленной работе в качестве оптической матрицы впервые предлагается использовать сложные оксиды на основе боратов висмута $BaBi_2B_2O_7$ и $Ba_3M_2(VO_3)_4$ ($M = Y, Eu$). Данные соединения характеризуются высокой химической и термической стойкостью, а присущая им существенная изоморфная емкость по отношению к РЗЭ указывает на их перспективность для решения различных задач фотоники, а именно, создания лазерных материалов, светодиодов и др.

В ходе исследования Деминой Софьи Владимировны решались задачи разработки методик синтеза $BaBi_2B_2O_7$ и $Ba_3M_2(VO_3)_4$ ($M = Y, Eu$) и твердых растворов на их основе, как в поликристаллическом состоянии, так и в виде монокристаллов. Была изучена возможность изоморфного замещения Bi^{3+} в $BaBi_2B_2O_7$ ионами РЗЭ или их комбинацией, синтезированы ряды твердых растворов $BaBi_{2-x}Eu_xB_2O_7$, $BaBi_{2-x}Sm_xB_2O_7$, $BaBi_{2-x}Tb_xB_2O_7$, $BaBi_{1.95-x}Eu_xSm_{0.05}B_2O_7$, $BaBi_{1.85-y}Eu_{0.15}Sm_yB_2O_7$, $BaBi_{1.7-x}Eu_xTb_{0.15}Tm_{0.15}B_2O_7$, $Ba_3Y_{2-x}Er_x(VO_3)_4$ и определены границы их существования. Проведено кристаллохимическое исследование полученных соединений и твердых растворов с использованием методов рентгеновской дифракции и КР-спектроскопии. Выявлены концентрационные зависимости распределения замещающих катионов по кристаллографическим позициям. Установлены параметры температурного расширения в широком температурном интервале. Получены спектрально-кинетические параметры люминесценции синтезированных твердых растворов, показана их зависимость от природы и количества активатора, а также дана оценка перспективности применения новых люминофоров в различных современных технологиях.

Научная новизна и практическая значимость исследования, проведенного Деминой С. В., заключается в выборе состава матрицы люминофора, в разработке простых в реализации методов синтеза, в получении новых данных о физико-химических свойствах и кристаллохимии рассматриваемых фаз, а также в установлении взаимосвязи между их составом, структурой и спектрально-люминесцентными характеристиками, включая кинетику излучения и координаты цветности. Совокупность полученных результатов может стать научной основой направленного синтеза новых функциональных материалов с высокими люминесцентными свойствами.

Необходимо отметить большой экспериментальный объем работ, выполненных лично автором. Деминой С.В. было синтезировано и охарактеризовано 6 серий твердых растворов на основе $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, всего 32 состава. Достоверность работы определяется использованием современных взаимодополняющих методов исследования. Результаты работы представлены на различных международных и всероссийских конференциях. Всего по теме диссертационной работы сделано 28 публикаций, среди которых 3 статьи в рецензируемых научных журналах перечня ВАК, систем WOS и Scopus.

Диссертационная работа хорошо оформлена, содержит большое число иллюстраций. Тем не менее, при всех достоинствах рассматриваемой диссертации, при ее прочтении возник ряд замечаний:

1. На Рис. 3 и 12 отсутствуют указания, в каких единицах измерения (моль.% или вес.%) представлены данные на диаграммах. Как правило, на подобных диаграммах данные приводятся в моль.%. Однако, в этом случае нанесенные точки не соответствуют составам соединений.
2. В обзоре литературы отсутствуют важные сведения о характере плавления и фазовых равновесиях в областях существования соединений $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (DOI: 10.1134/S0036023609110187, DOI: 10.1134/S0020168508010123). В то же время, именно данная информация, в частности инконгруэнтный характер плавления фаз, определяет выбранные автором метод и условия синтеза. Также при перечислении боратов бария висмута автор упомянул только те соединения, структура которых расшифрована. Еще два синтезированных ранее бората (DOI: 10.1134/S0036023606120187) $\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9$ (соединение, изоструктурное $\text{Ba}_3\text{YB}_3\text{O}_9$, которое автор подробно описывает в иттриевой системе) остались без внимания.
3. Известно, что на формирование структуры висмутсодержащих соединений большое влияние оказывает наличие у иона Bi^{3+} неподеленной пары электронов. Поэтому структурные изменения при замещении Bi^{3+} ионами РЗЭ могут определяться не только ионным радиусом замещающих ионов, но и их способностью формировать более симметричное окружение. Было бы интересно рассмотреть распределение замещающих катионов по кристаллографическим позициям с этой точки зрения.
4. КР- и ИК-спектроскопия являются эффективным инструментом, позволяющим получать сведения о структуре соединений. Поэтому весьма логично присутствие в диссертации КР- спектров синтезированных боратов, а также таблиц с отнесением наблюдаемых в спектрах полос к определенным борокислородным группировкам и указанием симметрии колебательных мод. Однако, подобное отнесение можно сделать либо на основании сложных расчетов, которые автор не делал, либо путем сравнения полученных спектров с известными из литературы. Однако, ссылки на литературные источники автор не приводит. Было бы полезно в обзор литературы вставить дополнительный параграф, посвященный колебательным спектрам боратов, с указанием всех использованных источников.

Перечисленные замечания имеют частный характер и 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 специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых;

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, либо изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны

Нарушений 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

Доктор химических наук,
главный научный сотрудник
Института общей и неорганической
химии им Н.С.Курнакова РАН

А.В.Егорышева

Дата

Подпись руки _____
УДОСТОВЕРЯЮ _____
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН _____