

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию 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.

Актуальность данной работы обусловлена необходимостью разработки инновационных решений по поиску новых матриц для люминофоров, которые будут соответствовать современным требованиям устойчивого развития и экологической безопасности. Поиск новых матриц для люминофоров среди боратов представляет собой актуальную задачу, поскольку это направление открывает возможности создания высокоэффективных материалов с улучшенными характеристиками. Разработка новых боратных материалов позволит снизить затраты на производство светоизлучающих устройств, что положительно скажется на экономике за счет уменьшения себестоимости продукции. Бораты обладают высокой устойчивостью к воздействию окружающей среды, что делает их перспективным материалом для использования в экологически чистых технологиях. Исследование боратов может привести к созданию более долговечных и энергоэффективных источников света, что будет способствовать снижению энергопотребления и уменьшению углеродного следа.

Целью работы Деминой Софьи Владимировны является синтез и всестороннее исследование боратов систем $\text{BaO}-M_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$), направленные на решение актуальной научной проблемы по разработке матриц для люминофоров. В рамках исследования изучаются кристаллическое строение и термическое расширение полученных соединений, а также их люминесцентные свойства при активации ионами редкоземельных элементов.

В результате проведенной работы Деминой С.В. были синтезированы и исследованы новые твердые растворы на основе боратных матриц $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, активированные ионами редкоземельных элементов. Всего было получено 42 состава, из которых уточнено 9 кристаллических структур по монокристалльным данным, а также кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ по порошковым данным в широком температурном интервале (40 точек). Исследовано термическое расширение трех боратов, проведен комплексный термический анализ одного бората, а также изучены спектры термической зависимости люминесценции одной серии твердых растворов и люминесценции семи серий твердых растворов. Установлены области существования непрерывных твердых растворов, определены оптимальные концентрации ионов-активаторов, предложено описание механизма изоморфных замещений в кристаллических структурах боратов. Результаты

показывают перспективы применения данных материалов в качестве эффективных люминофоров и люминесцентных термометров.

Во введении диссертации содержатся: актуальность темы работы, цель, основные задачи, методы синтеза и исследования, научная новизна, достоверность результатов и выводов, практическая значимость, апробация работы, список публикаций, личный вклад автора, основные научные результаты, положения, выносимые на защиту. **Первая глава** посвящена обзору кристаллохимии боратов систем $BaO-M_2O_3-B_2O_3$ ($M = Y, Eu^{3+}, Bi^{3+}$), природных боратов, содержащих в своей кристаллической структуре изолированные треугольники BO_3 . Во **второй главе** описываются методы синтеза и исследования. **Третья глава** посвящена результатам исследования боратов $BaBi_{2-x}REE_xB_2O_7$ ($REE^{3+} = Eu, Sm, Tb, Tm$). Получены шесть серий твердых растворов на основе боратной матрицы $BaBi_2B_2O_7$, активированной ионами редкоземельных элементов. Установлены области существования непрерывных твердых растворов и уточнены восемь кристаллических структур. Исследовано термическое расширение бората $BaBi_{1.7}Sm_{0.3}B_2O_7$, обнаружены перегибы на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки, связанные с перераспределением катионов по позициям в связи с повышением температуры. Измерены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции всех серий твердых растворов, определены оптимальные концентрации ионов-активаторов и проанализированы кристаллографические позиции для редкоземельных элементов, в которых наиболее благоприятно осуществляются обменные взаимодействия для эффективной передачи энергии. В **четвертой главе** описываются результаты исследования боратов $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ и $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$. Путём кристаллизации из расплава была получена новая серия твёрдых растворов $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$ и борат $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$. Кристаллическая структура $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ впервые уточнена в анизотропном приближении по монокристалльным данным; установлены закономерности изоморфного замещения в боратах семейства $A_3M_2(BO_3)_4$. Исследовано термическое расширение боратов $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$ и $Ba_3Y_2(BO_3)_4$, выявлены характерные перегибы на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки. Анализ характера термического расширения боратов семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ показал вклад в анизотропию термического расширения изменения средних длин химических связей и отличия в ориентировке радикалов BO_3 в кристаллической структуре. Изучены люминесцентные свойства и термическая зависимость люминесценции для твёрдых растворов $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$. В **заключении** представлены общие выводы и обобщение полученных результатов.

Работа отличается высоким уровнем научной новизны. Впервые синтезированы шесть серий твердых растворов на основе боратной матрицы $BaBi_2B_2O_7$, активированной и со-активированной редкоземельными элементами, что позволило установить пределы существования непрерывных твердых растворов. Уточнены кристаллические структуры ряда твердых растворов, включая распределение катионов по различным позициям.

Проведена оценка термических свойств бората $BaBi_{1.7}Sm_{0.3}B_2O_7$ методами высокотемпературной терморентгенографии и комплексного термического анализа. На основании полученных данных изучены химические эквиваленты термических деформаций, что является полезной информацией для подбора иона-активатора при разработке матриц для люминофоров. Исследования люминесцентных характеристик показали возможность повышения оптимальной концентрации ионов-активаторов при совместной активации несколькими редкоземельными элементами. Кроме того, в работе обсуждается исследование новой серии твердых растворов $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$ и бората $Ba_3Eu_2(BO_3)_4$. Впервые уточнена кристаллическая структура $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ в анизотропном приближении, что позволило выявить закономерности заселения позиций различными катионами в зависимости от их ионного радиуса. Термическое расширение изученных боратов показало наличие перегибов на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки, связанных с перераспределением катионов по позициям при изменении температуры. Эти результаты вносят значительный вклад в понимание механизмов изоморфизма и термического поведения ряда боратов. Таким образом, работа представляет собой важный шаг вперед в исследовании боратов, предлагая новые научные подходы и открытия, которые могут найти применение в разработке современных функциональных материалов.

Результаты работы имеют значительную практическую значимость. Исследуемые бораты $BaBi_{2-x}REExB_2O_7$ могут использоваться в качестве матриц для люминофоров, применяемых в светодиодах белого свечения. Это особенно важно для высокотехнологичных устройств, требующих тонкой настройки цвета излучения. Термическая стабильность полученных материалов делает их пригодными для эксплуатации в условиях повышенных температур, что актуально для промышленных приложений. Бораты $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$ демонстрируют температурозависимую люминесценцию, что открывает перспективы их использования в качестве люминесцентных термометров. Такие устройства могут находить применение в системах контроля и мониторинга температуры в различных отраслях промышленности и научных исследованиях. Представленные в работе материалы обладают потенциалом для широкого применения в современной технике и промышленности, обеспечивая как улучшение существующих технологий, так и создание новых функциональных материалов.

В качестве некоторых замечаний и вопросов, возникших в результате проведенного анализа работы Деминой С.В. следует отметить следующее.

- Вопрос по существу. Каким образом автор определял координационные числа для различных позиций крупных катионов (например, приведенные на рис. 72)? В представленных структурах в первой координационной сфере присутствует целый спектр близких по величине межатомных расстояний, что может привести к неоднозначности определения первой координации.

Проверял ли автор достоверность представленных координационных чисел и координационных многогранников с помощью современных подходов, например, анализируя для этих позиций количественные характеристики полиэдров Воронова-Дирихле, с помощью широко распространенного пакета для кристаллохимического анализа TOPOSPRO [Blatov V.A., Proserpio D.M., Shevchenko A.P. (2014) Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. Cryst. Growth Des. V.14, P. 3576-3586]? Если нет, то необходимо обосновать в каждом конкретном случае выбор границ первой координационной сферы.

- Вопрос по терминологии. Что такое «правильные» октаэдры (стр. 39)? Предполагается что есть «неправильные»?
- Раздел 1.6. касающийся природных боратов страдает чрезмерной лаконичностью. Считаю, то вопросы, посвященные месторождениям бора, и процессам их формирования следовало бы изложить в диссертации несколько подробнее.
- Описывая в разделах 1.6.1. и 1.6.2. конкретных представителей семейства боратов автор проявляет определенный сумбур в изложении материала. Для некоторых представителей приводятся данные по твердости и спайности, для других минералов таких данных автор не предоставляет. При описании норденшельдита (стр. 22) неверно специфицирована плоскость средней спайности (очевидно утерян знак минус в первом или третьем индексе). Для минерала танеллита автор, вероятно ошибочно, использует два вида скобок «... вытянутые по [001], так и уплощенные по {100}.» Общепринято, что смысловые нагрузки этих скобок в кристаллографии различны. Для минерала непроссиита-Се (стр. 25) направления спайности приведены как в трехсимвольном варианте, так и в четырех-символьном, что также является ошибкой.
- Некоторое недоумение вызывают относительные размеры атомов и ионов, представленные автором в многочисленных рисунках диссертации. Судя по таблице 29, автор ориентируется, все-таки, на системы ионных радиусов, однако на всех рисунках кислород значительно меньше по размерам, чем катионы, что для шарико-стержневых визуализаций является не совсем корректным.
- Ряд рисунков содержит англоязычные подписи и обозначения (например, рис. 19, 46). На рисунке 20 единицы измерения давления приведены как GPa, тогда как в подписи к нему обозначены уже как ГПа.

Отмеченные незначительные неточности и вопросы не снижают в целом положительное впечатление от диссертации и носят рекомендательный характер.

С учетом всего вышесказанного следует признать, что:

- Содержание диссертации Деминой С.В. на тему: «Новые твердые растворы на основе Ва-содержащих боратов Вi и Y: термическое поведение,

кристаллическое строение и фотолюминесценция» соответствует пп. 2, 5, 8, 11 специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

- Диссертация является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей обоснованные выводы, основанные на оригинальных исследованиях соискателя. Совокупность этих выводов может рассматриваться как научное достижение.
- Работа выполнена автором самостоятельно, имеет внутреннее единство и включает новые научные результаты, подтверждающие личный вклад диссертанта в развитие науки. Основные научные результаты опубликованы в трех статьях, индексируемых в наукометрических базах WoS и Scopus. В тексте диссертации корректно указаны все используемые источники и авторы цитируемого материала.
- Нарушений пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени кандидата 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 рекомендованных к защите в СПбГУ.

Таким образом, Демина С.В. *заслуживает* присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Член диссертационного совета
член-корреспондент РАН, доктор
химических наук (25.00.05 – минералогия,
кристаллография), декан Геологического
факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
заведующий кафедрой кристаллографии и
кристаллохимии.



Еремин Н.Н.
10.01.2025 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, 1А, Геологический ф-т МГУ.

Телефон: + 7 (495) 939-29-70 E-mail: neremin@geol.msu.ru

