

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 в разработке новых материалов для люминофоров. Допированные редкоземельными элементами бораты являются одними из наиболее перспективных с этой точки зрения соединений, чем и объясняется постановка темы диссертации. В ходе выполнения работы был успешно синтезирован целый ряд боратов систем $\text{BaO}-M_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$), исследованы их кристаллические структуры, термическое расширение и люминесцентные свойства.

Работа С.В. Деминой отличается высоким качеством полученных данных. Автор успешно синтезировал и исследовал новые твердые растворы на основе боратных матриц, активированных ионами редкоземельных элементов. Особое внимание заслуживает тот факт, что были получены 42 состава, из которых уточнены 9 кристаллических структур, что вносит существенный вклад в исследование кристаллических структур материалов, пригодных в качестве матриц для фотолюминофоров. Здесь представляет особый интерес изучение расщепленных позиций, вызванных вхождением в кристаллическую структуру атомов, электронные свойства которых отличаются от таковых у атомов матрицы (например, вхождение ионов редкоземельных металлов с симметричной координацией в позиции ионов висмута, для которых характерна координационная асимметрия, связанная со стереохимической активностью неподеленной электронной пары). Анализ такого расщепления требует тщательного подхода и серьезной кристаллохимической интуиции. Исследования термического расширения и люминесцентных свойств материалов демонстрируют возможность их применения в высокотехнологичных устройствах, таких как светодиоды и люминесцентные термометры. Практическая значимость результатов подтверждается возможностью использования полученных материалов в условиях высоких температур, что делает их привлекательными для промышленного применения. В целом, работа С.В. Деминой представляет собой значительный вклад в изучение боратов и предлагает новые научные подходы, которые могут найти широкое применение в разработке современных функциональных материалов.

Все выводы и заключения, представленные в работе, базируются на результатах оригинальных исследований, выполненных с использованием современных методов анализа вещества. Экспериментальная часть работы тщательно спланирована и проведена, что обеспечивает высокую степень достоверности полученных данных. Выводы работы согласуются между собой и подтверждаются результатами, полученными различными независимыми методами.

Вместе с тем, к работе есть ряд замечаний.

1. Используемый на странице 57 и в других местах диссертации термин «подпозиции» не является общепринятым и требует отдельного определения. Очевидно, имеются ввиду позиции, образующиеся в результате расщепления одной центральной позиции.

2. По тексту работы вполне очевидно, что химический состав полученных кристаллов не был проанализирован независимыми методами, помимо рентгеноструктурного анализа. Это представляется слабой частью работы, в которой речь идет о допировании кристаллов матрицы редкоземельными элементами, от количества которых зависят физические (люминесцентные) свойства соединений.

3. На страницах 63 и 74 работы приведены табличные данные по характеристике рентгеноструктурных экспериментов. Вызывает удивление различающееся на порядки количество рефлексов для соединений с одной и той же пространственной группой и

близкими параметрами элементарных ячеек. Очевидно, что причиной этого стали различные стратегии съемки, тогда как было необходимым выбрать одну и ту же стратегию с тем, чтобы качество рентгеновского эксперимента не могло повлиять на точность определения кристаллических структур.

4. Автор нигде не упоминает о методике введения поправок на поглощение, тогда как для висмутовых соединений это существенная проблема.

5. Практически всегда для химической формулы соединений у бария приводятся целочисленные коэффициенты, тогда как данные, полученные из уточнения структур, говорят о дробных коэффициентах. Коль скоро рентгеноструктурный анализ является единственным по сути аналитическим методом в работе, то коэффициенты для всех элементов (в том числе для бария) должны приводиться таковыми, какими они определены из уточнения кристаллических структур.

6. Непонятно, какие коэффициенты использовались для расчета баланса валентностей связей.

7. В Приложении А в таблицах (например, с. 152) координата x для позиций бора приводится как -1 , что представляет собой нонсенс, бессмыслицу. Координаты частных позиций записываются как 0.33333 и 0.66667 , тогда как правильно писать $1/3$ и $2/3$, соответственно (см. Интернациональные таблицы по кристаллографии).

8. Список литературы оформлен небрежно. Например, для ссылок 26, 28 и 29 отсутствует номер тома; ссылки 47, 55 и 86 – очевидно, ссылки на патенты (?), какие-либо данные по ним отсутствуют; в ссылке 79 название издания указано как «A division of Plenum Publishing Corporation», то есть, это название издательства, а не журнала; ссылка 85 дана на архив препринтов, тогда как статья опубликована в журнале Journal of Applied Crystallography.

Указанные недочеты портят впечатление о диссертации, но не могут решительно повлиять на общую положительную оценку работы:

Содержание диссертации Деминой С.В. на тему: «Новые твердые растворы на основе Ва-содержащих боратов V_i 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 научно-квалификационной работой с оригинальными выводами, основанными на собственных исследованиях автора. Все выводы характеризуются логичностью, основные научные результаты отражены в трех публикациях, индексируемых в международных библиографических базах WoS и Scopus, а также в 25 тезисов докладов на конференциях.

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 рекомендована к защите в СПбГУ.

Член диссертационного совета

Доктор геолого-минералогических наук, профессор,
академик РАН, генеральный директор ФИЦ-КНЦ РАН

С.В. Кривовичев

9 января 2025 года

Подпись *С.В. Кривовичева*
ПО МЕСТУ РАБОТЫ УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник общего отдела
ФИЦ КНЦ РАН

Л.В. Коструб
«09» 01 20 25 ГОДА

