

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

Поиск новых люминофоров приобретает особую значимость в связи с потребностями улучшения характеристик и увеличения эффективности светодиодного освещения, которое становится неотъемлемой частью современной светотехники. Светодиоды привлекают внимание благодаря своей экономичности и долгому сроку службы, что позволяет рассматривать их как достойную замену традиционным лампам, снижая потребление энергии и выбросы CO₂. Тем не менее, применяемые сегодня люминофоры обладают рядом ограничений, включая слабую цветовую передачу, уязвимость перед внешними факторами и высокую степень токсичности. Соответственно новые научные исследования направлены на создание более совершенных и экологически чистых материалов. Разработка таких люминофоров позволит улучшить качество освещения, положительно сказавшись на экологии и экономике.

Целью данного исследования является решение этой задачи путем поиска новых фотолюминесцентных материалов для светодиодов белого свечения среди боратов, а также исследование взаимосвязи между составом, структурой и свойствами этих соединений.

В диссертации Софьи Владимировны Деминой рассматривается разработка и исследование новых люминесцентных материалов на основе минералоподобных боратов, активированных ионами редкоземельных элементов, представляющих интерес для практического применения. В работе детально освещаются процессы синтеза и анализа кристаллической структуры, термического расширения и люминесцентных свойств активированных и со-активированных боратных матриц $BaVi_2B_2O_7$ и $Ba_3REE_2(BO_3)_4$ ($REE = Y, Eu$). Работа включает значительный объем экспериментальных данных: было получено семь серий твердых растворов, включающих от пяти до семи составов каждый (в общей сложности 42 образца), шесть из серий на основе матрицы $BaVi_2B_2O_7$. Для синтеза использовались два метода кристаллизации - из стеклокерамики и из расплава; проверка фазового состава проводилась посредством порошковой рентгеновской дифракции. По монокристалльным данным уточнены кристаллические структуры восьми представителей твердых растворов на основе матрицы $BaVi_2B_2O_7$, в том уточнялось распределение катионов по трем позициям, что важно для оценки расстояний между активированными катионами; кристаллическая структура бората $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ уточнена впервые в анизотропном

приближении. По высокотемпературным порошковым данным методом Ритвельда изучено изменение структурных параметров бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: заселенность позиций и перераспределение катионов в зависимости от температуры. Дополнительно проведены изучение и кристаллохимическая трактовка термического расширения для трех боратов. Структурные данные подтверждены методами инфракрасной и Рамановской спектроскопии.

Во введении диссертации представлены обоснование актуальности темы, постановка цели и основные задачи, описание научной новизны, основных результатов и личного вклада автора, а также положений, выносимых на защиту. **Первая глава** содержит обзор литературы по кристаллохимии боратов, включая данные о природных и синтетических соединениях этого класса. **Вторая глава** описывает методы синтеза и исследования, применяемые в работе.

Третья глава представляет результаты синтеза и изучения боратов $\text{BaBi}_{1-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{REE}^{3+} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Tm}$). В результате работы получены три новые серии твердых растворов, активированных ионами редкоземельных элементов, а также три серии со-активированных ионами нескольких REE^{3+} . Определены области существования непрерывных твердых растворов и показано, что со-активация расширяет эти области. Уточнены восемь кристаллических структур по монокристалльным данным для различных составов твердых растворов. Выявлены тенденции изоморфных замещений, обусловленные размерами ионов REE^{3+} , занимающих определенные позиции в кристаллической структуре. Исследовано термическое расширение бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ методом высокотемпературной терморентгенографии. Показано, что этот материал обладает высокой термической стабильностью до $635\text{ }^\circ\text{C}$, что делает его перспективным для использования в светодиодах белого свечения. Изучены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции для всех полученных серий твердых растворов. Установлено, что со-активация позволяет повысить оптимальную концентрацию активаторов за счет достижения оптимального угла связи между определенными позициями в структуре. Получены перспективные фотолуминофоры для светодиодов белого свечения с возможностью настройки цвета, что открывает возможности для применения в различных технологических задачах.

Четвертая глава посвящена синтезу и исследованию боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$. Получена новая серия твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ путем кристаллизации из расплава. Впервые уточнена кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ в анизотропном приближении, разупорядоченность катионов по позициям кристаллической структуры подтверждена данными колебательной спектроскопии. Проанализировано распределение катионов по позициям в структуре бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ и предложена схема изоморфных замещений в боратах семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$. Обнаружены перегибы на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$, связанные с перераспределением катионов по трем позициям при повышении температуры. Исследована анизотропия термического расширения боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$, характеризующаяся ориентировкой радикалов BO_3 в структуре. Изучены спектры люминесценции, возбуждения люминесценции и температурная зависимость люминесценции. Предложено использование представленных материалов в качестве люминесцентных термометров. **В заключении** подводятся итоги работы, обобщаются полученные результаты и формулируются выводы.

Работа содержит внушительное количество данных и научной новизны. Впервые синтезировано шесть серий твердых растворов на основе боратной матрицы $BaBi_2B_2O_7$, активированной редкоземельными элементами, определены области существования этих гомогенных твердых растворов. Уточнены восемь кристаллических структур и проанализирована заселенность катионных позиций. Исследование термических свойств выполнено методами высокотемпературной рентгенографии и комплексного термического анализа, рассчитаны коэффициенты термических деформаций. Впервые получена серия твердых растворов $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$, уточнена кристаллическая структура бората $Ba_3Y_2(BO_3)_4$ и выявлен характер заселенности кристаллографических позиций в боратах семейства $A_3M_2(BO_3)_4$ ($A = Ca, Sr, Ba, M = Ln, Y, Bi$). Изучены люминесцентные свойства всех полученных серий твердых растворов.

Исследованные бораты, активированные редкоземельными элементами, являются перспективными материалами для использования в качестве матриц для люминофоров. Так, соединения типа $Ba_3Y_{2-x}Er_x(BO_3)_4$ могут быть применены в качестве люминесцентных термометров благодаря зависимости их люминесценции от температуры. Матрицы $BaBi_{2-x}REExB_2O_7$ интересны для создания светодиодов белого свечения с возможностью настройки цвета излучения. Эти материалы отличаются высокой термической стабильностью, что важно для промышленного применения.

Среди наиболее значимых результатов стоит отметить установление границ существования шести серий твердых растворов, анализ распределения катионов по позициям в зависимости от ионного радиуса редкоземельного элемента, выявление влияния кристаллической структуры на термическое поведение материалов и люминесцентные свойства.

Следующие замечания могут быть отмечены:

(1) В числе важных результатов, полученных Софьей Деминой, описывается уточнение в анизотропном приближении хорошо известного соединения $Ba_3Y_2(BO_3)_4$. К сожалению, автор работы так и не показал, почему для данного соединения именно анизотропное приближение при уточнении теплового движения атомов является таким важным результатом. Единственным комментарием является констатация того факта, что параметры атомных смещений для атомов кислорода превышают стандартные значения, как и в литературных данных.

(2) Применение не только монокристалльной дифрактометрии, но и порошковой высокотемпературной дифрактометрии с использованием метода Ритвельда для одного соединения говорит о всеобъемлющем подходе к проблеме понимания структурной топологии этого соединения. Это очень хорошая практика.

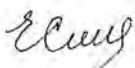
На этом фоне хотелось бы посоветовать диссертанту проявить аккуратность при описании структуры. Лучше не употреблять таких выражений, как: Атомы А, имеющие меньший ионный радиус, чем Б, в большей мере заселяют позицию М с наименьшим объемом полиэдра. Кристаллографическая позиция – это абстрактная точка и она не характеризуется объемом полиэдра.

Я считаю, что диссертационная работа Деминой Софьи Владимировны выполнена на высоком уровне и является полноценным научным исследованием, содержащим новую ценную информацию.

Диссертация Деминой Софьи Владимировны на тему: «Новые твердые растворы на основе Ва-содержащих боратов Vi и Y: термическое поведение, кристаллическое строение и фотолюминесценция» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Демина Софья Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

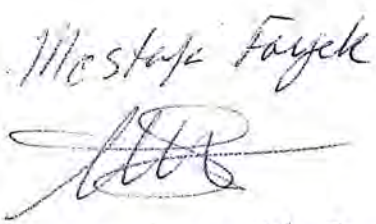
Член диссертационного совета

Доктор геолого-минералогических наук, Профессор минералогии, на пенсии



Соколова Елена Вадимовна

Дата: 9 января 2025



Mostafa Fayek
Dept. Head, Earth Sciences
Jan. 9, 2025