

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГГ УрО РАН,

д.г.м.н., профессор РАН



Д.А.Зедгенизов

« 12 » 2024г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук» на диссертационную работу **Деминой Софьи Владимировны «Новые твердые растворы на основе Ва-содержащих боратов V_i и Y : термическое поведение, кристаллическое строение и фотолюминесценция**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Актуальность темы диссертации. Разработка научных основ создания новых кристаллических функциональных материалов для высокотехнологичных устройств на основе неорганических соединений – важнейшее направление научных и прикладных исследований в области современных материаловедения, кристаллохимии и кристаллографии, физики и химии минералов. Одной из актуальных задач в этом направлении является разработка новых люминофоров, являющихся основным элементом светодиодов, с целью увеличения их энергетической эффективности, улучшения цветопередачи, химической, механической и термической стабильности, снижения вредного влияния на окружающую среду в процессе производства. Работа **Деминой Софьи Владимировны** направлена на решение указанных проблем, а именно, на поиск новых эффективных, экологичных, устойчивых к внешним воздействиям материалов фотолюминофоров для светодиодов белого свечения в классе Ва-содержащих боратов, на изучение их структуры и термического поведения, установление взаимосвязей «состав-структура-свойства». Работа является актуальной в научном и практическом аспектах.

Соответствие специальности. В работе решаются актуальные задачи кристаллографии и кристаллохимии минералов и их синтетических аналогов, вопросы физики и химии минералов, минералогического материаловедения, синтеза минералоподобных материалов, применения рентгеноструктурного анализа и других современных методов изучения строения кристаллов, в связи с чем диссертация соответствует п. 2, 5, 8, 11 паспорта специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Основное содержание диссертации. Диссертационная работа Деминой Софьи Владимировны посвящена исследованию новых люминесцентных материалов – минералоподобных боратов, активированных ионами редкоземельных элементов, перспективных для практических приложений. В работе подробно описаны синтез и исследования кристаллического строения, термического расширения и люминесцентных свойств полученных активированных и со-активированных боратных матриц $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{Ba}_3\text{REE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{REE} = \text{Y}, \text{Eu}$). Выполнен внушительный объем работы: получено 7 серий новых твердых растворов, каждая из которых содержит 5–7 представителей (всего 42 состава) в виде моно- и поликристаллических образцов; для получения образцов использованы два метода синтеза – кристаллизация из стеклокерамики и из расплава, фазовый контроль образцов проводился методом порошковой рентгеновской дифракции. По монокристалльным данным уточнены кристаллические структуры 8 твердых растворов на основе $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ в анизотропном приближении, а также исследовано термическое структурное поведение $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ по порошковым данным при различных температурах (уточнено 40 структур), определено термическое расширение трех боратов. Структурные данные подтверждены данными инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Рассмотрены люминесцентные свойства синтезированных боратов в зависимости от их химического состава и структуры; определены оптимальные концентрации ионов-активаторов показана возможность подстройки спектра свечения люминофоров.

Структура диссертации. Во **Введении** обосновывается актуальность работы, изложены цели, научная новизна и основные результаты исследования, личный вклад автора, положения, выносимые на защиту. **Первая глава** диссертации посвящена литературному обзору данных кристаллохимии боратов, известной из литературных источников информации о природных и синтетических боратах. Во **второй главе** описываются используемые в работе методы синтеза и исследования. В **третьей главе** приводятся результаты синтеза и исследования боратов $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, активированных и со-активированных ионами REE^{3+} ($\text{REE}^{3+} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Tm}$). Получено 6 серий твердых растворов. Уточнено 8 кристаллических структур, обнаружена закономерность в изоморфных замещениях изучаемых боратов, установлены области существования непрерывных твердых растворов. Кроме того, изучено термическое расширение методами высокотемпературной терморентгенографии и комплексного термического анализа и исследованы люминесцентные свойства всех серий твердых растворов. **Четвертая глава** посвящена результатам синтеза и исследования боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$. Синтезировано 9 боратов, впервые уточнена кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ в анизотропном приближении, изучено термическое расширение боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, для бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ уточнена кристаллическая структура по порошковым данным в широком интервале температур (40 составов) с целью анализа изменения структурных параметров при повышении температуры. Проведен анализ термического расширения семи боратов семейства $\text{A}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$ и дана структурная трактовка причин различия термического расширения. Исследованы люминесцентные и термолюминесцентные свойства концентрационной серии $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4: \text{Er}^{3+}$ ($x = 0—0.3$). Определены зависимо-

сти от спектров свечения от концентрация иона-активатора составляет и температуры. В **Заключении** сформулированы и обобщены основные результаты диссертации.

Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые синтезированы 6 серий твердых растворов на основе боратной матрицы $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, активированной редкоземельными элементами ($\text{REE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$), установлены пределы существования непрерывных твердых растворов. Уточнено 8 кристаллических структур, включая уточнение частично упорядоченного распределения катионов по трем кристаллографическим позициям; структурные данные подтверждены спектрами комбинационного рассеяния света. Исследовано термическое поведение методами высокотемпературной терморентгенографии и комплексного термического анализа, вычислены термические эквиваленты композиционных (химических) деформаций. Изучены люминесцентные свойства всех серий активированных и соактивированных твердых растворов на основе $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. На основании спектров люминесценции концентрационных серий $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.05}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-0.3}\text{Eu}_x\text{Tb}_{0.15}\text{Tm}_{0.15}\text{B}_2\text{O}_7$ установлено, что максимальная оптимальная концентрация ионов-активаторов достигается при одновременном вхождении ионов редкоземельных элементов в позиции M1 и M2.

2. Получена серия твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$. Впервые уточнена кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ в анизотропном приближении по монокристалльным данным. В боратах $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{Ln}, \text{Y}, \text{Bi}$) выявлена закономерность заселения наименьших по объему полиэдра позиций атомами с меньшим ионным радиусом и предложено описание схем изоморфизма с позиции фактора структурного разнообразия. Впервые изучено термическое расширение боратов $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ и проведен анализ различий в расширении боратов семейства $A_3M_2(\text{BO}_3)_4$. Кристаллическая структура бората $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ уточнена по порошковым данным в широком интервале температур и проведен анализ изменения заселенности позиций, объема и средних длин связей при повышении температуры. Определены люминесцентные и термолюминесцентные свойства серии твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$.

Практическая значимость. Синтезированные и исследованные автором бораты, активированные редкоземельными элементами, могут применяться как матрицы для люминофоров. Бораты $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ могут применяться в качестве люминесцентных термометров благодаря температурно-зависимой люминесценции, а $\text{BaBi}_{2-x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{O}_7$ представляют интерес как матрицы для светодиодов белого свечения в высокотехнологичных устройствах с настройкой цвета. Преимущество этих фотолюминофоров заключается в их повышенной термической стабильности, что делает их подходящими для использования в промышленных приложениях.

К наиболее значимым результатам автора следует отнести исследование областей существования твердых растворов для шести серий, уточнение девяти кристаллических структур, анализ заселенности кристаллографических позиций катионов, определение оптимальных концентраций ионов-активаторов фотолюминесценции и анализ влияния со-

активации кристаллической матрицы на изменение оптимальной концентрации. В работе также выявлены закономерности изоморфного замещения и термического расширения изученных боратов. В результате исследований были получены перспективные настраиваемые фотолуминофоры для применения в светодиодах белого свечения.

По содержанию работы имеются следующие вопросы и замечания.

1. При детальном анализе рис. 23, 33, 48 и др., на которых представлены зависимости параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) от содержания РЗЭ, видны изломы в среднем диапазоне концентраций, в частности, при $x=0.2$ для Eu, при $x=0.15$ для Sm и Tb. Какова природа данного излома; не находится ли он в пределах погрешности расчёта ПЭЯ, т.е. может быть проигнорирован? Технический вопрос по рис. 44, на котором представлены зависимости ПЭЯ боратов $BaVi_{2-0.15-y}Eu_{0.15}Sm_yB_2O_7$ от содержания Sm: создаётся впечатление, что часть точек утеряна, в частности, для параметра a точка $y=0.4$, для параметра V точка $y=0.2$.
2. В разделе 3.7.1 постулируется, что «для всех серий твердых растворов наблюдается уменьшение ПЭЯ при замещении атомов Vi^{3+} », т.е. при росте концентрации РЗЭ происходит уменьшение ПЭЯ. Таким образом коэффициент химической деформации γ_v , рассчитанный по формуле $\gamma_v=(1/V)(dV/dx)$, должен быть отрицателен. В тоже время в табл.20 и на рис.59 величины положительны. Одновременно с этим в разделе 3.7.3 указывается, что «введение 1% примеси Sm соответствует увеличению температуры на 0.12 °С ..., а введение 1% примеси Tb эквивалентно повышению температуры на 0.08 °С». При этом известно, что рассматриваемые бораты характеризуются строго положительными значениями КТР, а значит введение указанных допантов эквивалентно понижению температуры.
3. Представляется, что ось абсцисс на рис.59 не соответствует изменению концентрации x РЗЭ, а отражает содержание $(2-x)$ элемента Vi. В связи с этим требуются разъяснения относительно расчётов коэффициентов химической деформации и, вероятно, исправление формулировок в тексте работы.
4. Автор обсуждает возможности замещения Tb в смешанной степени окисления и грамотно аргументирует кристаллохимическую невозможность присутствия этого элемента в рассматриваемых боратах в форме +4. В то же время, в работе описывается замещение Eu, также зачастую проявляющим смешанную степень окисления +2/+3. Следует прокомментировать возможность присутствия Eu в рассматриваемых боратах в степени окисления +2.
5. При описании зависимости интенсивности фотолуминесценции бората $Ba_3Y_{1.9}Er_{0.1}(VO_3)_4$ от температуры автор констатирует, что интенсивность полос в спектральной области 520 нм увеличивается, а в областях 550–560 и 650–675 нм уменьшается с ростом температуры. Данный факт не обсуждается, его необходимо сопроводить комментариями. Как правило, в подобных случаях рассчитывается ряд значений энергии активации $E_{акт}$ для различных участков спектра, и именно существенное различие в значениях $E_{акт}$ для разных эмиссионных линий обуславливает изменение цветовых характеристик излучения при росте температуры и, как итог, возможность использования вещества в качестве флуоресцентного термометра. Не ясно, для какого участка спектра рассчитаны приведённые в работе $E_{акт}$; как в итоге смещается с температурой координата цветности излучения?

6. При описании методик измерения спектров комбинационного рассеяния света требуется более детально указать условия измерения, включая в них не только длину волны возбуждения, но и используемые дифракционные решетки и спектральное разрешение аппаратуры на выбранной длине волны. Это важно, поскольку в тексте работы автор отмечает, что «наличие в спектрах комбинационного рассеяния света широких полос подтверждает разупорядочение кристаллической структуры», измеряемая ширина которых, строго говоря, зависит от условий эксперимента. Автором также не представлено каких-либо данных количественной обработки спектров: не проанализированы возможные сдвиги и уширения линий, т.е. вышеуказанные утверждения не подкреплены количественными показателями и опираются только на субъективное чисто визуальное восприятие спектров.

7. При рассмотрении спектров возбуждения и эмиссии боратов целесообразно обсудить схемы энергетических переходов обсуждаемых РЗЭ, а также значения ширины запрещенной зоны исследуемых материалов.

8. На рис. 52 представлена концентрационная зависимость интенсивности люминесценции боратов $BaBi_{2-x}Tb_xB_2O_7$; визуально точка $x=0.1$ выбивается из зависимости параболического вида. Насколько эти данные воспроизводимы и не является ли данная точка выбросом?

9. В работе имеются «огрехи» в оформлении текста, в частности, вынесение содержимого таблиц глубоко «на поля», ошибки в сокращениях (например, чистота реактивов обозначается как «ос.ч.», «х.ч.»), недостаточная контрастность некоторых рисунков, отсутствие пределов погрешностей для рассчитанных величин на ряде рисунков и таблиц (например, в табл.6 и 10 рассчитанные длины связей указаны с разной точностью), отсутствие данных о коэффициентах корреляции при использовании процедур фиттинга кривых по экспериментальным данным, неточности в терминологии («термолюминесценция» вместо «температурная зависимость фотолюминесценции»), ошибки в оформлении списка литературы и т.д.

Сделанные замечания имеют характер пожеланий и не умаляют ценности работы.

Общие выводы и заключение по диссертации. Диссертационная работа Деминой С.В. является завершенным самостоятельным научным исследованием, включающим в себя полный комплекс исследований от синтеза до экспериментальных дифракционных и спектроскопических методов. Материал диссертации хорошо структурирован, работа отличается логичностью и согласованностью полученных научных результатов. Защищаемые положения, представленные в диссертации, подтверждаются надежными воспроизводимыми эмпирическими данными. Научная новизна и личный вклад автора хорошо обоснованы. Результаты исследования имеют высокую практическую значимость и могут быть полезны в области поиска и разработки новых материалов для светодиодов белого свечения. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, индексируемых в Scopus и в Web of Science. Нарушений пунктов 9 и 11 Приказа от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» не установлено.

Автор работы Софья Владимировна Демина заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Отзыв подготовлен главным научным сотрудником лаборатории физических и химических методов исследования Института геологии и геохимии имени академика А.Н.Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук, академиком Российской академии наук Сергеем Леонидовичем Вотяковым, ведущим научным сотрудником лаборатории физики минералов и функциональных материалов того же Института, кандидатом физико-математических наук Юлией Владимировной Щаповой, старшим научным сотрудником лаборатории физики минералов и функциональных материалов того же Института, кандидатом химических наук Зоей Алексеевной Михайловской.

Отзыв на диссертацию рассмотрен и одобрен в качестве официального отзыва ведущей организации на заседании Ученого совета Института геологии и геохимии имени академика А.Н.Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук 05.12.2024 г., протокол № 12.

Главный научный сотрудник,
академик РАН



Вотяков Сергей Леонидович

Ведущий научный сотрудник, кандидат физико-математических наук
по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния,
доцент



Щапова Юлия Владимировна

Старший научный сотрудник, кандидат химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия



Михайловская Зоя Алексеевна

Ученый секретарь, кандидат геолого-минералогических наук



Готтман Ирина Альбертовна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и геохимии имени академика А.Н.Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук (ИГГ УрО РАН),

Почтовый адрес 620110, г.Екатеринбург, ул. академика Вонсовского, д.15

Телефон: +7(343) 287-90-12

Сайт организации: <http://www.igg.uran.ru/>

Адрес электронной почты: director@igg.uran.ru

