

ОТЗЫВ

официального оппонента С.К. Филатова
на диссертацию Голошумовой Алины Александровны
на тему: «Новые кристаллы стронцийсодержащих галогенидов: поиск, выращивание
и исследование их структуры и функциональных свойств», представленную
диссертационному совету Д 003.067.02,
на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук
по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертационная работа А.А. Голошумовой направлена на получение Sr-содержащих иодидов, фторидов и бромидов, изучение их оптических и спектроскопических свойств, а также оценку перспективности использования.

Актуальность темы. Актуальность диссертационной работы А.А. Голошумовой не вызывает сомнений. Работа посвящена изучению перспективных функциональных материалов на основе Sr-содержащих галогенидов, а именно, иодидов, бромидов и фторидов. Эти соединения представляют интерес, как функциональные материалы для различного применения, в том числе кристаллы галогенидов используются для создания сцинтилляторов и нелинейной оптики. В настоящее время одним из наиболее эффективных кристаллов-сцинтилляторов является $\text{SrI}_2:\text{Eu}$. Однако стронций-содержащие иодиды гигроскопичны, и автор предлагает исследовать более устойчивые бромиды. В природе стронций нередко замещается не только кальцием, но и редкоземельными элементами, что важно для допирования стронций-содержащих соединений. Исследование синтетических кристаллов таких соединений будет способствовать пониманию процессов образования галогенидов в природе.

Научная новизна исследований и полученных результатов. В работе на основании 29 экспериментов разработаны методики роста монокристаллов двойных и тройных Sr-содержащих галогенидов ($\text{Sr}_2:\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$, SrPb_3Br_8 и SrMgF_4). Обнаружен новый двойной галид SrPb_3Br_8 , определена его кристаллическая структура, диапазон прозрачности и ширина запрещенной зоны; изучен фазовый переход в SrMgF_4 – определена его температура, уточнена пр. группа и структура высокотемпературной фазы, измерены диапазоны прозрачности и коэффициенты нелинейности обеих фаз.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций. Основные результаты, представленные в диссертации, обеспечиваются использованием в качестве объектов исследования серии природных и синтетических материалов, а также комплексом взаимодополняющих методов исследования, выполненных на современной аппаратуре (рентгенофазовый, рентгеноструктурный, адсорбционная/люминесцентная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и др.). На этом основании научные положения и выводы диссертации представляются обоснованными и принципиальных возражений не вызывают. Выводы работы адекватно отражают ее содержание, в целом, обоснованы надежными

экспериментальными результатами, опубликованными в журналах и доложенными на ряде научных конференций. Получены научные результаты, необходимые для разработки эффективной технологии создания материалов с заданными функциональными характеристиками.

Практическая значимость работы велика. Обнаружен новый галогенид SrPb_3Br_8 , уточнена кристаллическая структура высокотемпературного полиморфа SrMgF_4 в нецентросимметричной группе ($Cmc2_1$), изучен фазовый переход. Разработана методика выращивания таких кристаллов высокого оптического качества, поскольку они могут быть использованы в нелинейной оптике в ВУФ-УФ диапазоне – измерены диапазоны прозрачности и коэффициенты нелинейности обеих фаз.

Вопросы и замечания. Несмотря на подробный обзор литературы, описание применяемых методов выращивания монокристаллов, их исследования и изложение результатов, при прочтении диссертации возникают некоторые вопросы и замечания.

1. Оппонент обратил особое внимание на кристаллохимическую часть работы. В диссертации описана расшифровка двух кристаллических структур галогенидов по монокристалльным данным и еще одной при разных температурах: аппаратура, методы съемки, программы расшифровки, полученные кристаллографические данные, однако отсутствует таблица координат и параметров смещений атомов, заселенности позиций, без которых структура не может считаться решенной. И захотелось узнать личный вклад автора в эти работы. В диссертации на стр. 6 написано, в частности, что «лично автору принадлежит ... исследование кристаллических структур синтезированных соединений». Но что это означает: съемка массива интенсивностей, обработка первичных данных, диссертант расшифровала структуры «стандартным прямым методом», уточнила их или что-либо еще? Если же структуры были определены другими учеными, то следовало указать их имена во введении и соответствующих разделах. Рентгеноструктурный анализ еще не превратился настолько в рутинный, чтобы не называть имена исследователей. Автор упоминает знакомые имена известных российских кристаллохимиков Станислава Васильевича Борисова, Юрия Владимировича Сереткина и др. и благодарит их «за рекомендации». Какие рекомендации? Оппонент отдает себе отчет в том, что использовать такое количество методов не может профессионально один человек, и что сейчас хорошая работа создается коллективом профессионалов, владеющих разными методами, однако диссертант должен выделить свой личный вклад в работу и защищать свои полученные результаты, а данными остальных исследователей подтверждать свои выводы. В данном случае: получен новый галид – результат диссертанта, подтверждением существования нового соединения должно стать определение его структуры.

Пожалуй, в первой цитируемой фразе беспокоит еще и то, что «исследования структуры» оппонент не обнаружил:

- 1.1. Стр. 88 и 90.** Из рентгендифракционной картины и описания определенной структуры новой фазы SrPb_3Br_8 неясно, является ли эта фаза индивидуальным химическим соединением или твердым раствором: «четко определяется фаза, похожая на PbBr_2 , но положение пиков сильно смещено в сторону меньших углов» (стр. 88), «Структура SrPb_3Br_8 представляет собой несколько измененную структуру чистого SrPb_3Br_8 , где часть ионов свинца замещена ионами Sr^{2+} » (стр. 90). Почему в названии параграфа появляется формула, подразумевающая твердые растворы – $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$? Не указаны значения x и y кристаллов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$, свойства которых исследовали в работе.
- 1.2.** Относительно координации катионов Sr и Pb в этом соединении. Из каких соображений КЧ выбрано равным (7+2)? В структуре PbBr_2 свинец, по-видимому, стереоактивен, что автор думает относительно стереоактивности свинца в SrPb_3Br_8 ? Из текста диссертации следует, что в структуре SrPb_3Br_8 две независимых позиции для катионов, однако на рис. 3.22 видны только полиэдры одного цвета.
- 1.3.** Что подразумевает автор, говоря, что в SrPb_3Br_8 «координационные полиэдры свинца, занятые стронцием, искажаются, длины связей катион-анион для ионов Sr^{2+} и Pb^{2+} различаются (Таблица 3.3)». На мой взгляд, из табл. 3.3 следует, что наиболее искажены полиэдры свинца в PbBr_2 (наибольший разброс длин связей) и наименее – полиэдр стронция в SrPb_3Br_8 . В кристаллохимии обычно степень искажения полиэдра оценивают количественно, хотелось бы, чтобы в ответе на этот вопрос на защите были приведены значения степени искажения полиэдров свинца и стронция в двух структурах.
- 2. Стр. 87.** Как согласуется указание на наличие эвтектики между SrBr_2 и PbBr_2 в системе $\text{SrBr}_2\text{--PbBr}_2$, вытекающее, по мнению диссертанта, из данных РФА после длительной термообработки, с обнаружением нового промежуточного соединения SrPb_3Br_8 в этой же системе? Заодно, в какие фазовые отношения тогда вступают SrPb_3Br_8 и PbBr_2 ?
- 3. Стр. 93.** Хотелось бы знать мнение автора относительно уточнения структуры низкотемпературного полиморфа SrMgF_4 , учитывая, что структура была уточнена ранее, хотя и в нестандартной установке. Есть ли здесь новизна? Несомненно, это уточнение следовало выполнить для сравнения с данными при других температурах, но новизны, пожалуй, здесь нет. Надо было проанализировать структурные данные при различных температурах – выполнить исследование структуры, и результаты не замедлили бы появиться.
- 4. Замечания относительно оформления и структуры работы.**
- 4.1. Стр. 86–92, п. 3.2. Свойства кристаллов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$.** Наверное, параграф, в который включены результаты обнаружения новой фазы SrPb_3Br_8 , определения ее структуры и др. свойств, странно называть «Свойства кристаллов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ », по сути, этот материал следует разделить на три параграфа. Несомненно,

определение и описание новой кристаллической структуры должно быть выделено в отдельный параграф.

4.2. В автореферате слишком много места (более 4 стр.) уделено обзору литературных данных (гл. 1), как впрочем, и в диссертации обзор литературы сопоставим по объему с результатами (гл. 3). По мнению оппонента, результаты должны быть представлены в большем объеме относительно обзора.

Эти замечания, однако, не влияют на общее благоприятное впечатление от работы, выполненной на хорошем научном уровне Новосибирской ростовой школы с использованием современных взаимодополняющих методов исследования.

Основные достижения работы. Диссертационная работа Алины Александровны Голошумовой, направленная на разработку научных основ получения перспективных материалов, посвящена, прежде всего, разработке методов выращивания крупных монокристаллов галогенидов оптического качества, она является завершенным фундаментальным исследованием, в котором решены следующие задачи:

- Разработаны методики получения, включая приемы очистки реактивов, постростового отжига и т. д. монокристаллов перспективных галогенидов оптического качества, которые могут быть внедрены в практику.

- Впервые выращены монокристаллы галогенидов оптического качества (SrPb_3Br_8 , SrMgF_4 , $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$) – автором успешно выполнена весьма трудоемкая работа. Без получения монокристаллов были бы невозможны все дальнейшие исследования структуры и оптических и спектроскопических свойств полученных галогенидов, включая публикации в высокорейтинговых журналах, таких как J. Luminescence и др.

- Изучен сегнетоэластический фазовый переход второго рода в SrMgF_4 с применением различных методов – от измерения двупреломления и исследования пиролюминесценции до уточнения структуры в зависимости от температуры.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из Введения, 3 глав, основных результатов и выводов. Общий объем диссертации составляет 117 страниц, включая 14 таблиц, 69 рисунков и список цитируемой литературы из 91 наименования.

Первая глава (40 стр.) посвящена обзору литературы по кристаллохимии природных и синтетических галогенидов и Sr-содержащих соединений. Изложены причины выбора объектов исследования, а также выбор методики синтеза образцов.

Во второй главе (22 стр.) подробно изложены методики получения и исследования монокристаллов, включая авторские разработки, в частности новой методики постростового отжига для получения кристаллов SrMgF_4 высокого оптического качества.

Третья глава (40 стр.) посвящена описанию результатов проведенных исследований и выводам о возможности применения полученных результатов. На основании исследований выявлены оптимальные условия роста кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ и SrMgF_4 оптического качества.

Резюме. Изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченного исследования с перспективно поставленной задачей. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертация аккуратно оформлена, написана хорошим литературным языком, хотя и содержит некоторое количество опечаток. По теме диссертации А.А. Голошумовой опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в список рекомендованных ВАКом изданий, одна статья в сборнике; опубликованы также тезисы пяти докладов международных и всероссийских конференциях.

По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация А.А. Голошумовой соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (ред. от 30.07.2014), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Доктор г.-м. наук, профессор Кафедры кристаллографии
Институт наук о Земле СПбГУ
07.10.2015 г.

С.К. Филатов

Филатов Станислав Константинович,
профессор Кафедры кристаллографии Института наук о Земле
Санкт-Петербургского государственного университета
Почтовый адрес: Россия, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская набережная, 7/9, кафедра кристаллографии СПбГУ
Телефоны: 8-911-1298969, 8-812-3211429
Электронная почта: filatov.stanislav@gmail.com

