

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук Кузнецова Артема Борисовича на тему:

«Кристаллизация, структурные особенности и оптические свойства новых редкоземельных боратов»

по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертационная работа Кузнецова А.Б. посвящена поиску новых редкоземельных боратов, разработке методов их получения в виде монокристаллов и поликристаллических объектов, определению их кристаллической структуры и изучению ряда оптических свойств. В связи с тем, что многие представители этих объектов зарекомендовали себя как перспективные нелинейно-оптические, лазерные, люминесцентные и другие функциональные материалы, а современное материаловедение требует расширение номенклатуры с ожидаемым улучшением эксплуатационных свойств, то диссертационная работа А.Б.Кузнецова представляется *актуальной, своевременной и перспективной.*

Для достижения поставленной цели и решению сформулированных задач диссертантом использован комплекс методов, из которых нужно выделить два мощных традиционных методов определения реального состава и структуры фаз – рентгеноструктурный анализ и ИК-спектроскопия, которые прекрасно дополняют друг друга. Применение этого тандема, как и других не менее важных методов и методик, позволили Кузнецову А.Б. получить новые *научные и практические результаты*, которые взаимосвязаны друг с другом.

Научная новизна. В диссертационной работе довольно много результатов, к которым можно применить слова «впервые». Сюда нужно отнести разработку методов синтеза и получение скандиевого бората с самарием семейства хантита с моноклинной симметрией и тригональной и твердых растворов на их основе и новые фазы $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$, $KCaR(BO_3)_2$,

$\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, в том числе, и в виде монокристаллов. Найденные технологические приемы получения этих сложных композиций могут оказаться полезными и для синтеза других аналогичных фаз этими же методами и методиками. Безусловно, первичная (см. замечания) структурная информация о полученных объектах может быть полезной при анализе и сопоставлении фаз, принадлежащих одному структурному типу или семейству, для классификации и систематизации, что крайне важно для кристаллохимической минералогии. На мой взгляд, одним из наиболее важных научных результатов является подтверждение неоднократно встречающегося вывода (в большинстве случаев, как констатация факта) о влиянии метода и условий выращивания кристаллов на их симметрию. Замечу, что речь идет не о термодинамических факторах (температура и давление), а о факторах кинетических (ростовых). Для формулировки этого вывода надо знать реальный состав и реальное строение, в противном случае могут быть сделаны неправильные выводы о полиморфизме (см. замечания).

О практической значимости диссертационной работы Кузнецова А.Б. свидетельствуют, прежде всего, три патента, которые он получил за способ выращивания кристалла и новые фотолюминесцентные материалы. Кроме того, установление и объяснения диссертантом корреляционной фундаментальной связи «состав» и «строение» – «свойство» (величина нелинейного отклика) позволяет направленно подойти к синтезу материала с необходимым сочетанием эксплуатационных характеристик.

Актуальность, научная и практическая значимость диссертационной работы А.Б.Кузнецова подтверждена ее поддержкой грантами РФФИ № 18-32-20001, 19-05-00198 и 19-33-90012, РФФИ 19-42-02003 и проектом ИГМ СО РАН, ГФ МОН РК IRN AP05130794.

К сожалению, из текста автореферата остались непонятными детали структурного эксперимента, его анализ и полученные результаты, некоторые заключения казались сомнительными или противоречивыми. Поэтому пришлось обратиться к тексту диссертации, хотя и прочтение ее не

прояснило ситуации. Это относится, прежде всего, к соединениям и фазам семейства хантита, хотя некоторые замечания имеют общий характер.

1. Необходимо обратить внимание на терминологию:

- «Для соединения $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ открыто существование низкотемпературной модификации с пространственной группой $C2/c$, разработаны методики синтеза и выращивания кристаллов соединений группы $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ ». $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ – фазы или внутренние твердые растворы (можно просто твердые растворы), а не соединения. Отсюда (см. замечания ниже) может быть некорректная интерпретация их с точки зрения полиморфизма.
- «Известно о существовании как минимум 6 полиморфных модификаций» (стр. 47). Чтобы доказать, что это именно полиморфные модификации, надо знать реальный состав фаз: полиморфы должны иметь одинаковые или очень близкие составы. Такого доказательства нет в диссертации. То, что описано в диссертации, это изменение симметрии с изменением состава твердого раствора замещения.
- «Возможно, фазовые переходы для $\text{RSc}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R}=\text{La}-\text{Nd}$) могут быть связаны с несовершенством состава, т.е. с частичным замещением скандия или другого элемента в этой позиции редкоземельным элементом» (стр. 48). Без комментариев.
- «Кристаллы $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$, допированные La и Y, Кристаллы, допированные лантаном, имеют состав $\text{Sm}_{0.33}\text{La}_{0.69}\text{Sc}_{2.98}(\text{BO}_3)_4$ » (стр. 74). Во-первых, в данном случае это не допирование, а образование твердых растворов (есть существенная разница между этими двумя понятиями). А, во-вторых, структурные эффекты при допировании и образовании твердых растворов разные.

2. Из диссертации (стр. 74):

- «Кристаллы, допированные лантаном, имеют состав $\text{Sm}_{0.33}\text{La}_{0.69}\text{Sc}_{2.98}(\text{BO}_3)_4$ и кристаллизуются в пространственной группе $P321$ » В табл. 8 представлены твердые растворы с пр. гр. $P321$, однако

диссертантом не доказано никакими методами, включая структурный анализ, кристаллизацию их в пр. гр. P321. В тексте диссертации встречается то пр. гр. R32, то пр. гр. P321, и представленные дифрактограммы не позволяют выбрать пр. гр. P321. Автор диссертации даже не описывает существенную разницу между ними (стр. 79, рис. 45). Это понятно, так как в диссертации нет ссылок на обзоры и статьи 2018-2020 гг, где это все детально описано.

- «Вторая, моноклинная модификация с симметрией C2, известна лишь для двух соединений $GdAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$ Но за счет небольшого смещения полиэдров, симметрия структуры C2 понижается» (стр. 45). Далее нет информации ни об истинной симметрии этих соединений, ни ссылки на работу, где описано понижение симметрии.

- «По имеющимся данным соединения с формулой $RSc_3(BO_3)_4$ существуют только для $R=La-Tb$ » (стр. 46). «Также, для соединений $NdSc_3(BO_3)_4$ и $Tb_{0,25}Sc_{0,75}BO_3$ характерны еще две структуры, которые можно описать на основе структуры хантита R32». (стр. 47, 48). Фаза $Tb_{0,25}Sc_{0,75}BO_3$ никакого отношения к структуре хантита не имеет, как и к структуре доломита, о которой пишет диссертант. Согласно литературным данным, структура этой фазы – сверхструктура к кальциту с понижением симметрии за счет упорядочения ионов Tb и Sc по двум октаэдрическим позициям. А структура доломита реализуется совсем для другой фазы $YbGa_3(BO_3)_3$ с аналогичным, как у хантита, составом. В диссертации эта фаза не упоминается.

- «Интенсивность ГВГ от интенсивности накачки для фракций 50-100 мкм кристаллов $Sm_{0,78}Sc_{3,22}(BO_3)_4$и KDP показаны на Рис.48а. Полученные данные подтверждают, что все полученные кристаллы имеют коэффициент нелинейности, выше, чем KDP» (стр. 81-82).: О какой нелинейности кристалла $Sm_{0,78}Sc_{3,22}(BO_3)_4$ идет речь? Какую гармонику изучал диссертант? В табл. 1 (ПРИЛОЖЕНИЕ) и в тексте для этого кристалла пр. гр. C2/c, а в табл. 2 (ПРИЛОЖЕНИЕ) уже пр. гр. Cc.

3. В табл. 8 даны составы твердых растворов $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{VO}_3)_4$ с $x=0.78, 0.80, 0.83, 0.86, 0.85$ (пр. гр. C2/c) и с $x=1.04, 1.05$ (пр. гр. P321) (вероятно, это составы шихты), в табл. 2 (ПРИЛОЖЕНИЕ), приведены результаты структурных исследований с $x=0.78$. Какая точность определения исходных составов, и как они соотносятся с реальными составами? Желательно прокомментировать состав $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{VO}_3)_4$ (табл.8) и уточненный состав этого же образца, приведенный в табл. 2 (ПРИЛОЖЕНИЕ).

4. Согласно приведенному составу $\text{Sm}_{0.33}\text{La}_{0.69}\text{Sc}_{2.98}(\text{VO}_3)_4$, в позиции Sc должен находиться ион редкоземельного металла. Какого? В тексте диссертации это не обсуждается. Судя по всему, это состав шихты, а не реальный состав. А какой реальный состав? Этот вопрос относится ко всем твердым растворам семейства хантита. В литературном обзоре диссертант описал только два твердых раствора скандоборатов семейства хантита с Lu и La, Y и La. Остался непонятным такой выбор систем, так как известно очень большое число работ с разными сочетаниями редкоземельных ионов, их синтез и структурные исследования, в том числе, и с распределением катионов по позициям структуры.

5. Вопросы вызывает методика уточнения заселенности позиций в структуре $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$ (табл. 5 и 6. ПРИЛОЖЕНИЕ). Как автор диссертации избежал корреляции между атомными смещениями и заселенностью дефектных позиций Li (очень «легкий» атом) и кислорода? Почему и как были выбраны именно указанные в табл. 5 значения фиксированных атомных смещений для этих атомов? Как была уточнена дефектность позиций Li и O при расчете валентных усилий (табл. 6)?

Замечаний много, они относятся к структурному анализу и кристаллохимии, интерпретации полученных данных, но несколько не умаляют сформулированные диссертантом результаты работы, которые не вызывают сомнений. Замечаний было бы намного меньше, если бы А.Б.Кузнецов детально проработал литературные источники. Публикации по этим объектам продолжаются, имеющиеся данные уточняются, появляются

новые, что означает не прекращающийся научный и практический интерес к этим фазам. Это еще раз подтверждает актуальность выбранной темы исследования. Несмотря на замечания, поставленная цель достигнута, сформулированные задачи решены, диссертант показал свою квалификацию химика и минералога, результаты работы опубликованы в 9-ти высокорейтинговых журналах и, повторюсь, получено три патента и выиграны гранты.

Кузнецов А.Б. заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Доктор химических наук, профессор кафедры физики и химии материалов имени Догадкина Б.А. Физико-технологического института федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).

Кузьмичева Галина Михайловна

«18» *ноября* 2020 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 246 05 55 (IP 434), e-mail: kuzmicheva@mirea.ru

Адрес места работы:

119454, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д.78, «РТУ МИРЭА»

Подпись сотрудника ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет» Г.М. Кузьмичевой удостоверяю:

Заместитель начальника
Управления кадров



А.Ю. Налетова