

Отзыв

Официального оппонента на диссертационную работу Кузнецова Артема Борисовича

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

на соискание ученой степени кандидата геолого- минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Кузнецова А.Б. посвящена получению новых редкоземельных боратов, а также изучению их структурных особенностей и оптических свойств. Выбранное направление является актуальным и направлено на разработку материалов, используемых в качестве экологически чистых источников света и люминофоров, а также нелинейно-оптических материалов и кристаллов с самоудвоением частоты нового поколения. В настоящее время поиски и синтез новых перспективных боратных кристаллов все более сдвигается в область многокомпонентных соединений, свойства и структура которых существенно зависят от их состава. Поэтому изучение многокомпонентных диаграмм состояния боратных систем является необходимым банком данных для поиска новых соединений. При этом многокомпонентным является как состав катионов, так и анионов (комплексные соединения). Исследование свойств и оптического качества кристаллов, проведенное во всех разрезах данной системы, является основным результатом данной работы, востребованным как для дальнейших технологических экспериментов по росту кристаллов, так и для анализа природных процессов образования минералов.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 105 наименований. Объем диссертации составляет 129 страниц, в том числе 72 рисунка и 16 таблиц.

Во введении автор раскрывает актуальность темы, степень ее разработки, обосновывает ее научную и методологическую новизну, практическую

значимость, ясно формулирует цели и задачи исследования, а также основные защищаемые положения.

Первая глава диссертации

В главе 1 представлен аналитический обзор кристаллогенезиса боратов и их классификация. В этой главе рассмотрены как общая характеристика бора, так и геохимия, минералогия соединений бора. Автором достаточно подробно описаны основные условия образования минералов бора и возможные ассоциации. Также автором представлены данные о кристаллохимии, способы описания структур, систематики и классификации боратов. Большая часть первой главы посвящена описанию различных структур боратов, в том числе редкоземельных, корреляции их свойств и состава.

Во второй главе приводится информация об основных методах исследования полученных соединений. Получение поли и монокристаллических образцов соединений производилось методами двухстадийного твердофазного синтеза и методом TSSG. Для выращивания кристаллов $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ разработан новый метод роста из испаряющегося растворителя с повышением температуры. Автором для изучения процессов в исследуемых системах были использованы следующие методы: визуально-политермический анализ (ВПА), спонтанной кристаллизации, рентгенофазовый анализ (РФА) и дифференциально-термический анализ (ДТА). Идентификация фаз и структур проводились методами монокристалльной и порошковой дифрактометрии, ИК и КР спектроскопии. Дополнительно были представлены методы характеризации оптических свойств.

Третья глава содержит информацию о фазообразование в системах $Li_2O-BaO-Sc_2O_3-B_2O_3$, $K_2O-CaO-R_2O_3-B_2O_3$, $R_2O_3-Sc_2O_3-B_2O_3$, где были открыты новые соединения синтетических боратов ($Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$, $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$, $KCaR(BO_3)_2$), а также новая модификация уже известного соединения $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$. Обсуждаются результаты структурных расшифровок полученных образцов, выполненных на современном уровне. Автором разработан ряд способов получения кристаллов выше представленных соединений. Дополнительно, для полученных кристаллов изучены оптические, люминесцентные и генерационные свойства. Представлен сравнительный анализ связи кристаллической структуры и оптических свойств.

В заключении приводятся итоговые результаты работы, сформулированные следующим образом:

В представленной работе расширены сведения о фазовых соотношениях в сложных боратных системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, выявлены особенности кристаллогенезиса, которые в совокупности могут служить прогностической основой для поиска новых функциональных материалов. На основе полученных результатов по структуре и физико-химическим свойствам $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ и $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ показано, что исследуемые материалы могут быть успешно использованы в качестве люминофоров и активных нелинейных кристаллов.

К числу наиболее **значимых результатов**, отражающих новизну исследований, можно отнести:

1. Впервые 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 $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$.
2. Впервые в четверной системе $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ обнаружены новые соединения $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ (*R32*) и $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ (*Pbca*), определены их кристаллические структуры и изучены оптические свойства.
3. Разработан новый способ выращивания кристаллов с использованием испаряющегося растворителя, основанный на управлении пересыщением путем повышения температуры в процессе роста. На примере выращивания кристаллов соединения $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ продемонстрирована эффективность подхода.
4. Разработана новая методика синтеза люминофоров с матрицей на основе $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$, заключающаяся в прессовании порошков стехиометрического состава и последующем отжиге при 800°C .
5. Впервые в четверной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ обнаружено новое соединение $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, имеющее в структуре одновременно $[\text{BO}_3]^{3-}$ и $[\text{B}_2\text{O}_5]^{8-}$ группы. Исследована возможность его допирования с целью получения люминесцентного материала.
6. Впервые показано, что соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ и $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ имеют инконгруэнтный тип плавления.
7. Структурные данные новых боратов $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ и $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$ включены в международную базу ICSD.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что исследованные материалы могут представлять прикладной интерес в качестве элементов устройств фотоники. Также, выявленные закономерности будут полезны в дальнейших исследованиях материалов, родственных изученным.

В качестве **замечаний** можно привести следующее:

- 1) В 1 главе, посвящённой условиям роста, автор почти не упоминает о способах и условиях роста синтетических кристаллов, которым посвящена работа.
- 2) В разделе 3.1.1, посвящённом изучению соединения $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$, оно было синтезировано только при температурах выше 1100°C и выращено из растворителя при температурах выше 800°C . Как доказать его не метастабильное существование при более низких температурах?
- 3) В разделе 3.1.4 по каждому из новых соединений приведены ИК и КР спектры, но их интерпретация очень слабая. Хотелось бы порекомендовать автору усилить ее расчетными данными по полученным соединениям.
- 4) В подписе к рис. 57 указано, что «примесная фаза обведена красными овалами». Однако, на самом рисунке красным цветом пики, имеющие максимальную интенсивность. Не корректно называть эту фазу примесью. Кроме того, на стр. 92 на второй строке сверху вместо ссылки на рис. 58 должна быть ссылка на рис. 57а.
- 5) В разделе 3.4.1 на стр. 99 указано, что $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_{2.85}\text{Tb}_{0.15}\text{B}_8\text{O}_{22}$ кристаллизуется в триклинной сингонии и структура уточнена методом Ритвельда. Однако при этом не приводятся никаких результатов данных расчетов. Уточнение триклинной структуры по порошку – сложная задача, достойная подробного описания. Если же это литературные данные, нужна ссылка на работу.
- 6) Из текста диссертации осталось непонятным место структуры $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ в структурных классификациях. Есть ли природные аналоги?
- 7) В тексте диссертации не корректно используется термин рентгенограмма. Следует использовать термин дифрактограмма.
- 8) В табл. 1 приложения для структуры $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}\text{R}$ -факторы существенно хуже, чем для остальных приведенных структур. Почему?

9) В тексте диссертации есть ряд неточностей и ошибок. На всех рисунках, содержащих дифрактограммы, не подписана ось Y (интенсивность или относительная интенсивность). На рис. 13 показаны не полиэдры Na, а атомы Na. На стр. 57 и 74 используются английские термины без перевода. Не приводятся ссылки на использованное программное обеспечение и базы данных (стр. 63). На стр. 66 использован формат текста, отличающийся от остальной диссертации. На страницах 17, 31, 59, 100 использованы разные знаки разделители: как точки, так и запятые.

Сделанные выше замечания касаются, в основном, более полного изложения материалов диссертации, а так же незначительных ошибок, и совершенно не снижают общую положительную оценку работы, выполненную на современном научном уровне и содержащей ряд новых оригинальных результатов.

Несомненным достоинством работы является хороший аналитический обзор, правильная постановка научных задач диссертации, последовательность, и большой объем проведенных экспериментальных исследований, и правильная интерпретация полученных новых результатов.

Диссертация Кузнецова А.Б. является вполне завершенной научно-исследовательской работой. Соблюдены необходимые принципы соответствия 6 диссертации критериям, установленным п. 9 «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.: соответствие целей и задач исследования; автореферат соответствует содержанию диссертации и содержанию опубликованных работ, а также видно четкое соответствие темы диссертации и научной специальности. Содержание автореферата и диссертации оформлено весьма аккуратно, проиллюстрировано четкими графиками и таблицами. Основные научные положения диссертации полностью отражены в 8-ми ведущих рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих требованиям ВАК РФ, в 6-ми материалах и тезисах докладов конференций, где проходила апробация работы.

На основании вышеизложенного считаю, что по актуальности, новизне, несомненной достоверности и практической значимости результатов работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Кузнецов Артем Борисович заслуживает присуждения ему ученой

степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

К.х.н. Корольков Илья Викторович

Научный сотрудник

Института неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН

korolkov@niic.nsc.ru

+7(383) 330-94-66

630090, пр. Лаврентьева, д. 3,

г. Новосибирск, Россия.

Кор
11.11.2020

Подпись *Королькова И.В.*
заверяю *Керасько О.А.*
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
" 12 " 11 2020 г.

