

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
АРТЕМА БОРИСОВИЧА КУЗНЕЦОВА
«Кристаллизация, структурные особенности и оптические свойства новых
редкоземельных боратов», представленную на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 -
минералогия, кристаллография

Представленная к защите диссертация посвящена изучению связей в ряду состав – кристаллическая структура – свойства синтетических редкоземельных боратов. Это означает, что в работе сделана попытка решения фундаментальной задачи кристаллохимии для группы минералоподобных соединений из класса боратов, полученных автором методом твердофазного синтеза.

Исследование сложных систем кристаллогенезиса в качестве моделей природных минералообразующих сред обусловлено стремлением получения новых «дружественных природе» соединений, в частности боратов. Минералы бора образуются в различных геологических обстановках от сублиматов вулканических фумарол до отложений «солевых озер» в самых засушливых климатических зонах, и огнеупорных материалов лагун борной кислоты, сформировавшихся в условиях гранулитовой фации. Минералогия этих мест существенно различается. Бораты с переменным и значительным содержанием воды и гидроксидов характерны для засоленных отложений, в то время как боросиликаты и бораты в плутонических системах и метаморфических породах либо безводны, либо содержат незначительное количество гидроксил-ионов. Термодинамические свойства и отношения устойчивости минералов бора пока недостаточно изучены. Систематические экспериментальные исследования диапазонов их стабильности, как и накопление калометрических и других термодинамических данных требуют дополнительных усилий ученых, которые крайне необходимы для понимания фазового равновесия различных систем бора.

Необычайное структурное разнообразие боратов, связанное также со способностью атома бора находиться в кристаллических структурах минералов в различном координационном окружении атомов кислорода – тетраэдрическом и плоском треугольном, - во много определяет широкий спектр их использования в качестве нелинейно-оптических и магнитных материалов, люминофоров, ингибиторов коррозии металлов, в стекольной промышленности. Однако минеральные фазы обычно не подходят для технологических применений из-за нестабильных примесей, как

правило, присутствующих в природных образцах. В то же время их кристаллические структуры, часто с такими многообещающими характеристиками, как отсутствие центра симметрии и наличие изолированных три- и тетра-боратных групп могут служить ориентирами для разработки новых материалов. Информация о химическом составе, структурных особенностях, условиях образования и изменения боратных минералов в земной коре необходима для поиска путей направленного синтеза, а также понимания и адекватной интерпретации свойств их синтетических аналогов.

Особое внимание в настоящее время уделяется боратам с редкоземельными элементами, которые рассматриваются в качестве потенциальной основы для твердотельных источников когерентного излучения, используемых в лазерах, светодиодах, широкополосных усилителях, цветных дисплеях, оптических хранилищах данных, различных датчиках и устройствах оптической связи. Так, синтетические аналоги минерала хантита демонстрируют большое разнообразие физических свойств при варьировании катионов в их составе. Это активные и активно-нелинейные среды для лазеров с диодной накачкой. Обнаружение магнитоэлектрического эффекта в ферри- и алюмоборатах со структурой хантита позволяет рассчитывать на создание различных сенсоров и переключателей на их основе. Немаловажными факторами являются химическая стабильность боратов, их радиационная стойкость и отличные тепловые характеристики, а также широкая область прозрачности.

Вышесказанное определяет **актуальность и практическую значимость** всесторонних исследований лабораторных аналогов и разновидностей редкоземельных боратов, изоструктурных или гомеотипных минералам кальциту, арагониту, фатериту, флюобориту, хантиту и бючилиту, их производных, а также новых минералогически вероятных соединений этого класса.

Рецензируемая диссертация изложена на 129 страницах, вместе со списком литературы. Она состоит из введения, трех глав, включающих литературные сведения о кристаллогенезисе боратов, их свойствах, условиях и способах выращивания, подробное описание техники эксперимента и методов исследования, использованных автором, детальное обсуждение проведенных опытов по синтезу кристаллов, изучению их свойств и кристаллической структуры, анализ полученных экспериментальных данных, список литературы из 105 наименований и приложения. **Достоверность** представленного материала обусловлена сходимостью результатов, зафиксированных при использовании различных подходов к изучению вещества, а именно:

рентгенофазового анализа, энергодисперсионной сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного и дифференциально-термического анализов, спектральных методов, включающих спектры поглощения, инфракрасную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния, анализ спектров люминесценции, оценки эффективности генерации второй гармоники, а также рентгеноструктурного анализа.

Основными оригинальными результатами, определяющими **научную новизну** проведенных исследований, являются:

1. Разработанная методика синтеза с использованием в качестве растворителя LiBO_2 – LiF , позволившая впервые получить низкотемпературную модификацию $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Установлены области стабильности твердого раствора $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ и температура перехода в высокотемпературную тригональную фазу. Интенсивность генерации второй гармоники для тригональной модификация оказалась в три раза выше, чем у KDP, что предполагает эффективность ее использования в качестве нелинейно-оптического материала. Спектры люминесценции обоих изоформульных боратов позволили предположить их перспективность как люминофоров.
2. Экспериментальные данные исследования четырехкомпонентной системы $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-R_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, разработанные новые методики синтеза боратов и оригинальный способ выращивания кристаллов с использованием испаряющегося растворителя. Автором получены новые K,Ca-бораты с редкоземельными элементами $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_3$, определены их кристаллические структуры и исследованы оптические свойства. Показано, что диффузная оптическая отражательная способность и люминесцентные свойства порошковых образцов $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KCaPr}(\text{BO}_3)_2$ могут характеризовать эти соединения как эффективные узкополосные люминесцентные материалы в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах. Сделан прогноз перспективности кристаллов пентаборатов $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_3$ с $R = \text{Yb}$ и Nd для использования в качестве нелинейно-оптических материалов УФ диапазона, люминофоров, а также как активных сред с самоудвоением частоты.
3. Способ выращивания монокристаллов $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2$ и обнаружение инконгруэнтного типа их плавления. Автором изучены дифференциальное

оптическое отражение и люминесцентные свойства порошкового образца $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2$, допированного Tb^{3+} . Показано, что это соединение представляет собой эффективный узкополосной люминесцентный материал. Так, способность к избирательному возбуждению и визуальная прозрачность делают его пригодным для использования в маркерах в системах распознавания и защиты документов.

Основные результаты диссертации опубликованы в восьми статьях в реферируемых научных изданиях с весьма высоким рейтингом, а также в виде тезисов докладов на российских и международных конференциях (6 тезисов докладов). Соискатель является также автором трех патентов. Таким образом, работа А.Б. Кузнецова многократно апробирована и известна широкому кругу исследователей. **На защиту вынесено три положения и с каждым из них можно согласиться.**

В качестве **основных упущений** соискателя отметим следующие, по мнению оппонента, принципиальные моменты.

1. Утверждение о синтезе нового бората $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, неоднократно отмеченное в тексте диссертации, требует уточнения. Первые данные об этом факте, как следует из списка литературы и текста диссертации (стр. 41), были представлены диссертантом в виде тезисов доклада на Международной конференции в Санкт-Петербурге, 1-5 июля 2019 года. Однако, информация о получении того же соединения была практически одновременно (и даже чуть раньше, 17 июня 2019 года) опубликована китайскими учеными в журнале *New J. Chem.* Налицо, как это часто случается, одновременное независимое исследование двух научных групп. Поэтому, фраза о приоритете открытия соискателя с соавторами (стр. 40-41 диссертации) неверна и неуместна. К сожалению, в диссертации А.Б. Кузнецова не приведено сравнение результатов этих двух изысканий, которое обещано в первой главе (стр. 41). Сопоставление результатов двух расшифровок кристаллической структуры $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2$, проведенное оппонентом, показывает, что с большой вероятностью, кристаллическая структура, опубликованная диссертантом в соавторстве в 2020 году в *J. Luminescence*, была решена в псевдоячейке объемом в два раза меньше истинного. Параметры a и b триклинной же элементарной ячейки, в рамках которой установлена упорядоченная структура Li, Ba, Sc -бората китайской группой, являются диагоналями грани (001)

элементарной ячейки, выбранной российскими учеными. Сделанный выбор псевдоячейки был, очевидно, обусловлен наличием псевдотрансляций, связанных с характером распределения в структуре атомов с высокой рассеивающей способностью (Ba и Sc). Отсюда и сильная дефектность полученной кристаллической структуры, где позиции трех атомов Li заселены статистически приблизительно на 1/3, а позиции четырех атомов O расщеплены каждая на две с одинаковой заселенностью. Значения факторов недостоверности, характеризующие две альтернативные структуры (1.96% против 6.54%) боратов, полученных в близких системах и практически при одной температуре, являются дополнительным аргументом, свидетельствующим о неверном выборе элементарной ячейки фазы $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3(\text{VO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2$ соискателем.

2. Для оппонента остался непонятным результат выбора пространственной группы симметрии при уточнении моноклинной кристаллической структуры $\text{SmSc}_3(\text{VO}_3)_4$. В первом защищаемом положении, в тексте диссертации (стр. 78), в заключении к третьей главе (стр. 105) и в таблице 1 Приложения указана centrosymmetric пространственная группа $C2/c$, тогда как координаты атомов приведены для пространственной группы Cc (Таблица 2 Приложения). Хотелось бы услышать пояснения этого несоответствия.
3. Не могу согласиться с тезисом соискателя об изотипии боратов $\text{KCaR}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3(\text{VO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2$ и минерала бючлиита, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Согласно современным представлениям минеральные фазы или неорганические соединения являются изотипными, если они изоструктурны и характеризуются близкой природой присущих им химических связей. Тригональные бораты с общей формулой $\text{KBaR}(\text{VO}_3)_2$, кристаллизующиеся в той же пространственной группе $R-3m$, что и карбонат бючлиит и имеющие близкие величины параметров элементарных ячеек, значения координат атомов и тип химических связей, правомерно рассматриваются как изотипные фазы. Напротив, тригональный минерал бючлиит, ромбические бораты $\text{KCaR}(\text{VO}_3)_2$ и моноклинный борат $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3(\text{VO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2$ характеризуются различными структурными типами и потому не изотипны. Рассмотренное диссертантом структурное преобразование в морфотропном ряду не изоструктурных боратов различной симметрии $\text{NaBaY}(\text{VO}_3)_2$ (пр. гр. $R-3$) – $\text{KBaY}(\text{VO}_3)_2$ (пр. гр. $R-3m$) –

$\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ (пр. гр. $P2_1/m$) – $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$ (пр. гр. $Pbca$) очень любопытно, однако здесь не может идти речь об изотипии, поскольку происходит трансформация кристаллических построек, обусловленная изменением сорта атомов щелочного, щелочноземельного, либо редкоземельного металла в составе соединения. Скорее можно говорить о гомеотипном подобии кристаллических структур рассматриваемых боратов.

Возвращаясь к общей **положительной** оценке рецензируемой работы, отметим, что, она хорошо написана, прекрасно иллюстрирована и практически не содержит опечаток. Несмотря на сделанные замечания, диссертация Артема Борисовича Кузнецова выполнена на высоком уровне и грамотно оформлена. Она представляет собой цельное, научно-значимое исследование, содержащее богатый экспериментальный материал и важные обобщения в области кристаллохимии, минералогии и физических свойств боратов. Личный вклад автора в работу весьма значителен и очевиден. Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации, концентрируя внимание читателя на наиболее важных деталях проведенных исследований и на наиболее весомых результатах.

Учитывая основное значение кандидатской диссертации как квалификационной, можно констатировать, что она отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук (Положение ВАК РФ п.9, утвержденное правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 года, № 842) по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография, а ее автор А.Б. Кузнецов вполне заслуживает присуждения ему искомой степени.

Ведущий научный сотрудник
кафедры кристаллографии и кристаллохимии
Геологического факультета Федерального государственного
образовательного учреждения высшего образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
доктор геол.-мин. наук
(специальность 04.00.20 – минералогия, кристаллография)

05 ноября 2020 г.

Якубович Ольга Всеволодовна



МГУ им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1. 119234 Москва
Тел. (939)3850. Эл. почта: yakubol@geol.msu.ru