

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИЭМ РАН
д.г.-м.н., проф. РАН
О.Г. Сафонов
19.10.2020



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН) на диссертацию Кузнецова Артема Борисовича на тему «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.

Актуальность темы диссертационного исследования, результаты которого изложены в представленной к защите диссертации, не вызывает сомнений, поскольку главный объект работы - редкоземельные бораты имеют высокую химическую стабильность, термическую и радиационную стойкость, широкую область прозрачности, высокий порог лазерного разрушения и тем самым представляют особый интерес для ряда областей науки и техники. Введение в структуру боратов атомов переходных (Cr, Mn, Cu и др.) и редкоземельных (La-Lu) элементов позволяют получать функциональные материалы для люминесцентных ламп, диодов, различных видов дисплеев и т.д. В боратах редкоземельных элементов также сочетается возможность лазерной генерации с широкой областью прозрачности в ультрафиолетовом диапазоне и высоким порогом лазерного разрушения, что мотивирует получение новых нелинейных кристаллов, которые одновременно выполняют функции источника когерентного излучения и нелинейно-оптического преобразователя частоты.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объем диссертации составляет 128 страниц, в том числе 72 рисунка и 9 таблиц. Список использованной литературы включает 100 источников. Во введении обоснована актуальность темы исследований, определены цель и задачи работы, показаны научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора диссертации. Кроме того, во введении приведены публикации по теме диссертации, сведения об апробации работы, благодарности. Цель и задачи исследования хорошо соотносятся между собой. Задачи приведены в логической последовательности поэтапного выполнения работы.

Первая глава посвящена литературному обзору кристаллогенезиса боратов, их свойств и условий выращивания. Приведена общая характеристика боратов, рассмотрены геохимия и минералогия бора, кристаллохимические особенности, структурные классификации и теория анионных групп боратов. Приведенный обзор отражает геолого-минералогическую значимость выполненной работы. Можно проследить генетическую связь изучаемых кристаллов редкоземельных боратов с природными структурными аналогами. В дополнение к этому, приведены данные о практическом применении изучаемого класса минералов, а именно об возможности использования ацентричных боратов в качестве материалов для нелинейной оптики, а также centrosимметричных боратов для люминофоров.

Во второй главе представлена техника эксперимента и описаны методы исследования. Приведены экспериментальная установка и особенности методики роста кристаллов, а также условия проведения двухстадийного твердофазового синтеза и визуально-политермический анализ. Особое внимание уделено новому технологическому приему для метода выращивания кристаллов из раствор-расплава, который заключается в повышении температуры в раствор-расплаве для укрупнения кристаллов и снижения пересыщения. В качестве основных методов исследования применялись рентгенофазовый и

рентгеноструктурный анализ, химический анализ, термический анализ, оптические измерения (спектры оптической абсорбции, ИК и КР-спектроскопия, люминесценция, оценка эффективности генерация второй гармоники).

В третьей главе приведены основные результаты диссертационной работы. На основе результатов экспериментов изучен полиморфизм в ряду соединений $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$: La^{3+} , Y^{3+} и установлены структурные модификации $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$. В системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ обнаружены новые соединения, изучены их фазообразование в системе с растворителем, температурная стабильность, определены кристаллические структуры. Для выращивания боратов $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ был разработан новый метод выращивания кристаллов с использованием растворителя состава $\text{K}_2\text{O}-\text{CaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$. Описаны физико-химические характеристики: структура, ИК, КР, ДТА, оптические свойства для впервые полученных кристаллов ряда $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, где R – редкоземельный элемент, $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$. На основе проведенных оптических исследований показано, что полученные бораты могут использоваться как перспективные люминофоры и матрицы для них.

В заключении сформулированы итоговые результаты работы. В приложении приводятся данные по уточнению структур соединений $\text{K}_7\text{CaY}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$.

К числу полученным автором наиболее научно-значимых результатов, отражающих **новизну исследований**, относятся следующие:

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 $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ продемонстрирована эффективность подхода.

4. Разработана новая методика синтеза люминофоров с матрицей на основе $KCaLn(BO_3)_2$, заключающаяся в прессовании порошков стехиометрического состава и последующем отжиге при $800^\circ C$.

5. Впервые в четверной системе $Li_2O - BaO - Sc_2O_3 - B_2O_3$ обнаружено новое соединение $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$, имеющее в структуре одновременно $[BO_3]^{3-}$ и $[B_2O_5]^{8-}$ группы. Исследована возможность его допирования с целью получения люминесцентного материала.

6. Впервые показано, что соединения $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$, $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ и $KCaR(BO_3)_2$ имеют инконгруэнтный тип плавления.

7. Структурные данные новых боратов $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ и $KCaNd(BO_3)_2$ включены в международную базу ICSD.

Практическая значимость полученных результатов состоит прежде всего в создании лабораторных методик синтеза и выращивания кристаллов редкоземельных боратов с заданными составом, структурой и свойствами. Полученные в работе кристаллы могут представлять прикладной интерес в качестве элементов устройств фотоники. Выявленные закономерности состав-структура-свойства будут полезны в дальнейших исследованиях материалов, родственных изученным, а также могут быть рекомендованы для образовательных программ геолого-минералогического, физико-технологического и материаловедческих профилей.

Автореферат и опубликованные работы автора соответствуют содержанию диссертации и удовлетворяют требованиям ВАК.

Достоверность результатов не вызывает сомнения. В основу работы положены результаты около 200 экспериментов по росту и синтезу новых боратов. Расшифровано около 150 порошковых рентгенограмм.

Следует отметить высокий уровень экспериментальных работ А.Б. Кузнецова, соответствующий передовому мировому уровню, что подтверждается публикациями результатов исследования по теме диссертации в

высокорейтинговых журналах, включая публикации где соискатель является первым автором. Способы получения фотолюминесцентных материалов на основе редкоземельного ортобората и сложного бората опубликованы в Патентах.

В качестве замечаний по оцениваемой работе считаем необходимым отметить следующее:

1. В актуальности работы и в заключении диссертации уделено мало внимания значимости выполненной работы в области наук о Земле, учитывая, что диссертант представляет диссертацию на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Было бы хорошо указать генетическую связь полученных в работе кристаллов с природными аналогами.
2. В первом защищаемом положении указан твердый раствор соединения $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$, желательно привести более конкретную кристаллохимическую формулу (или диапазон x) для которой приведены параметры элементарной ячейки.
3. Второе защищаемое положение сформулировано скорее, как вывод. По мнению составителей отзыва, оно лучше бы звучало, если заменить «обнаружены» на «существуют».
4. Третье защищаемое положение, является самым интересным, но в тексте диссертации оно не объяснено. Кроме того, из защищаемого положения непонятно: испарение растворителя является мешающим процессом или, наоборот, способом создания пересыщения?
5. Фраза « BaV_2O_4 характеризуется двумя модификациями - высокотемпературной центросимметричной и низкотемпературной нецентросимметричной. Фазовый переход между этими модификациями происходит при температуре 925°C , причем является сильно заторможенным. Поэтому выращивание β - BaV_2O (BVO) может осуществляться как из раствор-расплава, так и из расплава методом Чохральского» Какая связь между заторможенным фазовым переходом и возможностью синтеза из расплава?

6. В главе 2.3 описывается двухстадийный твердофазный синтез. Указано, что данная методика была разработана в 2013 году, странно ведь и ранее все пользовались подобным вариантом синтеза.

7. Использование слова «эвтектика» для обозначения смеси эвтектического состава некорректно, так как эвтектикой называется фазовая реакция с участием данного состава.

8. В фактическом материале сказано «Проведено более 200 экспериментов, из которых около 140 – методом твердофазного синтеза, 10 – методом визуально–политермического анализа и 40 – по выращиванию спонтанных кристаллов.». Сто девяносто экспериментов можно округлить до двухсот, но никак не до «более двухсот».

9. По мнению составителей отзыва, не соблюдена структура диссертации. Часть полученных результатов и фотографии выращенных кристаллов приведены в главе 2, посвященной технике эксперимента и методам исследования.

10. Во введении указано, что диссертация содержит 5 глав, а реально их только три. Также в работе встречаются орфографические и стилистические ошибки.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки представленной к защите работы. Большая часть замечаний носит стилистический и рекомендательных характер.

Диссертация представляет собой существенный вклад в решение актуальной проблемы получения новых функциональных материалов и имеет важное прикладное значения. А.Б.Кузнецов выполнил большую исследовательскую работу с применением многих современных высокоэффективных методов анализа вещества, провел целый ряд трудоемких экспериментов по изучению условий кристаллизации редкоземельных боратов.

По объему, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Кузнецов Артем

Борисович, вне всякого сомнения заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Отзыв подготовили:

Чареев Дмитрий Александрович
Доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник
Лаборатории электрохимии, термодинамики и физики
минералов ИЭМ РАН
chareev@iem.ac.ru, +74965225849

Чареев

Сеткова Татьяна Викторовна
Кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
ио заведующего Лабораторией синтеза и модифицирования
минералов ИЭМ РАН
setkova@iem.ac.ru, +74965225849

Сеткова

Отзыв заслушан и одобрен в качестве официального на заседании Ученого Совета ИЭМ РАН «19» октября 2020 года, протокол №4.

Ученый секретарь Ученого Совета
Кандидат геол.- мин. наук
Ковальская Татьяна Николаевна

Ковальская

Председатель Ученого Совета
Доктор геол.- мин. наук, профессор РАН
Сафонов Олег Геннадьевич

Сафонов

142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 4,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского
Российской академии наук

*подписи Чареева, Сетковой,
Ковальской и Сафоновой
завершено. Зав. коммерцией
ИЭМ РАН Татьяна Ковальская
(Е.А. Тюмасерова)*

