

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Кузнецова Артема Борисовича по теме «Фазовые равновесия, изоморфизм и оптические свойства сложных боратов редкоземельных элементов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Актуальность диссертационной работы А.Б.Кузнецова определяется, в первую очередь, интересом к боратам редкоземельных элементов (РЗЭ) как к одному из классов химических соединений, наиболее перспективных для применения в качестве материалов в современной фотонике. Большое кристаллохимическое многообразие боратов, возможность образования многокомпонентных систем и поиск способов регулирования оптических свойств путем различных изо- и гетеровалентных замещений делают актуальными работы, направленные на систематическое изучение фазовых равновесий, определение границ областей гомогенности кристаллических фаз, установление фундаментальных закономерностей влияния реальной кристаллической структуры на функциональные оптические свойства сложных боратов РЗЭ.

Тема диссертационного исследования соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.4. - Физическая химия (химические науки), п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции, п. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов, а также п. 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, в части «изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов». Работа выполнялась в рамках государственного задания ИГМ СО РАН FWZN-2022-0029, «Физико-химические основы поиска функциональных кристаллов и разработка методик их получения», а также при частичной поддержке грантов РФФИ № 22-73-00007, № 23-19-00617.

Цель работы состояла в установлении физико-химических и кристаллохимических закономерностей фазообразования и изоморфизма в сложных боратах РЗЭ, а также выявлении взаимосвязей между структурными особенностями кристаллов и их функциональными оптическими свойствами.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Адаптация и развитие комплексной методики экспресс-исследований фазовых равновесий в сложных боратных системах, объединяющей метод диффузионных пар, количественный химический анализ и структурные методы.
2. Изучение фазовых соотношений в системах RBO_3-MBO_3 , $LnBO_3-ScBO_3$ и $LnSc_3(BO_3)_4-RSc_3(BO_3)_4$ ($R = Ln, Y$; Ln — РЗЭ; $M = Al, Ga, Sc$), обнаружение полиморфных модификаций хантитоподобных ортоборатов и определение границ областей их гомогенности.
3. Исследование фазовых равновесий и гетеровалентного изоморфизма в бинарных системах $RBO_3-Na_3BO_3$ и $RBO_3-Sr_3B_2O_6$, а также в тройных системах $Na_3BO_3-Sr_3B_2O_6-RBO_3$.
4. Синтез и структурная характеристика новых семейств сложных боратов (ортобораты состава $AM^{II}R(BO_3)_2$ ($A = Li, Na, K$; $M^{II} = Ca, Sr, Ba$; $R = Ln, Y$), $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ и $K_7M^{II}R_2(B_5O_{10})_3$ ($M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba$; $R = Ln, Y$)), выявление кристаллохимических факторов, определяющих их стабильность.

5. Оценка функциональных оптических характеристик выращенных кристаллов многокомпонентных боратов (квантовый выход люминесценции, эффективность генерации второй гармоники).

Достоверность и надежность полученных соискателем результатов базируется на использовании адекватных методик исследования в сочетании с базовыми теоретическими представлениями об изучаемых объектах и явлениях, подтверждается независимой экспертизой статей, опубликованных по материалам, вошедшим в диссертацию.

Научная новизна результатов выполненного исследования заключается в том, что диссертантом адаптирован и впервые системно применён к боратым системам метод экспресс-анализа фазовых равновесий на основе диффузионных пар, позволивший количественно определить границы областей гомогенности для широкого круга соединений; синтезированы и структурно охарактеризованы 6 новых семейств боратов РЗЭ, включая соединения с изолированными BO_3 -группами (со структурными типами хантита $(\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4)$, бючлиита $(\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2)$ и эйтелита $(\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$, конденсированными блоками B_5O_{10} и гибридным анионным каркасом; показана возможность целенаправленного улучшения оптических свойств, квантового выхода люминесценции и эффективности генерации второй гармоники, путём выбора оптимального состава в пределах областей гомогенности изученных систем; впервые в формально centrosymmetric кристаллах $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Gd}$) обнаружена генерация второй гармоники, как результат локального нарушения симметрии при гетеровалентных замещениях.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования

Теоретическая значимость работы состоит в систематизации кристаллохимических факторов, оказывающих влияние на реализацию морфотропных и полиморфных фазовых переходов. Установлено, что направление и температура перехода коррелируют с соотношением ионных радиусов катионов и их координационными предпочтениями, что открывает возможность прогнозирования структурного типа новых фаз. Развита представления о влиянии изоморфных замещений на люминесцентные и нелинейно-оптические свойства. Показано, что отклонение состава от стехиометрии может как подавлять, так и усиливать функциональные характеристики, а направление эффекта определяется характером структурной перестройки, сопровождающей замещение.

Практическая значимость работы состоит в разработке метода экспресс-анализа фазовых равновесий в боратных системах на основе диффузионных пар. Метод позволяет значительно сократить время построения фазовых диаграмм и применим к широкому кругу многокомпонентных оксидных систем. Построенные фазовые диаграммы и количественно определённые границы областей гомогенности служат экспериментальной основой при выращивании функциональных кристаллов сложных боратов. С применением установленных закономерностей получены кристаллы с высоким квантовым выходом люминесценции и эффективностью генерации второй гармоники, перспективные в качестве активных сред твердотельных лазеров и нелинейно-оптических преобразователей. Результаты работы защищены шестью патентами Российской Федерации.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 273 страницах, содержит 114 рисунков, 19 таблиц. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы из 248 наименований, а также содержит два приложения.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и определены задачи исследования. Сформулированы научная новизна и научно-практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и апробация работы. Подразделы введения полностью соответствуют содержанию автореферата.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором проведен анализ имеющихся в литературе данных о стехиометрических кристаллических структурах и фазах переменного состава в многокомпонентных боратах. Разделы литературного обзора посвящены кристаллохимии и классификации боратов, механизмам образования фаз переменного состава, оптическим свойствам боратов в контексте их кристаллохимических особенностей. Отмечается недостаток систематических знаний о фазовых равновесиях в реальных многокомпонентных системах, количественных данных о границах областей гомогенности при изоморфных замещениях, в том числе, механизмах компенсации заряда при гетеровалентных замещениях. По результатам литературного обзора определены цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описаны методы исследования, использованные диссертантом в работе. Ключевым элементом реализованного методического подхода явилось применение метода диффузионных пар, адаптированного диссертантом для экспресс-анализа фазовых равновесий в боратных системах. Суть метода заключается в длительном высокотемпературном отжиге плотно спрессованных таблеток из предварительно синтезированных компонентов. Постулируется, что в диффузионной зоне на границе контакта формируется непрерывный ряд составов, соответствующий равновесным фазам при данной температуре. Элементный состав образовавшихся соединений определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в технике СЭМ. Безусловным достоинством такого подхода является возможность получения большого массива экспериментальных данных при существенно меньших временных затратах в сравнении с классической методикой получения фазовых диаграмм путем твердофазного синтеза соединений конкретных составов. Применялись также методы ДТА и ДСК для изучения равновесий на фазовых диаграммах. Люминесцентные свойства изучались путем регистрации спектров возбуждения и излучения, измерения абсолютного квантового выхода и времени жизни люминесценции. Оценка эффективности генерации второй гармоники проводилась методом Куртца–Перри. Следует отметить, что использование необходимых комплементарных методов исследования обеспечило всестороннее изучение структуры и свойств синтезированных объектов.

В третьей главе приведены конкретные результаты экспериментальных исследований, представленные в виде шести подразделов, соответствующих различным системам боратов, перечисленным в перечне решаемых в диссертационной работе задач. Приведены результаты рентгенофазового и термического анализа синтезированных образцов, данные об установленных в ходе исследований границах областей гомогенности, построенные автором фазовые диаграммы. Для ряда составов синтезированы монокристаллы, уточнена их кристаллическая структура, измерены оптические свойства. Глава содержит обширный экспериментальный материал в виде фотографий образцов, табличных данных с установленными структурными и оптическими характеристиками и рисунков с графиками анализируемых зависимостей.

Четвертая глава представляет собой обобщение приведенных в третьей главе результатов исследований с позиции выявления общих кристаллохимических принципов, связывающих состав, структуру и функциональные оптические свойства сложных редкоземельных боратов. Рассмотрены кристаллохимические факторы, определяющие функциональные свойства боратов РЗЭ. Сформулированы подходы к управлению люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами. Обсуждаются проблемы роста кристаллов необходимого качества ряда составов.

Работа завершается **Заключением**, содержащим выводы, основанные на экспериментальных доказательствах и модельных представлениях, изложенных в главах диссертационной работы. В целом можно резюмировать, что диссертант успешно справился с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получил результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость. Важно отметить, что в работе обоснованно использован широкий набор физико-химических методов исследования, что характеризует высокую квалификацию соискателя.

Аннотация диссертации соответствует самой диссертационной работе.

Замечания и вопросы

1. На стр. 90 диссертации, со ссылкой на исходные литературные источники 60-х годов прошлого века, указывается, что метод диффузионных пар базируется на предположении, что «бесконечно тонкий слой вещества, прилегающий к межфазной границе, находится в термодинамическом равновесии с соседним слоем по другую сторону границы». В какой степени это допущение можно распространить на протяженные области образующихся в ходе такого синтеза соединений? Какова роль кинетических факторов? Наблюдалось ли образование градиентных по химическому составу областей? Образуются ли соединения, находящиеся в состоянии метастабильного равновесия? Это следовало бы обсудить более детально, опираясь на опыт использования метода диффузионных пар в химии твердого тела.

2. В методе диффузионных пар контакт осуществляется между поликристаллическими таблетками. Какую роль в процессе твердофазного взаимодействия могут играть различия в скоростях диффузии по кристаллической структуре частиц и по межзеренным границам?

3. Для синтезированных образцов приведены температуры отжига, но не приводятся времена отжига.

4. Замечания по оформлению диссертации:

- на ряде рисунков обозначения выполнены в очень мелком формате; так на большинстве фотографий СЭМ (рис. 58, рис.69, др.) практически не читаются масштабные метки;

- рисунок 59. на котором приводятся рентгенограммы некоторых образцов, мало информативен, поскольку дифракционные пики никак не обозначены и не соотнесены с теми или иными кристаллическими фазами;

- на стр. 195 приведен перечень подразделов главы 4, но их нумерация не соответствует фактической нумерации, следующей далее по тексту;

Высказанные замечания имеют характер пожеланий и уточнений и не затрагивают существа выполненной работы. Работа выполнена на высоком методическом и научном уровне. Сделанные выводы корректны и опираются на комплементарные данные

нескольких физико-химических методов исследования, не противоречат теоретическим представлениям об изучаемых явлениях и процессах. Полученные результаты отличаются новизной и оригинальностью и являются существенным вкладом в физическую химию многокомпонентных боратов, их совокупность можно квалифицировать как крупное научное достижение, практическим результатом которого является развитие подходов к целенаправленному синтезу материалов, обладающих нелинейно-оптическими и люминесцентными свойствами.

Заключение

Диссертационная работа Кузнецова А.Б. на тему «Фазовые равновесия, изоморфизм и оптические свойства сложных боратов редкоземельных элементов» представляет собой законченное научное исследование и отвечает требованиям пп. 9-11,13,14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 (в действующей редакции), а ее автор Кузнецов Артем Борисович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент

Цыбуля Сергей Васильевич,

д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник,

Отдела исследования катализаторов Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова»

Сибирского отделения Российской академии наук»

630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Тел +7(383)3269547, tsybulya@catalysis.ru

(Цыбуля С.В.)

Дата 22.09.2026

«Подпись С.В.Цыбули заверяю»

Заместитель директора ФИЦ Институт катализа СО РАН
член-корр. РАН, д.х.н.



Мартьянов О.Н.