

ОТЗЫВ

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

Актуальность диссертационной работы Кузнецова Артема Борисовича не вызывает сомнений: работа направлена на решение фундаментальной научной проблемы – разработку кристаллохимических и физико-химических основ направленного поиска новых функциональных боратных материалов с прогнозируемыми оптическими свойствами, которые применяются повсеместно. Работа посвящена систематическому исследованию фазовых равновесий, изоморфизма, кристаллического строения и оптических свойств сложных боратов редкоземельных элементов и направлена на установление взаимосвязей между кристаллическим строением, фазовыми отношениями и физическими свойствами. Бораты представляют собой один из наиболее структурно разнообразных классов неорганических соединений благодаря способности атомов бора образовывать треугольные BO_3 и тетраэдри BO_4 -группы, много реже «гантели» BO_2 , а также их склонности к конденсации в разнообразные группировки, что может приводить к проявлению этими структурами различных физических свойств. Особый интерес представляют сложные бораты редкоземельных элементов, в которых структурная вариативность борокислородных групп сочетается с широким изоморфизмом в катионной части структуры.

К настоящему времени в кристаллохимии боратов разработаны основные принципы их описания и классификации на основе борокислородных групп, определены кристаллические структуры многих соединений, изучены термические превращения и выявлены взаимосвязи между кристаллическим строением и физическими свойствами. Вместе с тем большинство структурных описаний основано на стехиометрических формулах, отсутствуют данные об изоморфизме, нередко приводящем к смешанной заселенности кристаллографических позиций, наличии вакансий и процессах «порядок-беспорядок». Эти кристаллохимические аспекты практически важны при поиске новых оптических материалов. В этом отношении диссертация существенно отличается от многих работ материаловедческой направленности. В работе А.Б. Кузнецова фазовая диаграмма, кристаллическая структура и функциональные свойства объединены в одну причинно-связанную последовательность: определяется область устойчивости фазы с изменением катионного состава и температуры, исследуется ее структурная организация и рассматривается влияние этих изменений на люминесцентный и нелинейно-оптический отклик. Такой подход представляется **актуальным** как для фундаментальной физической химии, так и для практического поиска новых функциональных материалов. Он позволяет перейти к направленному поиску соединений и твердых растворов с требуемым сочетанием структурных и оптических характеристик.

Целью диссертационной работы являлось установление физико-химических и кристаллохимических закономерностей фазообразования и изоморфизма в сложных боратах редкоземельных элементов, а также выявление взаимосвязей между кристаллическим строением и их функциональными оптическими свойствами. Для достижения поставленной цели автором разработан комплексный подход, объединивший исследование фазовых равновесий, синтез поликристаллических образцов, рост монокристаллов, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, локальное определение состава, термические и

спектроскопические методы, исследование генерации второй гармоники. Поставленные задачи соответствуют цели работы и охватывают основные этапы исследования: от построения фазовых диаграмм и определения областей гомогенности до выращивания монокристаллов и установления зависимостей между их реальным составом и оптическими свойствами. Исследованы хантитоподобные соединения, двойные бораты щелочных и редкоземельных элементов, тройные ортобораты, бораты с пентаборатными группами.

Научная новизна и значимость работы. К наиболее значимым результатам диссертационной работы следует отнести следующие.

Впервые для широкого круга сложных боратных систем системно применен и адаптирован метод диффузионных пар, позволивший существенно ускорить построение фазовых диаграмм и количественное определение областей гомогенности.

Построены фазовые диаграммы 16 бинарных систем и исследованы фазовые отношения в тройных системах $\text{Na}_3\text{BO}_3\text{--Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{--RBO}_3$. Установлены области гомогенности хантитоподобных боратов и выявлена их зависимость от размерного соотношения катионов. Установлена закономерная эволюция фазовых диаграмм систем $\text{RBO}_3\text{--ScBO}_3$: от хантитоподобных структур через соединения доломитового типа к твердым растворам на основе простых ортоборатов.

Экспериментально установлены закономерности распределения ионов РЗЭ между тригонально-призматическими и октаэдрическими позициями в скандоборатах.

Выявлены полиморфные переходы «порядок–беспорядок» в соединениях $\text{NaSrR(BO}_3)_2$ и $\text{KSrR(BO}_3)_2$ и установлена их связь с размером катионов и изоморфной емкостью позиций.

Показано, что изменение катионного состава в области гомогенности может приводить к варьированию люминесцентных и нелинейно-оптических свойств в зависимости от структурного механизма замещения.

Обнаружена генерация второй гармоники в центросимметричных кристаллах $\text{Na}_3\text{R(BO}_3)_2$, что указывает на возможное локальное нарушение симметрии в дефектных структурах.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 274 страницах, содержит 114 рисунков и 19 таблиц. Во **введении** обсуждается актуальность темы исследования и ее разработанность, указаны цели и задачи, научная новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимость выполненной работы, методология и методы исследования, представлены выносимые на защиту положения, указана информация по апробации работы и о публикациях соискателя.

Первая глава посвящена обзору современного состояния кристаллохимии и физической химии боратов. Рассмотрены основные типы борокислородных групп, принципы их конденсации и существующие классификации структур боратов. Особое внимание уделено влиянию ориентации и строения анионных групп на нелинейно-оптические свойства. Автор последовательно переходит от идеализированных стехиометрических соединений к проблеме реальных многокомпонентных фаз. Рассмотрены изо- и гетеровалентный изоморфизм, области гомогенности, механизмы компенсации заряда и влияние катионного разупорядочения на локальное окружение ионов РЗЭ. Обзор литературы охватывает простые ортобораты РЗЭ, двойные бораты семейства $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$, щелочных и щелочноземельных металлов, тройные ортобораты $\text{AM}^{\text{II}}\text{R(BO}_3)_2$ и соединения с конденсированными борокислородными группами. Анализ литературы логично приводит к постановке задач работы.

Во второй главе приведены методы получения и исследования образцов. Поликристаллические материалы получены методами твердофазных реакций и сжигания

растворов. Монокристаллы выращивали из растворов-расплавов, методами спонтанной и затравочной кристаллизации.

Ключевое место занимает адаптация метода диффузионных пар для изучения фазовых равновесий в боратных системах. Применение этого метода к оксидам существенно сложнее, чем к металлическим системам: бораты характеризуются низкой скоростью твердофазной диффузии, высокой температурой взаимодействия, летучестью B_2O_3 и возможностью образования метастабильных фаз.

Кристаллические структуры исследованы по монокристалльным и порошковым рентгенодифракционным данным. Для ряда соединений уточнены заселенности кристаллографических позиций. Эта часть структурного анализа имеет принципиальное значение для работы, поскольку позволяет установить пределы изоморфных замещений в разных позициях. Для исследования термического поведения использованы ДСК, ДТА и высокотемпературная рентгеновская дифракция. Оптические характеристики изучены с помощью спектроскопии поглощения, ИК- и КР-спектроскопии, спектрофлуориметрии и измерения абсолютного квантового выхода. Нелинейно-оптическая активность оценивалась методом Куртца–Перри.

Третья глава содержит основной экспериментальный материал и охватывает несколько групп боратных систем. Первый большой раздел посвящен системам $\text{RBO}_3\text{--MBO}_3$ и хантитоподобным соединениям $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$. На примере системы $\text{TbBO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ показано, что $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ существует в пределах ограниченной области гомогенности. Ионы Tb^{3+} замещают Al^{3+} в октаэдрических позициях. При переходе от алюминия к галлию область гомогенности закономерно расширяется, что обусловлено уменьшением различия ионных радиусов замещающихся катионов. При систематическом исследовании систем $\text{RBO}_3\text{--ScBO}_3$ в ряду РЗЭ прослеживается закономерная эволюция фазовых диаграмм: в системах с крупными катионами образуются хантитоподобные соединения $\text{LnSc}_3(\text{BO}_3)_4$, с Sm и Eu обнаружены новые соединения $\text{LnSc}(\text{BO}_3)_2$, относящиеся к с. т. доломита; при дальнейшем уменьшении радиуса РЗЭ возникают широкие области твердых растворов на основе простых ортоборатов. Для Sm-содержащих соединений выращены монокристаллы нескольких структурных типов и сопоставлены их свойства. Показательно сравнение SmBO_3 , $\text{SmSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$. При близкой природе активного иона эти соединения существенно различаются расстояниями Sm–Sm и кристаллическим строением. Увеличение расстояния Sm–Sm в $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ приводит к увеличению интенсивности люминесценции более чем в 100 раз по сравнению с SmBO_3 .

Значительный объем работы посвящен хантитоподобным скандоборатам $\text{Ln}_x\text{R}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$. Установлено, что распределение допанта между тригонально-призматической позицией основного лантаноида и октаэдрической позицией скандия определяется размером вводимого иона: крупные ионы занимают позиции РЗЭ, малые замещают Sc^{3+} , а катионы промежуточного размера распределяются между ними. Вывод о распределении иона-активатора подтверждается структурными данными, изменениями параметров элементарной ячейки и спектроскопическими наблюдениями. Уже при введении 1 ат. % Pr^{3+} в $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ обнаружены дополнительные оптические центры, что свидетельствует о неоднородности локального окружения допанта и указывает на различия средней и локальной структуры кристалла. Пространственная группа и параметры элементарной ячейки могут сохраняться, а локальное окружение оптического центра вследствие замещений становится неоднородным.

При исследовании систем $\text{Na}_3\text{BO}_3\text{--RBO}_3$ построены фазовые диаграммы и определены области гомогенности промежуточных соединений. Особо интересным результатом является

обнаружение генерации второй гармоники в кристаллах твердых растворов на основе $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$, имеющих центросимметричную среднюю структуру. Автор связывает сигнал с локальными ацентричными областями, возникающими около дефектов. Независимо от интерпретации механизма факт появления нелинейного отклика в материале с центросимметричной средней структурой показывает, что локальная симметрия реальной дефектной структуры может отличаться от симметрии усредненной дифракционной модели.

В системах $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{--RBO}_3$ обнаружено различное фазовое поведение соединений с Nd и Yb. Для $\text{Sr}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ установлена чрезвычайно широкая область гомогенности, тогда как иттербиевые соединения имеют значительно более узкие интервалы существования. Автор предлагает различные механизмы компенсации заряда по разные стороны от соединения $\text{Sr}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$. При избытке Nd^{3+} предполагается образование вакансий Sr, а при избытке Sr^{2+} — кислородных вакансий. Важно, что изменение состава в области гомогенности отражается на люминесцентных свойствах: в области с избытком Sr интенсивность люминесценции Nd^{3+} увеличивается приблизительно на 30%. При определенном механизме замещения дефектность может уменьшать концентрацию взаимодействующих оптических центров и снижать концентрационное тушение.

Исследование тройных систем $\text{Na}_3\text{BO}_3\text{--Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{--RBO}_3$ позволило установить образование соединений $\text{NaSrR}(\text{BO}_3)_2$ для Y и тяжелых РЗЭ. Особо интересен $\text{NaSrYb}(\text{BO}_3)_2$, для которого методом высокотемпературной рентгеновской дифракции установлен обратимый полиморфный переход $P2_1/m \leftrightarrow R3m$ при 548 °C. Низкотемпературная модификация характеризуется упорядоченным распределением Na^+ и Sr^{2+} по различным позициям. В высокотемпературной фазе эти катионы статистически распределены в общей позиции. Переход является переходом «порядок–беспорядок» и сопровождается изменением объема элементарной ячейки и координационного окружения Yb^{3+} . Близкие полиморфные переходы установлены в соединениях $\text{KSrR}(\text{BO}_3)_2$. Сопоставление различных представителей семейства позволило связать устойчивость модификаций с соотношением размеров щелочного и щелочноземельного катионов и с координационной емкостью занимаемых ими позиций. Для соединений семейства $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ установлена ранее неизвестная структура с иным распределением катионов по сравнению с родственными слоистыми боратами. Выявлено частичное взаимное замещение Ca^{2+} и R^{3+} , сопровождающееся образованием дефектов.

На примере семейства соединений $\text{K}_7\text{M}^{\text{II}}\text{R}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ с пентаборатными группами B_5O_{10} , кристаллизующихся в нецентросимметричной пр. гр. $R32$, установлены закономерности изменения температуры плавления, люминесценции и эффективности генерации второй гармоники в зависимости от природы щелочноземельного и редкоземельного катионов — показано, что при сохранении структурного типа замена Ca на Sr и Ba приводит к изменению нелинейного отклика.

В четвертой главе автором предпринята попытка обобщить колоссальный экспериментальный материал и сформулировать общие кристаллохимические принципы. Рассмотрены закономерности изменения фазовых диаграмм, механизмы изоморфных замещений, роль размерного фактора, распределение катионов по позициям и влияние дефектов на оптические свойства.

Заключительная часть диссертации посвящена переходу от фазовой диаграммы к кристаллогенезису. Эта часть представляется практически важной, поскольку демонстрирует применимость полученных фазовых и кристаллохимических данных. На примере кристаллов $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{PrSc}_3(\text{BO}_3)_4$ исследованы возможности управления полиморфизмом и

свойствами путем введения Y и La. Показано, что состав, благоприятный с точки зрения стабилизации требуемой фазы, не всегда оказывается оптимальным для выращивания однородного кристалла. При масштабировании начинают проявляться сегрегация, зональность и изменение коэффициентов распределения компонентов. В результате показано, что равновесная фазовая диаграмма является необходимой, но недостаточной основой выращивания крупного оптического кристалла. К термодинамическим факторам добавляются кинетика роста и перераспределение компонентов между кристаллом и раствором-расплавом.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается применением широкого комплекса взаимодополняющих методов. Благодаря использованию современного сертифицированного оборудования, традиционных и новых уникальных методик, а также статистической обработки результатов можно быть уверенным **в высокой степени достоверности и обоснованности полученных результатов и сделанных выводов.** Фазовые отношения, установленные методом диффузионных пар, проверялись путем синтеза образцов индивидуальных составов, рентгенофазового и термического анализа. Кристаллические структуры исследованы по монокристалльным и порошковым рентгендифракционным данным, для ряда соединений уточнена заселенность позиций. При исследовании генерации второй гармоники контролировали размер порошковой фракции и зависимость сигнала от плотности мощности возбуждающего излучения.

Личный вклад автора. А.Б. Кузнецовым выполнен значительный объем экспериментальных и аналитических исследований. Автор участвовал в разработке и адаптации методики диффузионных пар, синтезе поликристаллических образцов, выращивании монокристаллов и выборе составов растворителей. Им осуществлена обработка и интерпретация полученных данных, сформулированы основные закономерности фазообразования, изоморфизма и влияния реальной структуры на свойства сложных боратов. Масштаб выполненной работы, объем экспериментального материала и уровень обобщений соответствуют требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Замечания и вопросы. При общей высокой оценке диссертационной работы имеются следующие вопросы и замечания:

1. Методология.

1.1 2.2.1, стр. 89. Метод диффузионных пар основан на предположении об установлении локального равновесия на межфазных границах, однако диффузионная зона в целом остается неравновесной. При медленной диффузии или высоком барьере зарождения отдельные равновесные фазы могут не образоваться. Какими критериями автор руководствовался при заключении о достижении равновесного состояния в каждой конкретной системе? Насколько полно исключалась возможность пропуска медленно образующихся фаз контрольными синтезами?

1.2 Стр. 111, рис. 27. Почему в блок-схеме методологии исследования фазовых равновесий отсутствует такой важный этап исследования изоморфизма как анализ зависимости параметров элементарной ячейки от катионных замещений? Следует заметить, что эти зависимости нередко приводятся, например, рис. 60, 70, 72 и др.

1.3 Стр. 159, рис. 70 и текст к нему. В частности, на рисунке приведены, как указано в подписи, графики зависимости «параметров ЭЯ для $\text{Sr}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ в системе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{--NdBO}_3$ », хотя это твердые растворы и требуется привести формулу твердых растворов, о механизме компенсации заряда в которых автор неоднократно упоминает. Просьба пояснить, почему «наблюдаемые изменения параметров элементарной ячейки в областях

гомогенности (Рис. 70) являются прямым отражением гетеровалентного изоморфизма $\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{R}^{3+}$ ». Как уточняли пределы изоморфной смесимости по изменению параметров в областях, обогащенных Sr, и Nd соответственно? По-видимому, на графиках зависимости должен быть еще один перегиб в точке $\text{Sr}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$. Аналогично, твердые растворы обозначаются номинальной формулой на фазовых диаграммах, например, рис. 74.

2. Для систем с гетеровалентным изоморфизмом предложены механизмы компенсации заряда с образованием катионных и кислородных вакансий. При этом содержание бора и кислорода непосредственно не определялось, а структурные модели в ряде случаев построены на основании соотношения катионов и условия электронейтральности. Какие из предложенных механизмов подтверждены уточнением кристаллической структуры, а какие следует рассматривать как наиболее вероятные? Возможно ли участие нескольких механизмов компенсации заряда одновременно?
3. Генерация второй гармоники в формально centrosимметричных $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$ интерпретирована как результат локального нарушения инверсионной симметрии около дефектов. Желательно подробнее обсудить однозначность такого объяснения. Каким образом исключался вклад малых количеств неcentrosимметричных примесных фаз, поверхности частиц, межфазных границ или метастабильной полиморфной модификации?
4. В работе сформулированы достаточно конкретные предельные значения ионных радиусов и их различий, определяющие образование структурных типов и полиморфные переходы. Насколько универсальны эти критерии? Следует ли рассматривать их как общие кристаллохимические правила или как эмпирические закономерности, установленные для исследованных семейств?
5. В тексте встречаются неточности, неудачные формулировки. В частности, пр. гр. Cc в одном из фрагментов охарактеризована как centrosимметричная, хотя она является неcentrosимметричной. Необходимо унифицировать обозначения вакансий в схемах замещения Na^+ и R^{3+} и устранить расхождение в описании механизма компенсации заряда при избытке стронция в $\text{Sr}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$. Просьба пояснить смысл термина «морфотропная эволюция». Кстати, подобная эволюция фазовых диаграмм представлена в книге В.М. Залкина (1987), ссылки нет.

Перечисленные вопросы относятся преимущественно дискуссионный, уточняющий либо рекомендательный характер, и не затрагивают достоверность основного экспериментального материала и общую положительную оценку диссертационной работы.

Резюме. Диссертационная работа Кузнецова Артема Борисовича представляет законченное научное исследование, в котором решена важная фундаментальная проблема установления взаимосвязей между фазовыми равновесиями, кристаллической структурой и функциональными свойствами боратов. Совокупность полученных результатов имеет существенное значение для физической химии и кристаллохимии боратов и создает основу для направленного поиска функциональных материалов с прогнозируемыми свойствами.

Работа характеризуется большим объемом экспериментального материала и последовательностью исследования: от фазовой диаграммы и области гомогенности через изоморфизм и дефектообразование к люминесцентным и нелинейно-оптическим свойствам. Особо значимыми и яркими представляются результаты, относящиеся к эволюции фазовых диаграмм в системах $\text{RBO}_3\text{--ScBO}_3$, распределении ионов РЗЭ между различными кристаллографическими позициями, термических переходов «порядок–беспорядок» в тройных ортоборатах, а также влияния переменного состава и локального нарушения симметрии на оптический отклик.

Автореферат и публикации полно отражают основное содержание диссертации. Основные результаты опубликованы в 36 статьях в основном в высокорейтинговых (Q1-2 по SJR) рецензируемых научных журналах, в 16 статьях диссертант 0 первый автор, защищены 6 патентами РФ и прошли широкую апробацию на конференциях различного уровня.

Диссертационная работа Кузнецова Артема Борисовича «Фазовые равновесия, изоморфизм и оптические свойства сложных боратов редкоземельных элементов» соответствует паспорту специальности соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия. По своей актуальности, уровню исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений, выводов и достоверности результатов диссертационная работа Кузнецова Артема Борисовича соответствует требованиям пунктов 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Кузнецов Артем Борисович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,
Главный научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов,
Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
– Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Бубнова Р.С.
21 сентября 2026 г.

Адрес организации: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Тел.: 8(813)328-97-11
E-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Я, Бубнова Римма Сергеевна, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.086.01, и их дальнейшую обработку.

Бубнова Р.С.
21 сентября 2026 г.

Подпись Бубновой Р.С. (автора отзыва) заверяю

И.о. директора
филиала НИЦ "Курчатовский институт"–ПИЯФ–ИХС
к.х.н.



Здравков А.В.