

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Ковтунца Евгения Викторовича

«Синтез, структура и свойства двойных боратов в системах

$M_2O-RE_2O_3-B_2O_3$ ($M = Na, K, Rb; RE = La-Lu, Y, Sc$)»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Диссертация Ковтунца Е.В. посвящена изучению условий синтеза двойных боратов в системах $M_2O-RE_2O_3-B_2O_3$ ($M = Na, K, Rb; RE = La-Lu, Y, Sc$), выявлению основных особенностей кристаллической структуры данных материалов и исследованию их физических свойств.

Актуальность темы диссертации

Обоснование и развитие технологий, направленных на получение новых материалов и создание на их основе функциональных оптических элементов важно для квантовой электроники и фотоники. Структурное разнообразие, обусловленное возможностью двойкой гибридизации атомов бора, способствует созданию кристаллических матриц перспективных для применения в различных приложениях электроники, фотоники и квантовых технологий. В этой связи задача получения высококачественных материалов с заданными новыми оптическими свойствами на основе двойных боратов представляет собой значительный интерес. Такие материалы обеспечивают многообещающий подход для разработки широкого класса эффективных люминофоров, различных фотонных систем, оптических элементов для широкополосной и многоволновой нелинейной оптики. Все вышеизложенное определяет актуальность, а также высокую научную и практическую значимость диссертационного исследования Ковтунца Е.В.

Цель диссертационной работы была сформулирована автором как синтез двойных боратов в системах $M_2O-RE_2O_3-B_2O_3$ ($M = Na, K, Rb; RE = La-Lu, Y$), определение кристаллической структуры и исследование физических свойств. Для достижения поставленной цели автором решался комплекс задач с применением совокупности экспериментальных и теоретических подходов, направленных на изучение возможности образования двойных боратов, синтез новых соединений, изучение их структуры, кристаллографических и термических характеристик, а также некоторых физических свойств.

Характеристика структуры и содержания диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав основной части, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 103 страницы, иллюстрируется 68 рисунками, включает 33 таблицы и 108 библиографических ссылок.

Во введении представлены обоснование актуальности темы диссертационного исследования и анализ степени ее разработанности, сформулирована цель диссертационной работы, описаны методы достижения цели, научная новизна и практическая значимость работы, приведено обоснование достоверности полученных результатов, выдвинуты положения, выносимые на защиту, сформулирован личный вклад соискателя.

В первой главе представлены систематизированные и обобщенные данные об известных представителях семейств двойных боратов $M_2RE_2O(BO_3)_2$, $M_3RE(BO_3)_2$, $M_3RE_2(BO_3)_3$, $M_3RE_3(BO_3)_4$, $M_3REB_6O_{12}$ ($M = Na, K, Rb$; $RE = La-Lu, Y$), их строения, спектрально-люминесцентных, нелинейно-оптических и термических свойствах. На основании проведенного анализа литературных источников автором сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию методов синтеза двойных боратов и исследования их характеристик. Для синтеза новых соединений в рамках диссертационного исследования применялись метод твердофазных реакций и простой цитратный золь-гель синтез. Для исследования структуры синтезированных образцов двойных боратов применялась совокупность экспериментальных и теоретических методик, основанных на высокотемпературной рентгенографии и методе Ритвельда, соответственно. Для экспериментального исследования физических свойств синтезированных материалов применялись спектрально-люминесцентные методики, ИК-спектроскопия, метод импедансной спектроскопии и дифференциальные сканирующие калориметрические измерения. Нелинейно-оптическая активность двойных боратов оценивалась методом Курца-Перри по относительной интенсивности генерации второй гармоники в исследуемом материале в виде мелкодисперсного порошка, размещаемого в одном канале оптической установки и в эталоне ($\alpha-SiO_2$) размещаемого в другом идентичном канале оптической установки с использованием схемы на отражение.

В третьей главе описаны условия твердофазного синтеза различных семейств двойных боратов. Для 31 двойного бората методом Ритвельда рассчитаны параметры элементарных ячеек и для 11 из них координаты атомов и изотропные параметры атомного смещения. Представлены результаты сопоставления расчетных и экспериментальных рентгенограмм синтезированных образцов, с целью уточнения их структуры. Показано, что представители семейства двойных боратов $M_3REB_6O_{12}$ ($M = K, RE = Pr, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ и $M = Rb, RE = La, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) кристаллизуются в тригональной сингонии с нецентросимметричной пространственной группой $R\bar{3}2$. Соединения состава $Rb_3RE_3(BO_3)_4$ ($RE = Pr-Dy$) кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c$ и изоструктурны $K_3Er_3(BO_3)_4$. Представители семейства $M_3RE_2(BO_3)_3$ ($M = K, RE = Yb, Lu$ и $M = Rb, RE = Ho, Er, Tm$) кристаллизуются в ромбической сингонии с пространственной группой $Pna2_1$ и изоструктурны $Rb_3Y_2(BO_3)_2$.

Показано, что для всех синтезированных представителей семейств сохраняется тенденция на увеличение объема элементарной ячейки с ростом радиуса редкоземельного элемента при переходе от калия к рубидию. Для полученных представителей двойных боратов состава $\text{Na}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{RE} = \text{Ho-Lu}$) показано, что с более крупными катионами Ho, Er, Tm соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c$, и изоструктурны ранее известному $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$. Для $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Na}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_2$ структурных аналогов не обнаружено.

Четвертая глава посвящена описанию исследований термических свойств синтезированных образцов двойных боратов методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной рентгенографии. Определены температуры плавления представителей семейства $\text{Rb}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{La, Pr, Gd-Ho}$). Установлено, что двойные бораты данного состава плавятся инконгруэнтно. Определены температуры плавления синтезированных соединений боратов семейства $M_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$ ($M = \text{K, Rb}$; $\text{RE} = \text{Ho-Yb, Y, Sc}$).

Представлены результаты исследований теплового расширения синтезированных соединений состава $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$. На основе полученных данных определены коэффициенты тензора термического расширения. Установлено, что для указанных типов соединений, что в температурном диапазоне от 0 до 800 °C коэффициенты α_{11} и α_{22} имеют отрицательные значения.

В пятой главе представлены результаты исследований оптических, люминесцентных и нелинейно-оптических свойств синтезированных соединений двойных боратов. Показано, что основные полосы поглощения в ИК-спектрах могут быть отнесены к колебаниям связей В-О в треугольниках VO_3 . Исследования люминесцентных свойств показали, что для соединений $\text{K}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$ в спектрах люминесценции наблюдаются линии свечения, характерные для переходов в 4f-конфигурации иона Eu^{3+} с возбужденного метастабильного состояния $^5\text{D}_0$ на компоненты мультиплетов $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$).

В рамках диссертационного исследования методом твердофазного синтеза был синтезирован ап-конверсионный люминофор совместным допированием Er^{3+} и Yb^{3+} на базе матрицы $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$. Облучение инфракрасным лазером с длиной волны возбуждения 980 нм приводит к появлению в образце желтого свечения. В спектре свечения наблюдается набор полос, относящихся к переходам $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

Для люминофора $\text{Na}_3\text{Y}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}(\text{BO}_3)_2$ в работе представлен спектр возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 603$ нм), состоящий из нескольких линий в спектральном диапазоне 250–430 нм. Основные полосы располагаются на 346, 362, 376, 406, 418 нм и относятся к переходам из основного состояния $^6\text{H}_{5/2}$ в возбужденные состояния $^4\text{K}_{17/2}$, $^4\text{D}_{3/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, соответственно. Установлено, что наиболее интенсивный пик возбуждения наблюдается при длине волны 406 нм.

Исследования нелинейно-оптических свойств двойных боратов $M_3REB_6O_{12}$ ($M = K, RE = Pr, Sm, Dy-Yb$ и $M = Rb, RE = La, Pr, Gd-Er$) показали, что данные типы соединений проявляют низкую интенсивность сигналов генерации второй гармоники неодимового лазера, которая изменяется немонотонно в зависимости от природы редкоземельного элемента и составляет от 0,6 до 2 единиц кварцевого эталона.

Шестая глава диссертации посвящена исследованию ионопроводящих свойств двойных боратов $Na_3Sc_2(BO_3)_3$, $Na_3Sc(BO_3)_2$, $Rb_3Eu_3(BO_3)_4$, $K_3Yb(BO_3)_2$, $Na_3Y(BO_3)_2$, $K_3ErB_6O_{12}$. В результате проведенных исследований показано, что для соединений $Na_3Sc_2(BO_3)_3$, $Na_3Y(BO_3)_2$, $K_3Yb(BO_3)_2$, $Rb_3Eu_3(BO_3)_4$, $Na_3Sc(BO_3)_2$, $K_3ErB_6O_{12}$ характерен ионный тип проводимости. Кроме того, для соединений $Na_3Sc_2(BO_3)_3$ и $Na_3Sc(BO_3)_2$ при высоких температурах возможна трехмерная диффузия ионов Na^+ .

В заключении сформулированы основные научные результаты диссертационной работы.

В рамках диссертационного исследования автор получил целый ряд интересных **научных результатов**, значительная часть которых получена **впервые**:

1. Впервые получено 33 новых двойных бората составов $M_3REB_6O_{12}$ ($M = K, RE = Pr, Sm, Dy-Yb$ и $M = Rb, RE = La, Pr, Gd-Er$), $M_3RE_3(BO_3)_4$ ($M = K, RE = Eu$ и $M = Rb, RE = Pr-Dy$), $M_3RE_2(BO_3)_3$ ($M = K, RE = Yb, Lu$ и $M = Rb, RE = Ho, Er, Tm$), $M_3RE(BO_3)_2$ ($M = K, RE = Yb$ и $M = Na, RE = Ho-Lu$), принадлежащих к 6 структурным типам. Определены их кристаллографические и структурные характеристики.

2. Впервые изучены ионопроводящие свойства соединений $Na_3Y(BO_3)_2$, $K_3Yb(BO_3)_2$, $Na_3Sc_2(BO_3)_3$, $Rb_3Eu_3(BO_3)_4$, $Na_3Sc(BO_3)_2$, $K_3EuB_6O_{12}$ и нелинейно-оптические свойства $K_3REB_6O_{12}$ ($RE = Pr-Lu$), $K_3RE_2(BO_3)_3$ ($RE = Yb, Lu$), $Na_3RE_2(BO_3)_3$ ($RE = La-Eu$). Показано, что для соединений $Na_3Sc_2(BO_3)_3$, $Na_3Y(BO_3)_2$, $K_3Yb(BO_3)_2$, $Rb_3Eu_3(BO_3)_4$, $Na_3Sc(BO_3)_2$, $K_3ErB_6O_{12}$ характерен ионный тип проводимости. Кроме того, для соединений $Na_3Sc_2(BO_3)_3$ и $Na_3Sc(BO_3)_2$ при высоких температурах возможна трехмерная диффузия ионов Na^+ .

3. Впервые определены главные значения тензора термического расширения $Na_3Sc_2(BO_3)_3$ и $Na_3Sc(BO_3)_2$. Показано, что сильная анизотропия теплового расширения $Na_3Sc(BO_3)_2$ обусловлена расположением в направлении с легко деформирующихся NaO_8 и NaO_6 полиэдров.

Полученные в рамках диссертационного исследования научные результаты свидетельствуют о высокой **практической значимости работы**. Рентгенографические данные по 4 новым соединениям включены в базу данных ICDD PDF-2 с высшим знаком 9 качества и могут быть использованы при исследовании фазовых соотношений в многокомпонентных системах. Рентгеноструктурные данные по 4 соединениям включены в базу данных CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre) и расширяют возможность поиска кристаллохимических закономерностей в ряду борокислородных соединений. Представленные в работе данные указывают на

перспективность использования некоторых полученных соединений в качестве объектов для разработки новых люминесцентных материалов.

Достоверность и обоснованность полученных научных результатов выводов и рекомендаций диссертационного исследования сомнений не вызывает. Они обеспечены соответствием расчётных и экспериментальных данных, использованием оборудования, проверенного и откалиброванного по эталонным образцам, воспроизводимостью результатов твердофазного синтеза, соответствием поставленным задачам используемых взаимодополняемых методов исследования. Полученные различными методами результаты не противоречат друг другу и согласуются с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными. Научные положения и выводы, представленные в диссертации, в целом аргументированы и обоснованы.

Результаты, полученные в работе, достаточно широко были представлены на научных симпозиумах, конференциях и семинарах. Достоверность научных результатов диссертационной работы подтверждается успешным выполнением исследований в рамках Программы V.45.1. Приоритетного направления РАН V.45. в соответствии с планами научных исследований, проводимых в Байкальском институте природопользования СО РАН по проектам «Разработка физико-химических основ получения новых сложнооксидных фаз переходных металлов и стеклокристаллических композитов со свойствами активных диэлектриков и/или люминофоров» (2017–2020 гг., № ГР 8 АААА-А17-117021310256-9) и «Сложнооксидные соединения молибдена, вольфрама, бора и их смешанноанионные производные как основа новых полифункциональных материалов» (2020–2023 гг., № ГР. АААА-А21- 121011890009-6). Результаты диссертационной работы были получены и прошли экспертную оценку в рамках реализации проектов:

1. РФФИ № 18-08-00985 «Фазовые равновесия в системах $Rb_2O-RE_2O_3-B_2O_3$ как основа получения новых активно-нелинейных кристаллов»;

2. РФФИ № 20-33-90188 «Синтез, структура и оптические свойства двойных боратов семейств $M_3RB_6O_{12}$, $M_3R_2B_3O_9$, $M_3R_3B_4O_{12}$ ($M = K, Rb, Cs$; $R = La-Lu, Y$), легированных оптически активными редкоземельными ионами»;

3. РФФИ № 23-23-00451 «Поиск и разработка новых функциональных материалов для фотоники, оптики и ионики твердого тела на примере $Na_2O-R_2O_3-B_2O_3$ ($R = Bi, Yb, In, Sc$) систем».

Основные результаты диссертационного исследования, выполненного автором, хорошо систематизированы. По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 8 статей в журналах, включенных в Перечень ВАК, из них 5 – в журналах, входящих в систему цитирования Web of Science, 3 в журналах, входящих в систему цитирования Scopus.

Замечания по диссертации. Положительно оценивая диссертацию Ковтунца Е.В. в целом, полученные новые научные результаты, их обоснованность и достоверность, необходимо отметить следующие дискуссионные положения, недостатки и замечания.

1. Научная новизна диссертационного исследования сомнений не вызывает. Тем не менее, необходимо отметить, что при представлении научной новизны диссертационной работы автор использует такие формулировки как, «впервые изучены ... свойства» и «впервые определены ... значения». По моему мнению, данные формулировки в значительной степени указывают на завершение решения задач диссертационного исследования и не отражают в полной мере конкретные научные результаты в том виде, так как они, например, сформулированы в «Заключении» диссертации.

2. По всей видимости, второе защищаемое положение, либо содержит случайную опечатку, либо требует дополнительного пояснения, как нелинейно-оптические свойства двойных боратов связаны с тем, что «соединения состава $Rb_3REB_6O_{12}$ ($RE = La, Pr, Gd-Но$) плавятся инконгруэнтно».

3. Для экспериментального исследования физических свойств синтезированных материалов в работе применялась совокупность различных методик достоверность и точность применения, которых в существенной мере зависит от многих факторов. В связи, с чем возникает вопрос о том, какие меры применялись для калибровки приборов. Кроме этого, целесообразно было привести данные об оценке погрешностей, проводимых измерений.

4. Все исследования, представленные в диссертационной работе, были проведены для материалов в виде мелкодисперсных порошков. Существует ли возможность получения поликристаллических или монокристаллических образцов, исследуемых в диссертации соединений?

5. В тексте диссертации автор использует большое количество сокращенных названий и аббревиатур. По моему мнению, уместно было бы привести список сокращений, с учетом того, что например, описание метода термогравиметрического анализа в диссертации не приводится, но имеется ссылка на его применение в виде аббревиатуры без расшифровки – «ТГ».

6. Несмотря на то, что диссертация написана хорошим, грамотным языком, в тексте диссертации встречаются неточности и опечатки.

Указанные выше замечания, являются частными и не влияют на общую положительную оценку работы. Представленная диссертация и научные публикации автора позволяют сделать вывод, что диссертационная работа Ковтунца Е.В. является законченным и значимым научным исследованием. Автореферат и публикации по теме диссертации полностью отражают ее содержание.

Диссертационная работа «Синтез, структура и свойства двойных боратов в системах $M_2O-RE_2O_3-B_2O_3$ ($M = Na, K, Rb; RE = La-Lu, Y, Sc$)» соответствует пунктам 1,

2, 5 и 6 паспорта научной специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния. Диссертация отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ковтунец Евгений Викторович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Заведующий Иркутским филиалом

Федеральное государственное

бюджетное учреждение науки Институт лазерной физики

Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 15Б;

8 (3952) 51-14-38; ibchief@ilph.irk.ru; <http://laser-physics.ru/>

Доктор физико-математических наук, 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Доцент по специальности «Физика конденсированного состояния»

Дресвянский Владимир Петрович

23.09.2024 г.

Подпись В.П. Дресвянского удостоверяю

Ученый секретарь Иркутского филиала

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института лазерной физики Сибирского отделения

Российской академии наук

кандидат физико-математических наук



А.В. Кузнецов