

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ
им. В.С. Соболева Сибирского отделения
Российской академии наук (ИГМ СО РАН)
Пр-т. Академика Коптюга, д. 3, г. Новосибирск, 630090
Телефоны: +7 (383) 333-26-00; +7 (383) 373-03-28
Факсы: +7 (383) 333-27-92; +7 (383) 373-05-61
E-mail: director@igm.nsc.ru
ОГРН 1065473055713, ОКВЭД 72.19, ОКПО 93837143,
ИНН 5408240199, КПП 540801001, ОКТМО 50701000001,
БИК ТОФК 015004950

УТВЕРЖДАЮ

Директор института

Член-корреспондент РАН


Н.Н. Крук

« 16 » _____ 2024 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе Ковтунца Евгения Викторовича «СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ БОРАТОВ В СИСТЕМАХ $M_2O-RE_2O_3-B_2O_3$ ($M = Na, K, Rb$; $RE = La-Lu, Y, Sc$)», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Представленная диссертация посвящена синтезу двойных боратов, содержащих одновалентные и трехвалентные металлы, и получению информации об их составе, структуре и физических свойствах, которые требуются для дизайна новых функциональных материалов.

Целью диссертационной работы являлся 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 решались следующие **задачи**:

- изучить возможность образования двойных боратов – формульных аналогов: $M_3RE(BO_3)_2$, $M_3RE_2(BO_3)_3$, $M_3RE_3(BO_3)_4$, $M_3REB_6O_{12}$, (где $M = Na, K, Rb$; $RE = La-Lu, Y$), определить границы изовалентного катионного изоморфизма;

- синтезировать выявленные новые соединения, изучить структуру, кристаллографические, термические характеристики и некоторые физические свойства;
- изучить возможность получения эффективных люминофоров методом допирования отдельных представителей двойных боратов оптически активными ионами РЗЭ;
- установить влияние природы щелочных и редкоземельных катионов и $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$ анионов на состав, структуру и функциональные свойства фаз.

Для решения поставленных задач автором диссертации было проведено множество исследований, которые выполнены на современном и прецизионном оборудовании.

Актуальность работы.

Актуальность представленной работы обусловлена необходимостью детального и комплексного изучения перспективных соединений на основе боратов, содержащих одновалентные и трехвалентные металлы, практическое использование которых сдерживается их недостаточной изученностью, особенно в плане установления корреляций «состав – строение – свойства».

Диссертационная работа выполнялась 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 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).

Научная новизна работы отражена в следующих результатах:

- Экспериментально изучена возможность образования двойных боратов – формульных аналогов: $\text{M}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{M}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_3$, $\text{M}_3\text{RE}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{M}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$, (где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{RE} = \text{La-Lu}, \text{Y}$).
- Получено 33 новых двойных бората, принадлежащих к шести структурным типам.
- Разработаны режимы твердофазного синтеза (ТФС) выявленных соединений, определены термические и кристаллографические характеристики.
- Изучена люминесценция двойных боратов $\text{K}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$, и впервые синтезированных люминофоров $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$; $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$.

- Впервые изучены ионопроводящие свойства соединений $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$, $\text{K}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$, $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$, $\text{K}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$ и нелинейно-оптические свойства $\text{K}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{Pr-Lu}$), $\text{K}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_3$ ($\text{RE} = \text{Yb, Lu}$), $\text{Na}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_3$ ($\text{RE} = \text{La-Eu}$).

Следует отметить, что достоверность полученных результатов обеспечивалась соответствием расчётных и экспериментальных данных, использованием однотипного 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.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания экспериментальных методик (гл. 2), изложения основных результатов исследования (гл. 3–6), заключения и списка цитируемой литературы (108 наименований).

Работа изложена на 103 страницах печатного текста, включая 68 рисунков и 33 таблицы.

Во введении кратко обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, а также научные положения, выносимые на защиту. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также представлены сведения об апробации результатов работы.

В первой главе содержатся систематизированные и обобщенные данные об известных представителях семейств двойных боратов: $\text{M}_2\text{RE}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$, $\text{M}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{M}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_3$, $\text{M}_3\text{RE}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{M}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Na, K, Rb}$; $\text{RE} = \text{La-Lu, Y}$), их строению и свойствам. На основании проведенного анализа литературных источников сформулированы цель и задачи настоящего исследования.

Во второй главе автор описывает методы синтеза двойных боратов, а также приводит описания экспериментальных установок и приборов, которые применялись для исследования физических свойств полученных соединений.

В третьей главе описаны условия твердофазного синтеза конкретных представителей различных семейств двойных боратов. Для 31 двойного бората методом Ритвельда рассчитаны параметры элементарных ячеек, для 11 из них также координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения, расчетная и экспериментальная рентгенограммы с разностной кривой. Автором показано, что впервые синтезированные представители семейства $\text{M}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$, где $\text{M} = \text{K}$, $\text{RE} = \text{Pr, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ и $\text{M} =$

Rb, RE = La, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er кристаллизуются в тригональной сингонии с нецентросимметричной пространственной группой $R\bar{3}2$. Изучены также кристаллические структуры впервые полученных представителей двойных боратов состава $\text{Na}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$ (RE = Ho–Lu) и $\text{M}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_3$ (M= K, RE= Yb, Lu и M= Rb, RE= Ho, Er, Tm).

В четвертой главе обсуждаются результаты исследований термических свойств двойных боратов, изученных методами ТГ, ДСК и высокотемпературной рентгенографии. Автором было установлено, что двойные бораты состава $\text{Rb}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ (RE = La, Pr, Gd–Ho) плавятся инконгруэнтно. На ДСК кривых изоструктурных соединений $\text{Na}_3\text{Ho}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{Er}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{Tm}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ помимо процесса плавления фиксируются дополнительные тепловые эффекты, которые автор связывает с обратимыми фазовыми переходами первого рода. Было также изучено методом высокотемпературной рентгенографии тепловое расширение двойных боратов натрия и скандия. Характер термического расширения автор объясняет с позиции ограничений, накладываемых симметрией на положение атомов в элементарной ячейке.

Пятая глава содержит информацию об оптических свойствах двойных боратов. В ИК-спектрах поглощения наблюдаются характерные полосы, которые могут быть отнесены к колебаниям связей В–О в треугольниках BO_3 или тетраэдрах BO_4 . Автором синтезированы люминофоры, допированные Eu^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} и представлены их спектры люминесценции. Представлены также результаты исследования нелинейно-оптических свойств двойных боратов для $\text{K}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ (RE = Pr, Sm–Lu, Y). Показано, что исследованные двойные бораты проявляют в основном низкую интенсивность сигналов ГВГ, которая изменяется немонотонно в зависимости от природы РЗЭ и составляет от 0.6 до 2 единиц кварцевого эталона.

В шестой главе рассмотрены ионопроводящие свойства двойных боратов $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$, $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{K}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$, $\text{K}_3\text{ErB}_6\text{O}_{12}$. По картам сумм валентных усилий ионов натрия оценены величины потенциальных барьеров и пути катионного транспорта для скандиевых боратов $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$. Автор провел детальный анализ путей переноса ионов Na^+ в этих двух исследуемых соединениях и показал возможность преимущественно трехмерной проводимости, в то время как для других четырех характерен ионный тип проводимости.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации.

На основе анализа диссертационной работы Ковтунца Е.В. можно заключить, что работа имеет существенную **научную и практическую значимость**. Рентгенографические данные по 4 новым соединениям включены в базу данных ICDD PDF-2 с высшим знаком качества и найдут применение при исследовании фазовых

соотношений в многокомпонентных системах; рентгеноструктурные данные по 4 соединениям включены в базу данных CCDC (TheCambridgeCrystallographicDataCentre) и увеличат возможность поиска кристаллохимических закономерностей в ряду борокислородных соединений. Сведения о структуре и свойствах новых соединений могут быть рекомендованы для использования в справочниках, монографиях и курсах лекций по физической, неорганической химии, кристаллохимии и химии бора. Оптические свойства некоторых полученных соединений указывают на перспективность их использования в качестве объектов для разработки новых люминесцентных материалов.

Основное содержание работы изложено в 16 публикациях, в том числе 8 статей из которых – в журналах, рекомендованных ВАК (из них 5 – в журналах, входящих в систему цитирования WebofScience, 3 в журналах, входящих в систему цитирования Scopus). Результаты работы прошли апробацию на 15 международных и российских конференциях.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Соответствие научной специальности

Тематика и содержание диссертационной работы соответствуют научной специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

К представленной диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания:**

1. Стр.57. Для впервые полученных 5 представителей двойных боратов состава $\text{Na}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$ (RE = Ho–Lu) показано, что с более крупными катионами Ho, Er, Tm соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр.гр. $P2_1/c$, 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.

И если для $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$ далее показано, что соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с пр. гр. P-1 и параметрами элементарной ячейки: $a = 5.1664(1) \text{ \AA}$, $b = 6.6260(2) \text{ \AA}$, $c = 8.5994(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 92.086(2)^\circ$, $\beta = 93.285(2)^\circ$, $\gamma = 88.011(2)^\circ$, $V = 293.55(1) \text{ \AA}^3$, то о $\text{Na}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_2$ нет никаких данных.

Кроме того, не сравниваются эти результаты с данными, полученными в статье *Inorg. Chem.* 2022, 61, 11232–11242, где показано, что существует модификация $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$, кристаллизующаяся в моноклинной сингонии с пр. гр. $P2_1/n$.

2. Стр. 62. При обсуждении ДСК кривых изоструктурных соединений $\text{Na}_3\text{Ho}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{Er}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{Tm}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ говорится о дополнительных тепловых эффектах - обратимых фазовых переходах, но нет информации о высокотемпературных фазах, возникающих после этих переходов.

3. Концовка 1-го защищаемого положения выглядела бы более значимо, если бы удалось избежать только качественной оценки интервала плавления соединений $Rb_3RE_2(BO_3)_3$. Проведенные соискателем исследования позволяют указать точный диапазон температур плавления.

4. В пункте 3.1 по получению соединений $K_3REB_6O_{12}$ остается непонятным, синтез каких соединений автор работы считает удавшимся. Из нашего опыта можно предположить, что нужно учитывать потерю не оксида бора, а KBO_2 , гораздо более летучее при данных температурах синтеза соединения.

5. Для оценки эффективности ГВГ используется сравнение с кварцевым стандартом, тогда как, в практике наиболее часто в качестве стандарта используется широко известный кристалл KDP.

6. Обнаруженные неточности и опечатки:

На стр. 4 диссертации говорится о диапазоне, а приведен только край поглощения (190 нм для ВВО и 170 нм для LBO) - коротковолновые границы полос оптической прозрачности

$Cr^{3+}:BeAl_2O_3$ – вероятно, $BeAl_2O_4$, иначе по зарядам не сходится

Имеется небрежность в написании формул допированных кристаллов. Встречаются, например, во введении, стр. 4: $ScBO_3:Cr^{3+}$, $Cr^{3+}:BeAl_2O_3$. Во всех случаях имеются ввиду допированные хромом матрицы.

В формулировке задачи «Установить влияние природы щелочных и редкоземельных катионов и $[BO_3]^{3-}$, $[B_5O_{10}]^{5-}$ анионов на состав, структуру и функциональные свойства фаз» слово «природы» является лишним.

Автор пишет: «...известен кристалл хантита $Nd:YAl_3(BO_3)_4$ ». Хантит – название карбонатного минерала. Правильнее было бы: «...известен кристалл $Nd:YAl_3(BO_3)_4$, изотипный карбонатному минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$ ».

Сформулированные нами замечания и вопросы не являются принципиальными и имеют дискуссионный или рекомендательный характер.

Таким образом, диссертационная работа 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)» является законченным научно-квалификационным исследованием, выполненным автором самостоятельно и на высоком научном уровне. Диссертация соответствует критериям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в редакции от 18.03.2023), а ее автор Ковтунец Евгений Викторович заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв на диссертацию Ковтунца Евгения Викторовича рассмотрен и одобрен в качестве официального отзыва на заседании Научного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН) (протокол № 7 , от 29.08.2024 г.)

Председатель Ученого совета ИГМ СО РАН, чл.-корр. РАН

Н.Н. Крук

И.О. Ученого секретаря ИГМ СО РАН

Л.Г. Зайцева

Отзыв составили:

Заведующий лабораторией роста кристаллов, доктор технических наук, старший научный сотрудник, (специальность 05.21.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники)

Кох Александр Егорович

Электронная почта: a.e.kokh@igm.nsc.ru, тел. + 7 (383)330-63-92

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
ШИПОВА Е.Е.
16.09.2024г.

Ведущий научный сотрудник, доктор геолого-минералогических наук, (специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография)

Кох Константин Александрович

Электронная почта: kokh@igm.nsc.ru, тел. + 7 (383)330-63-92

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
ШИПОВА Е.Е.
16.09.2024г.

Старший научный сотрудник, кандидат химических наук, (специальность 02.00.21 – Химия твердого тела)

Шевченко Вячеслав Сергеевич

Электронная почта: svb@igm.nsc.ru, тел. + 7 (383)330-63-92

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
ШИПОВА Е.Е.
16.09.2024г.