

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.2.306.01 НА БАЗЕ  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Иркутский государственный университет»  
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации  
по диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета  
от «10» октября 2024 г. №4

О присуждении Ковтунцу Евгению Викторовичу, гражданину РФ,  
ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Синтез, структура и свойства двойных боратов в системах  $M_2O-RE_2O_3-B_2O_3$  ( $M = Na, K, Rb; RE = La-Lu, Y, Sc$ )» по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» принята к защите 30 мая 2024 г., протокол № 2, диссертационным советом Д 24.2.306.01 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, д. 20, приказ Рособрнадзора о создании диссертационного совета № 1634–894 от 13.07.2007 г.).

Соискатель – Ковтунец Евгений Викторович 1980 года рождения. В 2004 г. окончил специалитет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Бурятский государственный университет» (БГУ) по специальности «Химия», в 2022 г. окончил аспирантуру БИП СО РАН по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в

2024 г. федеральным государственным бюджетным учреждением науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Е.В. Ковтунец работал в БИП СО РАН в должности младшего научного сотрудника, в настоящее время является научным сотрудником лаборатории оксидных систем БИП СО РАН (г. Улан-Удэ). Кроме того, в настоящее время также является инженером при кафедре общей и аналитической химии Института естественных наук Бурятского государственного университета (ИЕН БГУ).

Диссертация выполнена в лаборатории оксидных систем федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН) г. Улан-Удэ.

**Научный руководитель** – Субанаков Алексей Карпович, к.х.н., старший научный сотрудник, заведующий лабораторией оксидных систем федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН).

**Официальные оппоненты:**

Втюрин Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, главный научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии;

Дресвянский Владимир Петрович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий иркутским филиалом ИЛФ СО РАН

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук - в своем положительном заключении, подписанным Кохом Александром Егоровичем, доктором технических наук (05.27.06 «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»), заведующим лабораторией роста кристаллов ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Кохом Константином Александровичем, доктором геолого-минералогических наук (25.00.05 «Минералогия, кристаллография»), ведущим научным сотрудником лаборатории роста кристаллов ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Шевченко Вячеславом Сергеевичем, кандидатом химических наук (02.00.21 «Химия твердого тела»), старшим научным сотрудником лаборатории роста кристаллов ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН указали, что представленная диссертация является законченным научно-квалификационным исследованием, выполненным автором самостоятельно и на высоком научном уровне и удовлетворяет требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., ред. от 18.03.2023), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ковтунец Евгений Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния».

Результаты научной деятельности по теме диссертации опубликованы в 16 публикациях, 8 статей из которых – в журналах, рекомендованных ВАК (из них 5 – в журналах, входящих в систему цитирования Web of Science, 3 в журналах, входящих в систему цитирования Scopus). Ряд других публикаций индексируется в системе РИНЦ. В работах

представлены результаты по синтезу, структурам и исследованию физических свойств новых двойных боратов. В диссертации не обнаружены недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, авторском вкладе и объеме научных изданий.

**Наиболее значимые научные публикации по теме диссертации:**

1. New double holmium borates:  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  and  $\text{Rb}_3\text{Ho}_2\text{B}_3\text{O}_9$  / A. K. Subanakov, E. V. Kovtunets, B. G. Bazarov et al. // *Solid State Sci.* – 2020. – Vol. 105. – P. 106231. – <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106231>  
WOS Q2 Impact Factor 3.4
2. Exploration of structural, thermal and vibrational properties of new noncentrosymmetric double borate  $\text{Rb}_3\text{Tm}_2\text{B}_3\text{O}_9$  / A. K. Subanakov, E. V. Kovtunets, B. G. Bazarov et al. // *Solid State Sci.* – 2021. – Vol. 120. – P. 106719. – <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106719>  
WOS Q2 Impact Factor 3.4
3. Crystal structure, conductivity, vibrational, spectroscopic and thermal properties of  $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$  / Evgeniy Kovtunets, Alexey Subanakov, Dmitry Sofich et al. // *Solid State Sciences.* – 2023. – Vol. 146. – P. 107364. – <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107364>  
WOS Q2 Impact Factor 3.4
4. Thermal expansion and ionic conductivity of  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  and  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  / Evgeniy Kovtunets, Alexey Subanakov, Tatyana Spiridonova, et al. // *Solid State Sciences.* – 2024. – Vol. 147. – P. 107399. – <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107399>  
WOS Q2 Impact Factor 3.4
5. Двойные бораты калия (рубидия) и редкоземельных элементов / А. К. Субанаков, Е. В. Ковтунец, Б. Г. Базаров, Ж. Г. Базарова. // *Журнал структурной химии.* – 2022. – Т. 63, № 7. – С. 98063. – [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id98063](https://doi.org/10.26902/JSC_id98063)  
Переиздание на английском: *Journal of Structural Chemistry*, 2022, Vol. 63, No. 7, pp. 1153-1169. <https://doi.org/10.1134/S0022476622070101>  
WOS Q3 Impact Factor 1.2
6. Синтез и характеристика нового двойного бората рубидия-гольмия  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  / А. К. Субанаков, Е. В. Ковтунец, С. Ж. Чойдонов и

др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 278-286. – <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/765>

SCOPUS Q4

7. Synthesis, structure, and luminescent properties of the new double borate  $K_3Eu_3B_4O_{12}$  / Kovtunets E.V., Subanakov A.K., Bazarov B.G. // Condensed Matter and Interphases. – 2020. – Vol. 22. – № 2. – P. 219–224. – <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2823>

SCOPUS Q4

8. Synthesis, crystal structure, and thermal stability of double borate  $Na_3ErB_2O_6$  / A. K. Subanakov, E. V. Kovtunets, B. G. Bazarov, J. G. Bazarova. // Chimica Techno Acta. – 2021. – Vol. 8. – № 4. – <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.4.02>

SCOPUS Q4

#### **На диссертацию и автореферат поступили отзывы:**

**Официальный оппонент** Втюрин Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, главный научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии;

#### **Замечания:**

1. При расчете эффективности генерации второй гармоники на порошках использована формула (1) из работы [100]. Во-первых, было бы полезно привести в тексте саму эту формулу. Во-вторых, приведенная для ее использования оценка показателя преломления (1.09) выглядит явно заниженной; типичные значения показателей преломления боратных материалов в оптической диапозоне обычно выше 1.7. С учетом того, что эта величина входит в формулу (1) в кубе, это повысило бы оценки нелинейной восприимчивости исследованных материалов в несколько раз.
2. В разделе 5.1 сначала вполне корректно обсуждаются спектры инфракрасного поглощения в частотной области В–О колебаний и показано, что экспериментальный спектр в этой области соответствует

слабо искаженным группам  $\text{VO}_3$ . Далее кратко упомянут спектр групп  $\text{VO}_4$ , но не сделано какого-либо его сравнения с экспериментальными данными.

3. Лишь качественно звучит утверждение о том, что « $\text{VO}_3$  является жестким треугольником» (например, стр. 66) при объяснении анизотропии теплового расширения. Более корректно, видимо, было бы указать, что прочные связи  $\text{V-O}$  и  $\text{Re-O}$  носят существенно ковалентный характер и мало изменяются при изменении внешних условий; это проявляется, в частности, в высоких частотах колебаний этих связей. Тогда как связи щелочной металл-кислород – преимущественно ионные, значительно слабее (соответствующие частоты колебаний ниже на порядок). В этом смысле также ионы щелочного металла скорее разделяют, чем соединяют жесткие структурные элементы типа цепей или слоев  $\text{V-O-Re}$ .

4. При описании кристаллических структур было бы полезно указать не только пространственную группу, но и количество формульных единиц в элементарной ячейке.

5. На стр. 35–36 обсуждается минимизация разницы расчетной и экспериментальной дифрактограмм «нелинейным методом наименьших квадратов». Таких методов существует несколько десятков, в том числе упомянутый пакет Toras 4.2 предлагает на выбор пять разных или их комбинацию. Было бы неплохо указать, какой именно метод был использован.

6. В таблице 3.3 и далее используется неудачный термин «параметр атомного смещения». Под смещениями обычно понимаются некие направленные статические параметры, а в данном случае это, очевидно, среднеквадратичные величины тепловых колебаний ионов в изотропном приближении.

7. На стр. 10 и далее по тексту неоднократно утверждается, что некий параметр «изменяется немонотонно в зависимости от природы РЗЭ. Было бы полезно уточнить, что именно понимается под природой РЗЭ.

**Официальный оппонент** Дресвянский Владимир Петрович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий иркутским филиалом ИЛФ СО РАН

**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  $Rb_3REB_6O_{12}$  ( $RE = La, Pr, Gd-Ho$ ) 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 того, 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 поликристаллически 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.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

**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 для  $\text{Na}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_2$  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  $\text{Na}_3\text{Ho}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Er}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Tm}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$  говорится о дополнительных тепловых эффектах – обратимых фазовых переходах, но нет информации о высокотемпературных фазах, возникающих после этих переходов.
3. Концовка первого защищаемого положения выглядела бы более значимо, если бы удалось избежать только качественной оценки интервала плавления соединений  $\text{Rb}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_3$ . Проведенные соискателем исследования позволяют указать точный диапазон температур плавления.
4. В пункте 3.1. по получению соединений  $\text{K}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$  остается непонятным, синтез каких соединений автор работы считает удавшимся. Из нашего опыта можно предположить, что нужно учитывать потерю не оксида бора, а  $\text{KBO}_2$ , гораздо более летучее при данных температурах синтеза соединений.
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 край поглощения (190 нм для ВВО и 170 нм для LBO) – коротковолновые границы полос оптической прозрачности.

$\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_3$  – вероятно,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ , иначе по зарядам не сходится.

Имеется небрежность в написании формул допированных кристаллов. Встречаются, например, во введении стр. 4:  $\text{ScBO}_3\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_3$ . Во всех случаях имеется ввиду допированные хромом матрицы.

В формулировке задачи «Установить влияние природы щелочных и редкоземельных катионов и  $[\text{VO}_3]^{3-}$ ,  $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$  анионов на состав, структуру и функциональные свойства фаз» слово «природы» является лишним.

Автор пишет «известен кристалл хантита  $\text{Nd:YAl}_3(\text{VO}_3)_4$ ». Хантит название карбонатного минерала. Правильнее было бы: «...известен кристалл  $\text{Nd:YAl}_3(\text{VO}_3)_4$ , изотипный карбонатному минералу хантиту  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ ».

### **Отзывы на автореферат:**

1. Номоев Андрей Валерьевич, доктор физико-математических наук, специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

### **Замечания:**

1) Согласно второму защищаемому положению, например, полученные двойные бораты  $\text{K}_3\text{PrV}_6\text{O}_{12}$  и  $\text{Rb}_3\text{PrV}_6\text{O}_{12}$  кристаллизуются в структурном типе  $\text{K}_3\text{YV}_6\text{O}_{12}$  с пр.гр. R32, проявляет низкую интенсивность сигналов ГВГ, изменяются немонотонно в зависимости от природы РЗЭ? немонотонно в смысле прерывисто или в закономерной зависимости от каких-то характеристик РЗЭ? Что это за характеристики?

2) Уточнение кристаллических структур осуществляли методом Ритвельда в ПО Toras 4.2, визуализация и расчет тензора параметров теплового расширения выполнялись с использованием программного пакета ТТТ. Проводили ли эксперименты по росту монокристаллов выявленных новых боратов для исследования их кристаллической структуры? И если нет, то с чем это было связано?

2. Бирюков Ярослав Павлович, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия», ведущий научный сотрудник Лаборатории структурной химии оксидов (ЛХСО) Филиала

Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» -ПИЯФ - ИХС)».

Шаблинский Андрей Павлович, кандидат геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография», ведущий научный сотрудник Лаборатории структурной химии оксидов (ЛХСО) Филиала Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» -ПИЯФ - ИХС)».

**Замечания:**

- 1) С.10: Поскольку в экспериментальных данных (Глава 2) информация отсутствует, что подразумевал автор под определением структуры на порошке методом «симулированного отжига»?
- 2) Приведение в списке опубликованных автором работ переводных (англоязычных) версий русскоязычных журналов несколько вводит в заблуждение – вероятно, при прочих равных можно было бы ограничиться русскоязычными источниками.

3. Бубнова Римма Сергеевна, доктор химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия», главный научный сотрудник Лаборатории структурной химии оксидов (ЛХСО) Филиала Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» -ПИЯФ - ИХС)».

### Замечания:

- 1) С.10 – 11. Из рис. 3 видно, что температуры плавления боратов семейства  $\text{Rb}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$  изменяются нелинейно в зависимости от ионного радиуса РЗЭ. Какой причиной, по мнению диссертанта, обусловлен максимум температур плавления боратов с  $\text{RE} = \text{Eu}$  и  $\text{Sm}$  по сравнению с другими РЗЭ?
- 2) С.11-20. На кривых ДСК боратов  $\text{Na}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$  ( $\text{RE} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$  и  $\text{Y}$ ) обнаружены дополнительные тепловые эффекты (хотя не приведены даже температуры эффектов), которые интерпретируются как обратимые фазовые переходы первого рода». Каковы доказательства обратимости и рода перехода? Для  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  выполнено терморентгеновское исследование, однако переход не упоминается.
- 3) С.13. Из текста неясно аппроксимировали ли температурные зависимости параметров моноклинной ячейки для расчета тензора термического расширения  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$ , отдельно для двух интервалов или единым. В подписи к проекциям главных сечений следует указывать температуру.
- 4) С.6. Фраза «Анионный каркас структур формируется изолированными  $[\text{BO}_3]^{3-}$  треугольниками» противоречива – чтобы образовать каркас, группы  $[\text{BO}_3]^{3-}$  должны полимеризоваться через общие вершины кислорода, т.е. не будет изолированных групп. По-видимому, аналогично для фаз семейства  $\text{M}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ .
- 5) Не описана структура  $\text{M}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$ , нет рисунка. При уточнении кристаллических структур необходимо приводить какие-либо критерии уточнения (R-факторы и пр.).

4. Герасименко Андрей Владимирович, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия», доцент по специальности "Физическая химия", старший научный сотрудник, заведующий лабораторией рентгеноструктурного анализа Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН).

**Замечания:**

1) В автореферате не хватает общей таблицы, в которой были бы представлены кристаллографические параметры кристаллических структур и параметры их уточнения ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $\chi^2$ ). Из тридцати одного соединения, для которого соискателем были определены и уточнены параметры элементарных ячеек, лишь для части соединений эти параметры приведены в тексте автореферата. Фраза, что «модели дают приемлемые R-факторы» (стр. 9) является недостаточной для полного понимания о качестве проведенного уточнения.

2) По всему тексту автореферата встречается фраза: «кристаллографические позиции без центра симметрии». На мой взгляд, это не совсем удачная фраза. Более кристаллографически было бы писать: «атом (ион) находится не в центре симметрии структуры», либо просто привести позицию Вайкоффа.

5. Черепанов Владимир Александрович, доктор химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия», профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

**Замечание:**

1) При ознакомлении с авторефератом возникло замечание, касающееся утверждения об ионном типе проводимости ряда соединений. Не оспаривая, в принципе, сделанное заключение, хотелось бы увидеть более прямые доказательства ионной проводимости, например, оценки чисел переноса. Утверждение на стр. 17 автореферата «..температурный режим

подчиняется закону Аррениуса. Это характерно для твердых электролитов и может рассматриваться как показатель ионного транспорта» не убеждает, как и вид годографа импеданса, приведенный на стр. 19.

6. Дармаев Мигмар Владимирович, кандидат технических наук по специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника», доцент, заместитель директора института по научной работе Института математики, физики и компьютерных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова».

**Замечания:**

1) В общей характеристике работы указано, что новые фазы получали твердофазной реакцией, золь-гель синтезом и раствор-расплавной кристаллизацией, однако в содержании четко не обозначено какие именно двойные бораты и по какой причине были получены тем или иным способом.

7. Васин Андрей Андреевич, без степени, ведущий инженер лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

**Замечания:**

1) Для фаз  $K_3Eu_3(VO_3)_4$  и  $Rb_3Eu_3(VO_3)_4$  проводился ли анализ количества видов оптических центров и симметрии кристаллографического окружения ионов  $Eu^{3+}$  в них, с учетом наличия на спектрах свечения хорошо разрешенных линий перехода  $5D_0-7F_0$ ?

2) На Рис.11 (стр.15) приведен спектр антистоксовой люминесценции ионов  $Er^{3+}$  в соединении  $Rb_3Y_{1.94}Er_{0.01}Yb_{0.05}(VO_3)_3$  при возбуждении ИК источником с длиной волны 980 нм. Проводился ли анализ механизма активации высвечивания в видимой области спектра, в частности определено ли число фотонов, участвующих в этом процессе?

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается широкой известностью их достижений в области физики конденсированного состояния, наличием публикаций по данному направлению, а также способностью определить научную и практическую значимость диссертационной работы. Официальный оппонент доктор физико-математических наук, Втюрин А.Н. – известный учёный в области экспериментальных исследований оптических и спектральных свойств диэлектрических кристаллов, в частности в его научные интересы входят - спектроскопия комбинационного рассеяния и нелинейная оптика несоизмеримых, молекулярных, сегнетоэлектрических и неупорядоченных систем; связь структуры кристаллов с их макроскопическими физическими характеристиками, динамика решетки и фазовые переходы в кристаллах; численное моделирование этих процессов; автоматизация физического эксперимента. Имеет более 130 научных работ, в том числе в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах. Официальный оппонент доктор физико-математических наук Дресвянский В.П. – высококвалифицированный специалист по физике конденсированного состояния, чьи исследования направлены на изучение процессов лазерного дефектообразования в широкозонных диэлектрических кристаллах в условиях самофокусировки и филаментации возбуждающего фемтосекундного излучения и исследование физических свойств одиночных люминесцирующих дефектов и их ансамблей, индуцированных в объеме кристаллической среды. В частности, в его научные интересы входят - лазерная физика, лазерные технологии, взаимодействие излучения с веществом, физическая оптика, люминесцентная микроспектроскопия, технологии наноструктурирования материалов, наноструктуры и нанофотоника. Имеет более 120 научных публикаций в области физики конденсированного состояния. Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и

минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук – научное учреждение, широко известное своими работами в области физики конденсированного состояния и лазерных сред. Доктор технических наук Кох А.Е., доктор геолого-минералогических наук Кох К.А., кандидат химических наук Шевченко В.С. – высококвалифицированные ученые в областях разработки и экспериментальной апробации новых кристаллических материалов с уникальными свойствами, а также высокоэффективных технологических решений синтеза и выращивания различных кристаллов для фотоники (лазерной техники и пр.) и других областей техники.

**Диссертационный совет** отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: 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 кристаллографические и структурные характеристики. Показано, что в соединениях  $Rb_3RE_2(BO_3)_3$ ,  $Rb_3RE_3(BO_3)_4$ ,  $Na_3Sc(BO_3)_2$ ,  $Na_3Sc_2(BO_3)_3$  атом бора окружен тремя атомами кислорода и занимает в структурах позицию без центра симметрии. Соединения  $M_3REB_6O_{12}$  проявляют невысокую интенсивность сигналов ГВГ, которая изменяется немонотонно в зависимости от природы РЗЭ и составляет от 0.6 до 2 единиц кварцевого эталона. Анионный каркас структуры сформирован  $[B_5O_{10}]^{5-}$ -группировками. Установлены температуры и характер плавления для большинства впервые полученных двойных боратов. Показано, что соединения  $Rb_3RE_3(BO_3)_4$  ( $RE = Pr-Dy$ ) стабильны при температуре ниже  $\sim 800$  °С, при которой начинается их твердофазное разложение с образованием ортоборатов РЗЭ и выделением летучих компонент, соединения  $Rb_3RE_2(BO_3)_3$  ( $RE = Ho, Er, Tm, Y$ ) плавятся конгруэнтно в

узком температурном диапазоне. У 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  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$  обнаружены обратимые фазовые переходы первого рода. Центрами свечения в  $\text{K}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$  являются ионы  $\text{Eu}^{3+}$ , которые занимают кристаллографические позиции без центра симметрии. Ионы  $\text{Sm}^{3+}$ , внедряясь в структуру матрицы  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ , занимают позицию атомов иттрия в искаженных полиэдрах (без центра симметрии). Для соединений  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{K}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{K}_3\text{ErB}_6\text{O}_{12}$  характерен ионный тип проводимости, в случае  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  и  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  возможна трехмерная диффузия ионов  $\text{Na}^+$  при повышенной температуре. Сильная анизотропия теплового расширения  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  обусловлена расположением в направлении  $c$  легко деформирующимися  $\text{NaO}_8$  и  $\text{NaO}_6$  полиэдрами. Ограничения симметрии, накладываемые на положения атомов в элементарной ячейке  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  ограничивают расширение полиэдра  $\text{NaO}_8$  плоскостью  $ab$  и способствуют его сжатию в направлении  $c$  за счет укорачивания связи  $\text{Na}-\text{O}(1)$ .

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики.** 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 (The Cambridge Crystallographic Data Centre) 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 и др. Оптические свойства некоторых полученных соединений

указывают на перспективность их использования в качестве объектов для разработки новых люминесцентных материалов.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила, что полученные в диссертационном исследовании результаты являются достоверными. Это обеспечено 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.

**Личный вклад соискателя.** Автором диссертации проведен поиск источников, анализ и обобщение литературных данных по двойным боратам, содержащим щелочные редкоземельные металлы, сформулированы цели и задачи, спланирован и выполнен синтез двойных боратов различными методами, изучены их оптические, термические и ионопроводящие свойства. Автор самостоятельно проводил рентгенофазовый анализ (РФА) и уточнение кристаллических структур методом Ритвельда, обрабатывал и интерпретировал экспериментальные данные: ИК-спектры, спектры возбуждения и свечения, кривые ДСК и ТГ, данные полученные методами Курца-Перри и импедансной спектроскопии, представлял полученные результаты на конференциях и в виде публикаций в научных журналах. У автора нет конфликта интересов с другими коллегами, принимавшими участие в исследованиях, отраженных в диссертации.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Ковтунца Е.В. является законченным научным исследованием, выполненным по актуальной тематике, результаты которого имеют

высокую научную и практическую значимость. Работа соответствует специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» и п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., редакция от 18.03.2023, а также отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На заседании 10 октября 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Ковтунцу Евгению Викторовичу ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 5 докторов по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния», участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в совет, проголосовали: за – 15, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель  
диссертационного совета Д 24.2.306.01,  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник

Буднев Николай Михайлович

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 24.2.306.01, доктор физико-  
математических наук, профессор

Аграфонов Юрий Васильевич

10 октября 2024 г.