

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации

Митиной Дианы Дмитриевны «Выращивание монокристаллов и кристаллохимические особенности редкоземельных орто- и пентаборатов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертационная работа Д. Д. Митиной направлена на разработку фундаментальных основ получения кристаллических материалов на основе редкоземельных пентаборатов $RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, La-Tm$) и ортоборатов $RGa(BO_3)_4$ ($R = Y, La-Tm$), нелегированных и легированных/солегированных эрбием, иттербием, тербием и европием. Сочетание свойств указанных монокристаллов предоставляет возможность для их использования в качестве эффективных лазерных сред, генерирующих излучение в коротковолновом инфракрасном диапазоне (1.5-1.6 мкм), а также в качестве люминофоров для светодиодов видимого света. Основным методом получения монокристаллов данных соединений является кристаллизация из многокомпонентных высокотемпературных растворов. В диссертационной работе определены фазовые соотношения и на их основе установлены оптимальные составы для выращивания монокристаллов, изучены их кристаллохимические особенности, определены концентрации легирующих примесей, обеспечивающие наилучшие спектральные характеристики.

Во введении автор диссертации определяет ее цели и задачи, характеризует фактический материал и методы исследования, формулирует четыре защищаемых положения.

В начале первой главы приведен краткий обзор кристаллохимии и минералогии бора, существующих подходов к классификации боратов, рассмотрены факторы, влияющие на поликонденсацию анионов. Как логическое продолжение, далее автор обсуждает кристаллохимию пента- и ортоборатов. При этом особое внимание уделено функциональным свойствам ортоборатов, изоструктурных минералу *хантиту* и пентаборатам, топологически схожим со структурой минерала *гадолинита*. Обсуждаются способы их получения, возможности и преимущества использования в качестве активных элементов твердотельных лазеров, а также для реализации технологии, так называемого, оптического охлаждения, которая является объектом интенсивного исследования в последние десятилетия. Следует отметить, что этот раздел написан полно и интересно, сопровождается большим библиографическим списком. В нем автор в полной мере обосновывает актуальность и практическую значимость объектов исследования, поставленных целей и задач.

Во второй главе представлена аппаратная организация ростовых экспериментов, описана методика твердофазного синтеза тримolibдата калия и поликристаллических образцов редкоземельных боратов, а также подходы к выращиванию монокристаллов. В качестве основных методов, используемых для изучения структуры и свойств кристаллов, автор указывает монокристалльный рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, совмещенную с энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом, методы оптической спектроскопии, включающие, в том числе, регистрацию спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, изучение кинетики затухания. Ряд образцов исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа в атмосфере аргона.

Третья и четвертые главы посвящены раствор-расплавной кристаллизации и характеристике свойств кристаллов $RMgB_5O_{10}$ и $RGa(BO_3)_4$, соответственно.

В начале третьей главы представлены результаты по спонтанной кристаллизации $TmMgB_5O_{10}$ из высокотемпературных растворов с использованием растворителя тримolibдата калия. Расшифрована структура соединения, установлен инконгруэнтный

характер плавления, определены люминесцентные свойства. Проведены масштабные поисковые исследования, направленные на определение оптимального соотношения кристаллизуемого вещества, $(Er, Yb):RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, Gd, La$) и растворителя в исходном высокотемпературном растворе. Изучены морфология и огранка кристаллов, исследованы их люминесцентные свойства в диапазоне 1400-1650 нм. При легировании поликристаллических образцов, полученных методом твердофазного синтеза, установлены концентрации тербия и европия, обеспечивающие интенсивную фотолюминесценцию в зеленой и красной областях спектра. Представлен макет излучателей, созданных с применением промышленных УФ-LED-источников и выращенных кристаллов редкоземельных пентаборатов.

В четвертой главе изложены результаты серии экспериментов по спонтанной кристаллизации $RGa_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr-Yb$) с использованием растворителя сложного состава, исследовано фазообразование в многокомпонентной системе $YGa_3(BO_3)_4-Bi_2O_3-Ga_2O_3-Y_2O_3$. С применением сканирующей микроскопии изучены особенности микроморфологии граней некоторых кристаллов, проведены рентгенофазовые и термогравиметрические исследования. Изучены люминесцентные свойства моно- и поликристаллических образцов, легированных европием и тербием, а также солегированных эрбием и иттербием.

В заключении работы кратко изложены основные результаты.

В основе диссертации лежат результаты более 300 экспериментов. Для изучения полученных моно- и поликристаллических образцов автором использованы современные методы. Можно утверждать, что представленные в диссертации исследования выполнены на уровне мировых стандартов, о чем свидетельствует, в частности, высокий уровень публикаций соискателя. Митина Д. Д. является соавтором 12 публикаций по теме диссертации, в том числе, в таких журналах как, *CrystEngComm*, *Crystal Growth & Design*, в двух публикациях в журнале *Неорганические материалы* является первым автором. Результаты исследований представлены на национальных и международных конференциях.

В целом диссертация достаточно хорошо оформлена, иллюстрации поясняют суть изложенного материала.

Вместе с тем есть *отдельные замечания и вопросы* по представленной к защите кандидатской диссертации.

– При прочтении диссертации так и не удалось найти ответ на достаточно любопытный методологический вопрос, каким же образом автору удавалось извлекать кристаллы из тигля по завершению спонтанной кристаллизации.

– Что именно автор понимает под *расчетом* расстояния Tm-Tm в кристаллах $TmMgB_5O_{10}$, стр. 51?

– В таблицах, в которых приведен состав кристаллов, определенный методом энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, например, Таблица 6, стр. 62, не указана точность (погрешность) определения составов. В Таблице 6 состав кристаллов приведен с точностью до третьего знака после запятой.

– На стр. 63 приведены результаты измерения теплопроводности кристаллов, при этом в Главе 2 описание соответствующего метода отсутствует. Что понимается под *прямым методом*?

– Ряд замечаний касается результатов спектроскопических исследований, в том числе, формы их представления:

а) При обсуждении спектров возбуждения люминесценции, спектров люминесценции, принято указывать на самих рисунках или же в подрисуночных подписях длину волны эмиссии и возбуждения, соответственно. Таких данных в ряде случаев не

удалось обнаружить и в самом тексте работы. Так, не ясно в каких условиях получены спектры, представленные, например, на Рис.27, Рис.51.

б) На рис. 57 приведены кривые затухания люминесценции, при этом сами спектры в работе не приводятся.

в) Точки на CIE диаграмме цветности принято сопровождать координатами цветности. Для Рис.36 ни в подрисуночной подписи, ни в тексте диссертации этих данных обнаружить не удалось.

г) Вопросы переноса энергии требуют особого внимания и убедительных доказательств. Крайне желательно было бы привести в работе нормированные спектры, подтверждающие более высокую интенсивность переходов ионов Eu^{3+} при возбуждении длиной волны 370 нм, стр.74-75, Рис.35. Или пропорционально возрастает интенсивность всех переходов ионов Eu^{3+} ?

д) На стр. 105 в Заключение автор делает вывод о высокой квантовой эффективности люминесценции изучаемых редкоземельных ортоборатов. Следует пояснить, на основании каких результатов сделано такое заключение.

– Следует отметить, что имеющиеся в работе стилистические погрешности затрудняют восприятие представленного материала (такие, как, например, «Треугольники имеют более прочную связь В-О и высокую кислотность, чем в тетраэдрах», стр. 14).

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Представленная работа полностью соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней в МГУ имени М. В. Ломоносова, предъявляемым к работам на соискание степени кандидата химических наук. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.6.4.- Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, а ее автор, Митина Диана Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Информация о лице, составившем отзыв:

Беккер Татьяна Борисовна

Доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

Адрес места работы:

630090, Российская Федерация, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 3

Тел.: +7 913 928 8829; e-mail: t.b.bekker@gmail.com

Я, Беккер Татьяна Борисовна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«29» *ноябрь* 2024 г.



Подпись

