

ОТЗЫВ

официального оппонента Р.С. Бубновой на диссертацию Митиной Дианы Дмитриевны «Выращивание монокристаллов и кристаллохимические особенности редкоземельных орто- и пентаборатов», представленную диссертационному совету МГУ.016.5, на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых (химические науки)

Диссертационная работа Д.Д. Митиной направлена на выявление закономерностей и тенденций кристаллогенезиса, а также разработку методик выращивания крупных кристаллов в многокомпонентных расплавах для двух семейств – пентаборатов $RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, La-Tm$) и хантитоподобных ортоборатов $RGa_3(BO_3)_4$ ($R = Pr-Yb$).

Актуальность темы. Актуальность диссертационной работы Д.Д. Митиной не вызывает сомнений. Работа посвящена разработке кристаллохимических основ методов выращивания кристаллических материалов сложного химического состава для современных технических устройств, лазерных излучателей, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками. В последнее время в связи с развитием твердотельной электроники, лазерной техники широкое применение получили оптические кристаллы, обладающие уникальным сочетанием свойств. Можно приветствовать, что автор выбрал для своих исследований бораты, которые являются перспективным классом оптических материалов благодаря относительно простому синтезу, богатой кристаллохимии, большой ширине запрещенной зоны, .

Диссертантке в значительной степени удалось достичь цели оптимизации условий роста и совершенствования известных методов выращивания крупных монокристаллов требуемых боратов. К достоинствам работы является скрупулезный поиск областей систем, где в равновесии с раствором-расплавом существует необходимая фаза, которая и кристаллизуется при охлаждении – такие области выявлены для получения кристаллов обоих семейств. Для отработки методик проведено более 1000 экспериментов по выращиванию монокристаллов из расплавов. Хочется отметить большой личный вклад диссертантки по выращиванию кристаллов, именно в описании результатов этой части работы проявляется высокий профессионализм.

Научная новизна исследований и полученных результатов. В работе разработаны новые методические приемы роста монокристаллов пента и ортоборатов, определены фазовые соотношения в высокотемпературных растворах-расплавах: (1) $RMgB_5O_{10}$ с использованием растворителя на основе тримолибдата калия и (2) $RGa_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr-Yb$) с использованием комплексного растворителя $Bi_2O_3-B_2O_3-R_2O_3-Ga_2O_3$. Выращены монокристаллы $YMgB_5O_{10}$ и $GdMgB_5O_{10}$ оптического качества, активированные и со-активированные различными ионами редких земель; впервые получены монокристаллы $TmMgB_5O_{10}$, $PrGa_3(BO_3)_4$ и $TmGa_3(BO_3)_4$, определены условия их выращивания и структурные параметры.

Практическая значимость работы. Создана лабораторная технология выращивания монокристаллов методом спонтанной кристаллизации для боратов семейства хантита $RGa_3(BO_3)_4$ и $RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, Gd, La, Er, Tm, Yb, Tb$), получены монокристаллы оптического качества. Результаты исследования монокристаллов $(Er, Yb):RMgB_5O_{10}$ позволяют рассматривать их как перспективные лазерные материалы, работающие в ближней ИК области 1.5-1.6 мкм. Бораты $RGa_3(BO_3)_4$ могут использоваться как перспективные люминофоры для создания мощных излучателей видимого диапазона с УФ возбуждением.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из Введения, 4 глав и Заключения. Общий объем диссертации составляет 115 страниц, включая 11 таблиц, 65 рисунков и список цитируемой литературы из 100 наименований.

Первая глава (27 страниц) посвящена описанию по литературным данным кристаллохимии и минералогии бора, классификации боратов, фазовым равновесиям в боратных системах, кристаллическому строению синтетических пента- и ортоборатов.

Во второй главе (7 страниц) изложены методики ростовых экспериментов, синтеза и исследования монокристаллов, а также описаны приборы (установки со всеми приставками для роста монокристаллов), которые при этом использовались. Поставленные задачи обусловили применение большого числа различных экспериментальных методов исследования строения и свойств полученных объектов, также описанных во второй главе.

Третья глава (31 страница) посвящена раствор-расплавной кристаллизации и характеристике полученных пентаборатов $RMgB_5O_{10}$ ($R = La-Er, Y$). Представлены результаты твердофазного синтеза и спонтанной кристаллизации, порошковой рентгенографии, химического и термического анализов, а также спектрально-люминесцентных свойств.

В четвертой главе (26 страниц) рассказывается о выращивании монокристаллов $RGa_3(BO_3)_4$. Также, как и в третьей главе, представлены результаты твердофазного синтеза и спонтанной кристаллизации, порошковой рентгенографии, химического и термического анализов, а также результаты спектрально-люминесцентных свойств.

Степень обоснованности и достоверности научных положений. Основные результаты, представленные в диссертации, обеспечены использованием в качестве объектов исследования ряда выращенных материалов, а также комплекса дополнительных методов исследования, выполняемых на современном оборудовании (оптическая и электронная микроскопия, рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализы). На этом основании научные положения и выводы диссертации представляются обоснованными и не вызывают принципиальных возражений. Выводы работы адекватно отражают ее содержание, в целом обоснованы достоверными экспериментальными результатами, опубликованными в 12 статьях в рецензируемых журналах, и докладывались на ряде конференций. Полученные научные результаты необходимы для создания эффективной технологии создания материалов с заданными функциональными характеристиками.

Вопросы и замечания. Несмотря на общее положительное впечатление при прочтении диссертации возникают вопросы и имеются некоторые замечания. Хотелось бы остановиться на некоторых из них:

- 1. Стр. 7. Введение.** В разделе «Научная и научно-методическая новизна» указано: «впервые получены монокристаллы $\text{PrGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{TmGa}_3(\text{BO}_3)_4$, определены условия их получения и структурные особенности». **Вопрос:** Какие структурные особенности выявлены для этих боратов?
- 2. Обзор литературы.** При описании строения и изложении кристаллохимических классификаций боратов отсутствует немало ссылок на работы последних лет:
- Стр. 12.** Появляется все больше работ о двойной координации бора, что не отражено в диссертации, например, обзор (Huang, Mutailipu, Zhang *et al.* Expanding the chemistry of borates with functional $[\text{BO}_2]^-$ anions // Nat. Commun. 2021. V. 12. 2597).
- Стр. 16.** Подходы к описанию структур и кристаллохимическим систематикам изложены скудно, обсуждаются только две классификации боратов – Ч. Криста и Дж. Кларк 1977 г. [17] и Х. Штрунца 1998 г. [18]. Стоило бы добавить, что идеи Ч. Криста, Дж. Кларк и С. Теннисон нашли развитие в более современных работах Бернса, Хоторна, Грайса и др., на которые, к сожалению, автор не приводит даже ссылки. Достойны упоминания и изучения последние обзоры на эту тему (Yuan, Xue. Crystal chemistry of borates: the classification and algebraic description by topological type of fundamental building blocks // Acta Crystallogr. 2007. V. B63. 353.; Mutailipu, Poppelmeier, Pan. Borates: A rich source for optical materials // Chem. Rev. 2021. V. 121, 1130.). С позиций систематики не рассмотрена даже монография Н.И. Леонюка и Л.И. Леонюк (1983), в которой они привели схему классификации безводных боратов по химическому составу. Приятно отметить, эта книга основателей научной школы, к которой принадлежит диссертантка, рассмотрена в п. 1.3.
- С. 24 и др.** К сожалению, при описании хантитоподобных боратов-мультиферроиков отсутствуют ссылки на многочисленные структурные работы группы под руководством О.А. Алексеевой из Института кристаллографии.
- 3. С. 41.** В работе для получения $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ использовали в качестве флюса $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, который получали через прекурсор, а в статье (Sun Shijia, Wei Qi, Li Bingxuan. The $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ crystal preparation and attractive multi-wavelength emission characteristics of doping Nd^{3+} ions // J. Mater. Chem. C 2021. 9. 1945) использовали флюс $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiF}$. В чем преимущества использования $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$?
- 4. Стр. 44.** Из текста диссертации не ясно, что использовалось в качестве затравок.
- 5. Стр. 49.** Очевидно, что на рисунке 14 приведены экспериментальная дифрактограмма $\text{TmMgB}_5\text{O}_{10}$ и теоретическая дифрактограмма данного или изоструктурного соединения. Подпись к рисунку – «РФА $\text{TmMgB}_5\text{O}_{10}$ (а) и cif-файл (ICSD # 4489) (б)» – не соответствует рисунку. Далее по тексту диссертации на сходных рисунках такое несоответствие проявляется неоднократно.

6. **Стр. 61. Рисунок 21**, на котором должны были быть представлены дифракционные картины со-активированного бората (Er,Yb):YMgB₅O₁₀, полученные диссертанткой, скопирован из статьи (Gorbachena *et al.*, 2022) [82], где показаны дифракционные картины активированного бората Yb:YMgB₅O₁₀ (Figure 3. PXRD patterns for Yb:YMgB₅O₁₀ (blue) and calculated from cif-file for YMgB₅O₁₀, ICSD 4489 (black)). Кстати, в [82] допущена опечатка: вместо cif CCDC 2042453 указан cif ICSD 4489 и эта ошибка встречается неоднократно в диссертации (см. например выше с. 49 и др.).
7. **Стр. 61, таблица 5**. В базе ICSD рецензенту удалось для LaMgB₅O₁₀ найти параметры только в другой пр. группе (*P2₁/c*). Просьба привести номера из базы ICSD. Почему ошибки экспериментальных данных в таблице 5 приведены только для объёма элементарной ячейки?
8. **Стр. 71. Таблица 7**. Состав кристалла, определенный по экспериментальным данным La_{0.29}Tb_{0.71}MgB₅O₁₀, сильно отличается от состава расплава (шихты) La_{0.5}Tb_{0.5}MgB₅O₁₀. Возможно, это свидетельствует о том, что нужно было сделать шайбы или шашки для того, чтобы данные были более корректными и достоверными.
9. **Стр. 80–81**. Отмечается, что несмотря на то, что «концентрация Bi₂O₃ в растворителе оставалась постоянной» возможно вхождение «некоторого количества Bi в кристаллическую структуру». Как контролировали концентрацию Bi? Для этих боратов известно о вхождении Bi в структуру (Smirnova, Alekseeva, Dudka *et al.* Crystal structure, phase transition and structural deformations in iron borate (Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe₃(BO₃)₄ in the temperature range 90–500 K // *Acta Crystallogr. B*. 2018. V. B74. 226; Smirnova, Alekseeva, Dudka *et al.* Crystal structure and structural phase transition in (Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe₃(BO₃)₄ in the temperature range 11–500 K // *Acta Crystallogr. B*. 2019. V. B75. 954).
10. **Стр. 88**. Причина изменения температуры эффектов неочевидна. Какие еще трактовки автор может предложить помимо влияния соотношения радиусов R/Ga?
11. **Стр. 92. Таблица 9**. Не совсем понятно, почему диссертантка полагает, что количество галлия не менялось в образцах при расчетах химического состава? Может быть существует некоторый изоморфизм между галлием и редкоземельными элементами в структуре?

Приведенные замечания не влияют на общее хорошее впечатление, работа выполнена на высоком научном уровне с использованием современных взаимодополняющих методов исследования.

Резюме. Изложенный в диссертации большой экспериментальный материал представляет собой результаты законченного исследования с перспективно поставленной задачей. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Особенно хочется подчеркнуть актуальность уточнения областей кристаллизации искомых боратов в многокомпонентных системах и практическую значимость работы, проявившуюся в разработке и усовершенствовании методик роста монокристаллов для новых оптических систем, выращивании новых монокристаллов оптического качества и исследовании их оптических свойств.

Д.Д. Митиной опубликовано 12 работ по теме диссертации в авторитетных высокорейтинговых рецензируемых журналах и тезисы нескольких докладов. Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых (химические науки). По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным положением о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а ее автор, Диана Дмитриевна Митина, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых (химические науки).

Главный научный сотрудник лаборатории СХО,
Филиал НИЦ "Курчатовский институт"-ПИЯФ-ИХС,
д.х.н.
26 ноября 2024 г.

Бубнова Р.С.

Бубнова Римма Сергеевна
доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,
Главный научный сотрудник лаборатории СХО,
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
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Контактные данные:

Тел. (812)328-97-11; e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Я, Бубнова Римма Сергеевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

Подпись Бубновой Р.С. (автора отзыва) за

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

авков А.В.