

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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 посвящена развитию методов синтеза монокристаллов редкоземельных орто- и пентаборатов в многокомпонентных раствор-расплавах.

Актуальность работы связана с бурным развитием материаловедения, в том числе, применительно к оптическим и лазерным технологиям, для которого становится необходимым обоснование физико-химических основ синтеза кристаллов совершенного качества, включая рассмотренные в работе бораты, являющиеся топологическими аналогами структур таких минералов как хантит и гадолинит.

Диссертационная работа включает введение, обзор литературы (Глава 1) и экспериментальную часть, состоящую из 3-х глав, заключение и список цитируемой литературы.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, отражены научная новизна, практическая значимость, достоверность результатов и личный вклад соискателя.

В первой главе приведены общие сведения по кристаллохимии и минералогии боратов, их классификации и физико-химическим свойствам. Подробно проанализированы литературные данные о современном состоянии исследований по выращиванию, свойствам и использованию в технологиях кристаллов орто- и пентаборатов редкоземельных элементов.

Во второй главе представлено использовавшееся оборудование, описаны методики и условия экспериментов по росту кристаллов, а также приведены методы изучения состава, структуры и свойств полученных материалов.

Третья глава посвящена рассмотрению раствор-расплавной кристаллизации и исследованию рентгеноструктурных, термических и оптических свойств $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{La-Er}$), начиная с метода спонтанной кристаллизации, через выращивание

кристаллов нескольких серий твердых растворов и заканчивая тестированием светодиодных излучателей, в которых использовались полученные материалы.

Структура **четвертой главы** в целом повторяет главу 3 и посвящена рассмотрению раствор-расплавной кристаллизации и исследованию рентгеноструктурных, термических и оптических свойств соединений и их твердых растворов с общей формулой $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{Pr}-\text{Yb}$).

Научная новизна исследований и полученных результатов заключается в следующем:

- впервые определены фазовые соотношения с участием $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ в высокотемпературных растворах-расплавах с использованием растворителя на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$;
- определены условия воспроизводимого получения кристаллов редкоземельно-галлиевых ортоборатов $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{Pr}-\text{Yb}$) с использованием комплексного растворителя $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$;
- выращены монокристаллы твердых растворов $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ (где R – сочетание $\text{Y}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$) оптического качества;
- для кристаллов $(\text{Er}, \text{Yb}, \text{Y})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, $(\text{Er}, \text{Yb}, \text{Gd})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, $(\text{Er}, \text{Yb}, \text{La})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, $(\text{Eu}, \text{Tb}, \text{La})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, $(\text{Er}, \text{Yb}, \text{Gd})\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ и $(\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd})\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ определены спектрально-люминесцентные свойства;
- впервые получены монокристаллы $\text{TmMgB}_5\text{O}_{10}$, $\text{PrGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{TmGa}_3(\text{BO}_3)_4$, определены особенности их выращивания и структурные параметры.

В работе присутствует относительно небольшое количество опечаток и ошибок, не влияющих на впечатление от работы. Вместе с тем, к содержанию диссертационной работы есть ряд **замечаний и вопросов**:

1. Что в диссертационной работе подразумевается под термином “легирование”? Автор слишком широко применяет термин, пришедший из физики твердого тела, как и запись формул соединений, показывающих примесные элементы. Особенно, если учесть, что составы синтезируемых соединений меняются в пределах, где так называемая примесь становится преобладающим элементом, т.е. можно говорить о непрерывном твердом растворе. Не только более

- правильная, но и более информативная, была бы запись формул боратов, принятая в геохимической литературе (перечисление элементов через запятую или использования индексов "x" и "1-x"). Второй вариант записи периодически встречается в тексте диссертации, но в этом отношении наблюдается отсутствие единого стиля изложения.
2. На странице 13 сказано *"из-за слабо проявленного катионного изоморфизма"* (в контексте природных боратов), а на странице 20 для синтетических соединений указано: *"Широкий изоморфизм в катионных позициях"* (при этом подразумевается, что изоморфизм характерен не только для лантаноидов). Какие элементы, кроме редкоземельных, образуют изоморфные серии в синтетических боратах и какие факторы определяют отсутствие катионного изоморфизма в минералах?
 3. Какова продолжительность экспериментов (раздел 3.2.1.) при разном соотношении растворитель/борат и была ли она одинакова? Насколько параметр времени синтеза важен для контроля качества получаемых кристаллов?
 4. Какой выход кристаллов по массе к изначальной массе вещества в экспериментах по спонтанной кристаллизации и росту монокристаллов?
 5. На странице 51 указано: *"Однако, несмотря на то, что этот материал является изолятором, обнаружено наличие пиков в синем спектральном диапазоне"*. Хотелось бы получить комментарий к этой фразе, на предмет связи электрических свойств и характеристик спектра.

Сделанные замечания не затрагивают существа диссертационной работы. Представленная диссертация, 12 статей в рецензируемых журналах, подтверждают высокую научную квалификацию Митиной Дианы Дмитриевны.

Текст диссертации соответствует автореферату. Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, посвященное развитию экспериментальных основ синтеза кристаллов боратов, находящихся применение в различных технических приложениях.

Представленная работа соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, предъявляемым к работам на

соискание ученой 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.

Официальный оппонент:

Воронин Михаил Владимирович

Кандидат химических наук (специальность 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых)

Заместитель директора по научной работе, старший научный сотрудник, Лаборатория электрохимии, термодинамики и физики минералов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук

142432, Российская Федерация, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 4

voronin@iem.ac.ru, тел.: +7(49652)44417

Я, Воронин Михаил Владимирович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

 М.В. Воронин

«02» декабря 2024 г.

Подпись Воронина М.В. заверяю:

Зав. канцелярией ИЭМ РАН

 Е.Л. Тихомирова

«02» декабря 2024 г.