

Отзыв

на автореферат диссертации Волкова Сергея Николаевича «Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Работа Волкова Сергея Николаевича направлена на получение новых сведений о структурных, термических преобразованиях и кристаллических структурах боратов бария, висмута и боросиликатов стронция. Расширены сведения о фазовых отношениях в системе $BaO-Vi_2O_3-V_2O_3$. Обнаружен новый метастабильный борат $Ba_3Vi_2(BO_3)_4$, соединение относится к структурному семейству боратов $A_3RE_2(BO_3)_4$; основу структуры составляют изолированные борокислородные треугольники, катионные позиции Ва и Vi расщеплены. Также обнаружен новый борат $Ba_2Vi_3V_{25}O_{44}$, который относится к новому структурному типу, содержит новый слоистый борокислородный полианион (слоевые пакеты сложного строения). Выполнено первое уточнение несоответственно-модулированных структур в классе твердых растворов $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$, которые представляют практический интерес в связи с люминесцентными свойствами крайних членов этого ряда, допированных редкими землями боросиликатов.

Измерено термическое расширение пяти боратов и трех боросиликатов (твердых растворов). Резкая анизотропия теплового расширения этих фаз обусловлена кооперативным тепловым движением атомов В и О в группах BO_3 – максимальным перпендикулярно связям В–О, и слабым вдоль этих связей, что соответствует положению высокотемпературной кристаллохимии боратов и боросиликатов.

Помимо материаловедческого аспекта, работа имеет фундаментальную направленность, так как рассматривает такие кристаллохимические явления как полиморфизм, изоморфизм, соотношения «состав–структура–свойства» фаз и выявление причин аномалий их термического поведения.

Важным достоинством работы является широкий круг привлекаемых современных методик при интерпретации результатов. Защищаемые положения и выводы, сформулированные в работе, являются новыми и вносят существенный вклад в понимание причинно-следственной связи процессов формирования структуры кристаллов при изменении его состава.

Есть несколько вопросов к Сергею Николаевичу.

1. Автор отмечает, что твердофазным синтезом $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{BO}_3)_4$ получить не удалось, монокристаллы этого бората были получены спонтанной кристаллизацией стехиометрического расплава. По-видимому, обнаруженный борат метастабилен, так как в результате выдержки при 700°C в течение 2 дней он разложился в твердой фазе с образованием $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ и BaViBO_4 . Не исключено, что соединение $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{BO}_3)_4$ плавится в перитектической точке, тогда его нужно выращивать из раствор расплава.

2. BaViBO_4 был первый борат бария и висмута, проявляющий нелинейно-оптические свойства. Авторы J. Barbier и др. описывают BaViBO_4 как новый нецентросимметричный кристалл. Сергей Николаевич показывает центросимметричную структуру этого соединения и отсутствие генерации второй гармоники при его тестировании. Хотелось бы получить разъяснение: может, причина несогласования в наличии нескольких фаз, как это показано для кристалла ViB_3O_6 ?

Считаю, что диссертационная работа Волкова Сергея Николаевича представляет законченное научное исследование, выполненное на высоком современном уровне. Основные результаты работы были опубликованы в реферируемых журналах и неоднократно докладывались на конференциях. Диссертация удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, Волков Сергей Николаевич заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Ведущий научный сотрудник,
доктор технических наук
07.04.2016 г.

Л.И. Исаенко

Исаенко Людмила Ивановна,
доктор технических наук (05.27.01 – твердотельная электроника, микроэлектроника и наноэлектроника, 05.27.06 – технология полупроводников и материалов электронной техники)
ведущий научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, пр. акад. Коптюга, 3
+7(383) 306 63 88
e-mail: lisa@igm.nsc.ru

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
МАРКИНА Ж.О.

08.04.2016

