

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Волкова Сергея Николаевича на тему:

Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 (“Физическая химия”)

Диссертационная работа Волкова С.Н. посвящена получению и комплексному изучению фаз в системах $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и отчасти в системах $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{RE}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$) и $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Бораты и боросиликаты щелочноземельных металлов и висмута уже давно известны, описаны в многочисленных статьях, обзорах, книгах, некоторые из них даже нашли свою нишу в прикладных областях. Казалось бы, что еще нового можно о них узнать? При знакомстве с работой Волкова С.Н. оказалось, что есть еще много «белых» пятен в этих системах: не получен или не изучен ряд соединений, есть сомнения в составе уже описанного соединения и пр. С другой стороны, прогресс в инструментальных методах (методиках) и информационных технологиях (программы обработки и расчета), а также квалификация и профессионализм соискателя, владеющим не только химическими знаниями, но и программированием, теорией и практикой многомерного пространства, что прекрасно продемонстрировал Волков С.Н. в своей работе, открывает совсем другие возможности, позволяет получить новые знания и наметить перспективы.

Рукопись диссертации представлена традиционно: введение, обзор литературы (глава 1), описание экспериментальной части работы (глава 2), изложение основных результатов (главы 3–7), основные результаты в виде развернутых выводов, список цитируемой литературы (153 наименования); работа изложена на 136 страницах машинописного текста, включающего 58 рисунков и 22 таблицы.

Во введении довольно аргументировано диссертант объясняет необходимость изучения выбранных классов соединений, им представлена цель работы и сформулированы задачи, которые надо решить для ее достижения, перечислены объекты исследования, методы синтеза и характеристики, а также даны защищаемые положения.

В первой главе («КРИСТАЛЛОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{RE}_2\text{O}_3$ И $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. МОДУЛИРОВАННЫЕ ФАЗЫ (обзор литературы)») проведен короткий, но информативный обзор о фазовых равновесиях и кристаллохимии боратов и боросиликатов в системах $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, и $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{RE}_2\text{O}_3$, $\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}$ и $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и смежных с ними. Подробно описаны кристаллические структуры с выделением особенностей их строения и отмечены соединения, привлекательные для применения, благодаря своим свойствам. Особое внимание С.Н.Волков уделил тем системам, фазам и кристаллическим структурам как периодическим, так и аperiodическим, о которых речь пойдет дальше более подробно. Глава заканчивается формулировкой направления исследований, исходя из критического анализа литературных источников: малочисленность работ, посвященных исследованию тройных и более сложных боратов и боросиликатов щелочноземельных металлов и висмута, отсутствие или противоречивость сведений о некоторых кристаллических структурах и твердых растворах, полном отсутствии данных о термическом поведении фаз и высокотемпературной кристаллохимии боратов.

Вторая глава («МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ»). Автором диссертации представлены методические подходы, которые использовались для получения образцов по керамической методике (получено свыше 100 образцов), выращивания мелких кристаллов методом кристаллизации из расплава, и методы их исследования. Среди последних необходимо прежде всего отметить рентгендифракционный метод во всем его многообразии (качественный фазовый анализ, определение и уточнение параметров ячейки, рентгеноструктурный анализ монокристаллов и полнопрофильный метод поликристаллических образцов; порошковая терморентгенография), комплексный термический анализ, включающий в себя дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрию. Для обработки результатов использовались или известные пакеты программ, или созданные с участием В.Н.Волкова, причем им же проводилась и математическая обработка полученных результатов.

В третьей главе («НОВЫЕ БОРАТЫ В СИСТЕМЕ $BaO-Vi_2O_3-B_2O_3$ ») представлены результаты изучения новых боратов $Ba_3Vi_2(BO_3)_4$ и $Ba_2Vi_3B_{25}O_{44}$, которые были синтезированы или предоставлены автору для исследования, что позволило ему уточнить триангуляции системы, установить место $Ba_3Vi_2(BO_3)_4$ среди известных люминесцентных боратов $A_3RE_2(BO_3)_4$ (A –щелочноземельные металлы, RE –редкоземельные металлы) и выявить его структурную специфику из-за присутствия в составе кристаллохимически разных катионов Ba и Vi . Что же касается $Ba_2Vi_3B_{25}O_{44}$, то соискатель определил заново состав фазы, который ранее в литературе описывался иначе, и впервые расшифровал ее кристаллическую структуру, квалифицированный анализ который дал возможность отнести структуру данной фазы к новому структурному типу.

В четвертой главе («ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БОРАТА $BaViBO_4$ ») изложены результаты исследования термического поведения бората $BaViBO_4$ методами порошковой (образцы получены соискателем) и монокристалльной (переданный ему образец для исследования) рентгенографии в широком диапазоне температур, а также методами дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрической спектроскопии. Успехом применения терморентгенографии можно считать выявленный излом на температурной зависимости коэффициентов теплового расширения, который сопровождается аномалией диэлектрической проницаемости образца. Такое поведение зависимостей получило свое объяснение со структурной точки зрения, в частности, с выделением в структуре $BaViBO_4$ жестких фрагментов с использованием теста Хиршфельда и предположением о связи с фононной подсистемой с возможным фазовым переходом.

Пятая глава («ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ТИПА «ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК» В СЕМЕЙСТВЕ БОРАТОВ $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$ ») и шестая глава («НЕСОРАЗМЕРНО-МОДУЛИРОВАННАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ ») – результаты этих глав наиболее интересны с методологической точки зрения.

Термическое поведение $BaNaRE(BO_3)_2$ с $RE = Sc, Y$ (особые точки на кривых температурной зависимости параметров ячейки при нагревании), анализ символов отражений на дифрактограммах, полученных при разных температурах, кристаллохимический анализ полученных структурных характеристик (межатомных расстояний) – все эти данные позволили сделать диссертанту вывод о реализации фазового перехода «порядок-беспорядок» с уменьшением вдвое объема элементарной ячейки, ранее неизвестного для $BaNaRE(BO_3)_2$. Хотя фраза на стр. 84 «По сути, речь идет об изоморфных

замещениях Ва–Na, происходящих без изменения химического состава соединения, то есть об автоизоморфизме» «по сути» неправильная, так как смысл автоизоморфизма (по другому, внутреннего твердого раствора) совсем другой (см. Г.Б.Бокий. Введение в кристаллохимию, стр.182).

Структурное изучение твердых растворов $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ проводилось в разном приближении (3-х мерном, (3+1)-мерном, (3+2)-мерном, с сдвойникованными доменами разной симметрии) и в каждом случае соискатель критически анализировал исходные данные и полученные результаты с обсуждением возможных причин, вызывающих модуляцию. Несмотря на то, что были сделаны допущения и усреднения, окончательная ромбическая модель строения твердых растворов была принята с учетом монокристалльных данных и данных высокотемпературной порошковой рентгенографии и сопоставлением экспериментов друг с другом. Автор предложил свою интерпретацию экспериментальных результатов: модуляция структуры обязана разным ориентировкам и деформациям полиэдров BO_3 и SiO_4 в структуре.

В седьмой главе («ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ПРОЦЕССЫ ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК») даны результаты исследования термического расширения изученных боратов и боросиликатов $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$, $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$, $BaBiBO_4$, $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$ и боросиликатов $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ ($x = 0.28, 0.53, 0.78$) по данным терморентгенографии: приведены рассчитанные коэффициенты термического расширения, обсуждены причины появления особых точек на кривых теплового расширения и причины сжатия объектов при нагревании, а также роль процессов «порядок-беспорядок» в тепловом расширении.

Раздел «ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ» подводит итоги проведенного исследования фаз со структурами, в которых кристаллохимически различные атомы (Ba^{2+} и Na^{1+} , Ba^{2+} и Bi^{3+} , B^{3+} и Si^{4+}) занимают одинаковые правильные системы точек с разными, но близкими координатами атомов, что приводит к разупорядочению позиций или, наоборот, упорядочению в зависимости от температуры.

Соискателем впервые получены результаты, которые с полным правом можно отнести к *научным*: обнаружение, синтез и расшифровка кристаллической структуры $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$; получение в поликристаллическом виде, доказательство другого состава, отличного от описанного в работе [40], и определение структуры $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$, что позволило уточнить фазовую диаграмму с участием этого соединения и заявить о новом структурном типе; уточнение несоразмерно-модулированных структур твердых растворов $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$, $x=0.28, 0.53$ и 0.78 в 5D-пространстве с объяснением причины, вызывающих модуляцию (странно, что такой важный вывод отсутствует в данном разделе диссертации, но зато есть в основных результатах автореферата). С.Н.Волков представил строение соединений и твердых растворов, что в дальнейшем может оказаться полезным при обнаружении у этих веществ функциональных свойств для установлении связи «состав-строение-свойства» с последующим направленным получением объектов с необходимым сочетанием эксплуатационных характеристик. Так, недавно появилось сообщение (Hong Yu et al. 2016) о получении серии фосфоров $Sr_3B_2SiO_8:Ce^{3+}$ - голубого компонента для белых диодов (w-LED).

Безусловно, что и в данной работе присутствуют оригинальные, не имеющие аналогов, *научные и практические* результаты (без первых не может быть и вторых!), относящихся к высокотемпературной кристаллохимии, – визитной карточкой руководителя С.Н.Волкова проф. Р.С.Бубновой. Работу Волкова С.Н., ее *практическую и научную значимость* уже

оценили положительно многочисленные рецензенты, результатом чего явилось поддержка престижных проектов РФФИ и Федеральных целевых программ, в которых он выступал в роли как руководителя, так и исполнителя.

Хотелось бы отметить лаконизм и доказательность представленных результатов, хороший русский язык и научный. Кроме того, необходимо отметить грамотное использование терминологии и представление результатов структурного анализа, в том числе, межатомных расстояний совместно с расчетом суммы валентных усилий (правда, не для всех структур и с некоторыми некорректными величинами для атомов кислорода в табл. 3.6).

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию на химическом, физическом и геологическом факультетах Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Новочеркасском политехническом университете, Тюменском, Самарском и Новосибирском государственных университетах, Институте химии СО РАН, а также научно-исследовательским институтам, занимающихся получением, исследованием и применением функциональных материалов, и учебным заведениям в курсах лекций по материаловедению, в частности, в Московском Технологическом Университете, МИТХТ (кстати, в курсе лекций «Дифракционные методы исследования кристаллических материалов» в качестве примера приводится уточнение кристаллических структур твердых растворов боросиликатов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.28, 0.52, 0.78$ в (3+2)-мерном пространстве с ссылкой на автора полученных результатов).

Тем не менее, рукопись диссертации не лишена недостатков или имеется недосказанность:

1. В работе отсутствуют ссылки на многочисленные работы Т.Н. Светляковой и др. (2009-2013 гг) по получению и комплексному изучению фаз $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ ($RE = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Yb}$), а отсюда, нет и очень важного сопоставления известных литературных данных с представленными в диссертации и анализа кристаллической структуры фаз с разными RE .

2. Автор, судя по тексту диссертации, владеет как программированием, так и расчетными программами JANA 2006 и SHELXL-97 и их возможностями (расчет модулированных структур, тест Хиршфельда, относительно новым методом изменения знака заряда (плотности) (Charge Flipping)), однако им, например, не проведен расчет ангармонизма тепловых колебаний для высокотемпературных полиморфов $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ и пр (см. замечание 3).

3. В литературе (см., например [20, 48, 51]) фаза BaBiVO_4 описана как проявляющая нелинейно-оптические свойства, однако в диссертации автор определил симметрию этой фазы как центросимметричную, что совпадает с данными [50]. На мой взгляд фраза «Попытка уточнить структуру в нецентросимметричной группе $Pna2_1$ как в [20], показала, что отклонение такой модели от центросимметричной $Pnam$ [50] не превосходит экспериментальной погрешности» (стр. 68) некорректна (автор диссертации пользуется программой SHELXL-97, и он вполне мог, рассчитывая структуру в пр.гр. $Pna2_1$, получить параметры Флэка). Далее фраза «Косвенно правильность выбора центросимметричной группы подтверждается отрицательным тестом на вторую оптическую гармонику поликристаллического образца, полученного методом твердофазного синтеза» без описания этой методики неубедительна. Автор в своей работе не обсуждает выявленные противоречия в симметрии этих кристаллов и их причины, что очень важно с прикладной точки зрения.

4. В диссертационной работе отсутствуют важные детали обработки и расчета структурных характеристик и анализа кристаллической структуры. Хотелось бы знать:

- Как выглядят формы координационных полиэдров Ва и Na?

- Как можно описать полиэдры Vi в каждой структуре и чем вызвана реализация неактивной неподеленной пары электронов в одной из них, что очень важно для химии соединений с висмутом?

- Как учитывалось поглощение (для ряда фаз эти данные в диссертации приведены)?

- Из каких соображений выбраны (получены или уточнены) заселенности позиций и как учитывалась корреляция с атомными смещениями (для каких-то фаз эти данные все-таки есть)?

В заключении надо отметить, что диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 («Физическая химия») и удовлетворяет требованиям ВАК РФ п. 9 нового положения "О порядке присуждения ученых степеней", установленного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г, предъявляемым к кандидатским диссертациям: *в научно-квалификационной работе представлены результаты изучения процессов фазообразования, получения, термического поведения и структурной характеристики фаз $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$, $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$, $BaBiBO_4$, $BaNaRE(BO_3)_2$ ($RE = Sc, Y$), $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ ($x = 0.28, 0.52, 0.78$) и $BaNaRE(BO_3)_2$ ($RE = Sc, Y$) комплексом современных методов и методик и программ обработки результатов с объяснением причин наблюдаемых эффектов, имеющие важное значение в материаловедении функциональных объектов.*

Работа актуальна и перспективна, в полученных результатах, которые опубликованы в 6-ти статьях, 13-ти тезисах докладов и одном свидетельстве, есть новизна, практическая и научная значимость, и ее автор Волков С.Н. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - «Физическая химия».

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Профессор кафедры «Материаловедение и технология функциональных материалов и структур» Московского Технологического Университета (МИТХТ),
доктор химических наук

Г.М.Кузьмичева

Кузьмичева Галина Михайловна
доктор химических наук
Специальность: 02.00.04 – физическая химия
Профессор кафедры «Материаловедение и технология функциональных материалов и структур» Московского Технологического Университета (МИТХТ),
119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86
Тел.: +7(495)2460555 (доп. 434)
Электронный адрес: galina_kuzmicheva@list.ru

29.03.2016

