

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу С.Н. Волкова "Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа С.Н. Волкова посвящена синтезу, исследованию фазообразования, полиморфизма, термических деформаций и строения в широком диапазоне температур новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция. Задача, сформулированная в диссертации, относится к области исследований, лежащих на стыке физики твердого тела, физической химии и материаловедения. Её актуальность определяется тем, что в последние годы одной из фундаментальных проблем стала проблема создания функциональных материалов с комбинированными свойствами. В этом отношении сложные бораты являются перспективными, поскольку обладают спектром физико-химических свойств (нелинейных оптических, лазерных, магнитных). Известно, что семейство редкоземельных боратов $RM_3(BO_3)_4$ ($R = Y, La-Lu, Bi, In; M = Al, Sc, Fe, Ga, Cr$) относится к классу мультиферроиков из-за наличия в них спонтанной электрической поляризации, а также магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств.

Сложные бораты бария и боросиликаты стронция представляют собой многокомпонентную систему, поэтому существует возможность целенаправленного регулирования их свойств путем изоморфных замещений. Для интерпретации свойств и дальнейшего дизайна новых функциональных материалов крайне важны систематические структурные исследования в широком диапазоне температур, позволяющие изучать довольно тонкие эффекты и процессы, происходящие в твердых телах.

Цель работы четко сформулирована С.Н. Волковым во **Введении** к диссертации и заключалась в поиске, синтезе, исследовании кристаллической структуры и термического поведения новых боратов в системе $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$, а также структурно родственных им боратов и боросиликатов бария и стронция. Следует отметить, тройная система $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$ перспективна для поиска нелинейно-оптических соединений, так как именно в ней найден нелинейно-оптический борат β - BaB_2O_4 .

В **Обзоре литературы** содержатся сведения о состоянии исследований в области фазовых равновесий, кристаллохимии боратов и боросиликатов к началу предпринятой диссертационной работы. Основу кристаллической структуры борокислородных соединений составляют борокислородные полиэдры - треугольники BO_3 и тетраэдры BO_4 , поэтому серьезное внимание в литературном обзоре уделено описанию степени их количества, полимеризации и ориентировке в структуре. Так как диссертационная работа С.Н. Волкова представляет собой не только фундаментальный, но и практический интерес, в литературном обзоре достаточно подробно изложены основные результаты исследований в области кристаллохимии и фазовых равновесий систем $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$, $BaO-Na_2O-B_2O_3$ и $SrO-SiO_2-B_2O_3$. Проанализированы принципы высокотемпературной кристаллохимии боратов. Описаны общие закономерности их термического поведения. В частности, что объемное тепловое расширение слабо зависит от соотношения количества металла к количеству бора в каждой группе. Это соотношение определяет характер анизотропии теплового расширения.

В заключении обзора литературы обоснована необходимость выполнения настоящей диссертационной работы.

Обзор написан ясным литературным языком, хорошо иллюстрирован и представляет отдельный интерес для исследователей.

Вторая глава – методы синтеза и исследования. Сразу хочу отметить, что объём выполненной диссертантом работы производит очень хорошее впечатление. Во-первых, синтез образцов. Автором выполнен синтез боратов $BaBiBO_4$, $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$, $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$

по керамической методике, получены монокристаллы $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{VO}_3)_4$, пригодные для выполнения рентгеноструктурного эксперимента, методом кристаллизации из расплава. Для определения состава и строения образцов использовали рентгенофазовый анализ. Во-вторых, в работе серьезное внимание уделено изучению температурной зависимости структурных параметров, а также анизотропных коэффициентов термического расширения восьми соединений и твердых растворов методом терморентгенографии. Автор диссертационной работы активно участвовал в выполнении этих исследований - осуществлял эксперименты на дифрактометре STOE STADI P, принимал участие в создании программного комплекса RietToThensor, необходимого для обработки данных порошковой терморентгенографии. В ходе этой работы проводили комплексный термический анализ, включающий в себя дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрию. И в третьих, шесть образцов, пять из которых были синтезированы и выращены в виде монокристаллов соавторами, исследованы С.Н. Волковым методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Третья глава – новые бораты в системе $\text{BaO-Vi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$. В этой главе описаны новые бораты $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{V}_{25}\text{O}_{44}$, которые были синтезированы в системе $\text{BaO-Vi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ и изучены автором методом рентгеноструктурного анализа. Борат $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{VO}_3)_4$ был обнаружен С.Н. Волковым при попытке синтеза $\text{Ba}_3\text{ViV}_3\text{O}_9$ - после охлаждения расплава стехиометрии 6:1:3 выпали кристаллы неизвестной фазы, порошковая дифракционная картина которых оказалась сходной с порошковыми дифракционными картинками от семейства фаз $A_3\text{RE}_2(\text{VO}_3)_4$. После множества попыток синтеза однофазной пробы, образец, рентгенограмма которого не содержала посторонних рефлексов, кроме рефлексов $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{VO}_3)_4$ удалось получить только быстрой кристаллизацией стехиометрического расплава выливанием на холодную металлическую поверхность. В результате исследования термической устойчивости бората $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{VO}_3)_4$ автором сделан вывод о том, что данное соединение является метастабильным, так как может быть получено только охлаждением расплава и подвергается твердофазному разложению при 700°C . Основой кристаллической структуры $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{VO}_3)_4$ являются изолированные борокислородные треугольники, ориентированные преимущественно параллельно (001). В структуре катионы Ba^{+2} и Vi^{+3} разупорядочены по двум системам позиций, которые расщеплены на Ва- и Ви-подпозиции. Основу структуры нового двойного бората $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{V}_{25}\text{O}_{44}$, стабильного при комнатной температуре, составляют параллельные (001) борокислородные слоевые пакеты сложного строения толщиной $\sim 13\text{\AA}$; внутри слоя расположены атомы бария, между слоевыми пакетами - атомы висмута. Таким образом, установлено, что структура $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{V}_{25}\text{O}_{44}$, относится к новому структурному типу и содержит новый слоистый полианион.

В **четвертой главе** изложены результаты исследования термического поведения бората BaViVO_4 методами порошковой и монокристалльной рентгенографии в широком диапазоне температур, а также методами дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрической спектроскопии. Установлена связь между аномалией термического расширения бората BaViVO_4 и выделенными в структуре, на основе анализа среднеквадратичных амплитуд смещений атомов в направлении связи, жестких групп ViO_3 и VO_3 . Жесткость цепочек из связанных по вершинам групп ViO_3 и VO_3 обеспечивает невысокое стабильное тепловое расширение в направлении оси c .

Пятая глава - термическое расширение и полиморфное превращение типа "порядок-беспорядок" в семействе боратов $\text{BaNaRE}(\text{VO}_3)_2$, $\text{RE}=\text{Sc}, \text{Y}$. В этой главе представлены результаты исследований термического поведения боратов $\text{BaNaRE}(\text{VO}_3)_2$, $\text{RE}=\text{Sc}, \text{Y}$ методами порошковой терморентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Установлено, что температурная зависимость параметров двух соединений, как и внешний вид термических изменений дифракционной картины имеет общие черты. Сначала резко возрастает параметр c и медленнее a , а в области исчезновения рефлексов hkl с нечетным l , характер температурной зависимости

резко меняется - структура практически не расширяется вдоль *c*. Серьезное внимание в работе уделено анализу причин наблюдаемых аномалий, описанию основ структуры этих соединений. Интересен вывод автора, что в структуре $(\text{BaNa})_2\text{RE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE}=\text{Sc}$, Y с повышением температуры колебания атомов Ba и Na усиливаются настолько, что возможны их взаимные перескоки, которые приводят к разупорядочению атомов Ba и Na. С дальнейшим ростом температуры твердые растворы становятся неустойчивыми.

В **шестой главе** изложены результаты определения несоразмерно-модулированных структур твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, где $x=0.28, 0.53, 0.78$. Автором освоена сложнейшая методика по расшифровке и уточнению строения монокристаллов, обладающих несоразмерно-модулированной структурой и проведена большая работа по сбору и анализу экспериментального материала. В результате кристаллы состава $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, где $x=0.53, 0.78$ уточнены как модулированные, периодичные в (3+2)-мерном пространстве, а структура твердого раствора $x=0.28$ уточнена в трехмерном пространстве. Установлено, что структура образована связанными по вершинам разупорядоченными треугольниками BO_3 и тетраэдрами SiO_4 . Модуляция структуры проявлена в том, что боросиликатные полиэдры имеют разные ориентировки. Следует, однако, отметить, что полученная в работе модель модулированной структуры достаточно груба. Связано это с серьезными проблемами, с которыми столкнулся диссертант при измерении сателлитов (слабая интенсивность, диффузность, частичное перекрытие).

В **седьмой главе** приведены результаты исследования термического расширения пяти боратов и трех боросиликатов (твердых растворов) по данным терморентгенографии. Особое внимание в работе уделено анализу причин сжатия вещества при нагревании и изучению влияния процессов "порядок-беспорядок" на тепловое расширение. Автором сделан вывод, что температурное воздействие на образец нивелирует сильные различия между атомами. В частности, в полученных закалкой от высоких температур высокотемпературных фазах боратов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и $(\text{BaNa})_2\text{RE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE}=\text{Sc}$, Y реализуется вхождение в сходные между собой позиции структуры существенно различных атомов Ba/Bi или Ba/Na.

Следует отметить, что текст диссертации написан грамотно с минимальным количеством опечаток. Приятно отметить, что все содержание диссертационной работы С.Н. Волкова свидетельствует о том, как органично и гармонично вписались структурные исследования в комплекс проблем, решаемых при создании функциональных материалов.

Конечно, как всякая работа, диссертация С.Н. Волкова не лишена отдельных недостатков.

В первую очередь, хочется сказать, что в работе не уделено должного внимания анализу, выявленных автором методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа, расщепленных позиций атомов в структурах боратов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$. В работе отсутствуют карты разностных синтезов электронной плотности, построенных в окрестностях расщепленных позиций атомов. Фраза "В целом, полученные значения согласуются с наблюдаемой электронной плотностью в позициях." (стр. 96) является не информативной и не убедительной. В таблицах 3.1 и 3.5 отсутствуют значения остаточной электронной плотности, полученные автором на заключительном этапе уточнения структурной модели. Смущают значения U_{eq} (табл.3.2), в частности, для атома Bi_2 $U_{\text{eq}}=0.049(1)\text{\AA}$, а для атома Ba_3 $U_{\text{eq}}=0.019(2)\text{\AA}$.

В качестве незначительных замечаний можно отметить следующие:

Стр. 84, в разделе 5.3.1. "Процессы порядок-беспорядок" нет ссылки на структурную работу, которую использует автор для описания основ структуры $(\text{BaNa})_2\text{RE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE}=\text{Sc}$, Y .

Стр. 121, в выводах диссертационной работы отсутствует один из выводов, присутствующий в автореферате "Выполнено первое уточнение несоразмерно-модулированных структур в классе боросиликатов. Структура твердых растворов

$\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x=0.28, 0.53$ и 0.78 описана в 5D-пространстве: модуляция связана с деформацией боросиликатных групп."

Стр. 19, 26, 53, ошибки в ссылках на рисунки и на номер главы.

Все сделанные замечания не затрагивают существа диссертационной работы С.Н. Волкова, которая представляет собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Результаты работы являются новыми, оригинальными, не имеют аналогов и своевременно опубликованы в рецензируемых журналах. Анализ диссертации и опубликованных работ С.Н. Волкова свидетельствует о высокой актуальности темы исследования, обоснованности научных положений и выводов.

Тема и содержание диссертации полностью соответствуют коду специальности 02.00.04 – физическая химия. По актуальности и новизне полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация С.Н. Волкова соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п.9 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842», а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Сорокина Наталия Ивановна

Доктор химических наук

Специальность: 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Ведущий научный сотрудник ФГБУН Института кристаллографии

им. А.В. Шубникова Российской академии наук,

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д.59

Тел.: 8 (499) 135-63-11

Факс: 8 (499) 135-10-11

Электронный адрес: nsor@ns.crys.ras.ru

Подпись Н.И.Сорокиной удостоверяю

Ученый секретарь

ИК РАН*,

канд. физ.-мат. наук



О.А.Алексеева

29 марта 2016г.