

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена Трудового
Красного Знамени Института химии силикатов им.
И. В. Гребенщикова Российской академии наук

д.т.н.



И. Ю. Кручинина

2020 г.

Заключение

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового
Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской
академии наук (ИХС РАН)

Диссертация «Бораты Fe(II,III), Lu и Ва: синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства» выполнена в лаборатории структурной химии оксидов (ЛСХО) ИХС РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Бирюков Ярослав Павлович работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (с 2018 г. – в подчинении Министерства науки и высшего образования Российской Федерации) в должности младшего научного сотрудника (2015–2020), научного сотрудника (с 2020 г. по настоящее время).

В 2015 г. окончил с отличием Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», освоив основную образовательную программу высшего образования «Геология» с присвоением квалификации (степени) «Магистр» (диплом ОМА № 02387, рег. № 0521006 от 20.06.2015) по профилю (специализация) «Кристаллография, кристаллохимия, молекулярная геохимия и биогеохимия».

С 21.09.2016 по настоящее время является аспирантом очной формы обучения по специальности 02.00.04 – физическая химия (приказ № 113-к от 21.09.2016).

Справка об обучении (периоде обучения) и сдаче кандидатских экзаменов № 97-11 от 10.07.2020 г. выдана Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Ордена Трудового Красного Знамени Институтом химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук планируется к защите в совете Д 002.107.01, созданном при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, Бубнова Римма Сергеевна. Работает главным научным сотрудником Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертационная работа Бирюкова Ярослава Павловича на тему «Бораты Fe(II,III), Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства» выполнена в соответствии с основными направлениями фундаментальных научных исследований Российской академии наук в рамках планов научных исследований ИХС РАН 2016–2018 г. («Разработка принципов доминирования анизотропии термических вибраций атомов в формировании кристаллической структуры, термических и оптических свойств», уникальный номер темы: № 0097-2018-0002, № гос. регистрации: АААА-А16-116020210282-3), 2019–н/в («Кристаллохимические критерии создания новых оптических (нелинейно-оптических, лазерных, люминесцентных материалов на основе боратов и боросиликатов», уникальный номер темы: № 0097-2019-0013, № гос. регистрации: АААА-А19-119022290089-5), а также поддержана проектами РФФИ (18-33-00644-мол_а (рук.), 18-29-12106-мк, 18-03-00679-а, 15-03-05845-а).

Актуальность

Актуальность работы обусловлена необходимостью выполнения поиска, получения и исследования свойств как новых, так и некоторых известных Fe(II,III)-, Lu- и Ba-содержащих боратов, обладающих, преимущественно, магнитными и оптическими свойствами, а также исследования их поведения в широком интервале температур.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации

Бирюковым Ярославом Павловичем лично выполнен поиск и синтез всех исследуемых в рамках работы моно- и поликристаллических образцов, их рентгенофазовый анализ;

поставлены задачи для 12 терморентгенографических экспериментов, все данные которых обработаны. При непосредственном участии автора выполнена интерпретация данных термического анализа, мёсбауэровской, рамановской и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, уточнения структур по данным рентгеноструктурного анализа и методом Ритвельда, а также обобщены и сопоставлены между собой данные всех задействованных в работе методов.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов обусловлена: (1) выполнением экспериментов квалифицированными специалистами с использованием приборной базы ИХС РАН, РЦ СПбГУ «РДМИ», «Геомодель» и «ОЛМИВ», Института физики К(П)ФУ; (2) изучением термического поведения исследуемых объектов *in situ* методами терморентгенография, термического анализа и спектроскопии, а также хорошей корреляцией их данных между собой; (3) расшифровкой и уточнением кристаллических структур; (4) обсуждением результатов с ведущими специалистами в соответствующих областях; (5) воспроизводимостью результатов.

Научная новизна результатов исследования

В работе обнаружены и получены два новых бората ($\text{Lu}_5\text{Va}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ нового структурного типа и $\text{Lu}_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$), один ряд новых твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.25, 0.375$), люминесцентные свойства которого исследованы, уточнены четыре кристаллические структуры ($\text{Lu}_5\text{Va}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$, $\text{Lu}_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$, вонсенит $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{VO}_3)\text{O}$, незакаливаемый полиморф ВТ- LuVO_3), исследованы магнитные микроструктура и свойства трех боратов (Fe_3VO_6 , вонсенит $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{VO}_3)\text{O}_2$ и халсит $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{VO}_3)\text{O}_2$), термическое поведение всех исследованных в настоящей работе десяти боратов, определены коэффициенты их термического расширения, включая главные значения тензора. А именно:

Исследовано влияние протекания магнитных фазовых переходов, происходящих с ростом температуры в FeVO_3 и Fe_3VO_6 , на их термическое поведение, впервые для этих боратов выявлено скачкообразное изменение коэффициентов термического расширения.

Исследовано термическое поведение вонсенита $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{VO}_3)\text{O}_2$ и халсита

$(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{VO}_3)\text{O}_2$, установлено как влияние протекающего с ростом температуры окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} , так и вклада оксоцентрированных полиэдров $[\text{OM}_4]^{n+}$ и $[\text{OM}_5]^{n+}$ на их термическое расширение. В халсите впервые обнаружено

частичное магнитное упорядочение с $T_c \approx 110$ °С, обуславливающее резкое изменение коэффициентов термического расширения.

Изучено термическое расширение всех трёх полиморфов LuVO_3 . Впервые уточнена структура незакаливаемого полиморфа ВТ- LuVO_3 (методом Ритвельда при 1100 °С). Предложена предполагаемая последовательность фазовых переходов I рода в LuVO_3 : $\pi \leftrightarrow \text{BT} \leftrightarrow \beta$.

В системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ были обнаружены и синтезированы два новых бората, моноклинный нового структурного типа $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ и кубический $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$, определена их структура, исследованы термические свойства. Исследованы люминесцентные свойства ряда твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0-0.375$, 10 точек).

Научная и практическая значимость

Развиваемый в рамках работы оригинальный подход, заключающийся в привлечении *in situ* методов терморентгенографии, термического анализа и мёссбауэровской спектроскопии, показал высокую степень сходимости данных этих методов между собой в исследовании влияния протекания магнитных фазовых переходов и окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ на термическое поведение боратов железа. Данный подход может быть рекомендован для изучения и других подобных по составу и свойствам соединений. В оксоборате железа халсите обнаружено частичное магнитное упорядочение, что позволяет предположить о перспективности халситоподобных соединений как магнитных материалов. В серии твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0-0.375$, 10 точек) при накачке 312 нм с увеличением концентрации ионов европия координата цветности CIE смещается из синей области в сторону красной, лучший квантовый выход 17% демонстрирует образец с $x = 0.18$. Монокристалльные данные $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ и вонсенита (при 25 и 125 °С) депонированы в базу структурных данных Кембриджского кристаллографического центра (CCDC) (№ 1917796, 2004063 и 2009803). Рассчитанные коэффициенты термического расширения 10 боратов, включая главные значения тензора, включены в базу данных TENSORBASE.

Ценность научных работ соискателя, Бирюкова Я.П., заключается в том, что результаты работы значительно восполняют «пробел» в исследовании терموкристаллохимии боратов системы $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$. В системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ обнаружено два новых бората, на основе одного из которых были получены новые люминофоры, а другой, нового структурного типа, может являться перспективным люминофором-представителем нового семейства боратов $\text{REE}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ (где *REE* – редкоземельный элемент), что представляет значительный как фундаментальный, так и практический интерес. Исследовано термическое поведение 10 боратов, в т. ч. рассчитаны коэффициенты термического расширения, включая

главные значения тензора, что также является важной характеристикой для функциональных материалов на их основе.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация Бирюкова Ярослава Павловича соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (п. 1 – Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ, п. 2 – Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов, п. 5 – Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основное содержание диссертационной работы представлено в 33 публикациях, включая 9 статей в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК и систем цитирования Web Of Science, Scopus, и тезисах 24 докладов.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. **Biryukov, Y. P.** Investigation of thermal behavior of mixed-valence iron borates vonsenite and hulsite containing $[OM_4]^{n+}$ and $[OM_5]^{n+}$ oxocentred polyhedra by in situ high-temperature Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis / **Y. P. Biryukov**, A. L. Zinnatullin, R. S. Bubnova, F. G. Vagizov, A. P. Shablinskii, S. K. Filatov, V. V. Shilovskikh, I. V. Pekov // Acta Cryst. – 2020. – B76. – P. 543–553

2. **Biryukov, Y. P.** Thermal behavior of polymorphic modifications of LuBO_3 / **Y. P. Biryukov**, R. S. Bubnova, M. G. Krzhizhanovskaya, S. K. Filatov, A. V. Povolotskiy, V. L. Ugolkov // Solid State Sciences. – 2020. – V. 99. – P. 106061.

3. **Biryukov, Y. P.** Synthesis, crystal structures and thermal expansion of novel lutetium-barium borates / **Y. P. Biryukov**, R. S. Bubnova, S. K. Filatov // Acta Cryst. – 2019. – A75. – e267.

4. Filatov, S. K. The novel borate $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ with a new structure type: synthesis, disordered crystal structure and negative linear thermal expansion / S. K. Filatov, **Y. P. Biryukov**, R. S. Bubnova, A. P. Shablinskii // Acta Cryst. – 2019. – B75. – P. 697–703.

5. **Biryukov, Y. P.** Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ / **Y. P. Biryukov**, R. S. Bubnova, M. G. Krzhizhanovskaya, S. K. Filatov // *Mat. Chem. Phys.* – 2019. – V. 229. P. 355–361.

6. **Бирюков, Я. П.** Термическое поведение антиферромагнетиков FeVO_3 и Fe_3VO_6 при отрицательных температурах / **Я. П. Бирюков**, Р. С. Бубнова, Н. В. Дмитриева, С. К. Филатов // *Физика и химия стекла.* – 2019. – Т. 45. – С. 184–188.

7. **Biryukov, Y. P.** Thermal expansion anisotropy of $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ borate composed of isolated rigid B_3O_6 groups / **Y. P. Biryukov**, R. S. Bubnova, S. K. Filatov, V. L. Ugolkov // *Mat. Chem. Phys.* – 2018. – V. 219 – P. 233–241.

8. **Бирюков, Я. П.** Термическое расширение антиферромагнетиков FeVO_3 и Fe_3VO_6 вблизи температуры Нееля / **Я. П. Бирюков**, С. К. Филатов, Ф. Г. Вагизов, А. Л. Зинатуллин, Р. С. Бубнова // *Журнал структурной химии.* – 2018. – Т. 59. – 2041–2048.

9. **Бирюков, Я. П.** Синтез и термическое поведение оксобората $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$ / **Я. П. Бирюков**, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов, А. Г. Гончаров // *Физика и химия стекла.* – 2016. – Т. 42. – С. 284–290.

Диссертация Бирюкова Ярослава Павловича на тему «Бораты $\text{Fe}(\text{II},\text{III})$, Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства» представляет собой самостоятельно выполненную автором научно-квалификационную работу, результаты которой обеспечивают решение важных фундаментальных и прикладных задач, вносят вклад в развитие физической химии оксидных систем. Она полностью соответствует критериям положения "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

По результатам рассмотрения диссертации «Бораты $\text{Fe}(\text{II},\text{III})$, Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства» принято следующее заключение:

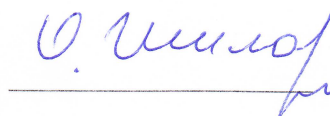
Диссертация «Бораты $\text{Fe}(\text{II},\text{III})$, Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства» Бирюкова Ярослава Павловича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заключение принято на совместном заседании научно-методических советов «Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов. Гибридные органо-неорганические системы» и «Разработка новых принципов и методов синтеза материалов и химических продуктов (в том числе наноматериалов). Химическая

энергетика и экология» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук.


На совместном заседании научно-методических советов ИХС РАН № 5 от «2» июля 2020 г. присутствовало 29 человек, в том числе членов-корреспондентов РАН – 1 чел., докторов наук – 5 чел., кандидатов наук – 14 чел. Результаты открытого голосования: «за» – 29 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет.

Председатель совместного
заседания научно-
методических советов ИХС
РАН



Шилова О.А., д.х.н., г.н.с., зам.
директора ИХС РАН по
научной работе

Секретарь заседания



Арсентьев М.Ю., к.х.н., ст.н.с.