

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, д.х.н.

«23» ноября 2020



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Бирюкова Ярослава Павловича**

«**Бораты Fe(II,III), Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Бораты – весьма привлекательная по своим архитектурно-кристаллохимическим возможностям и практическому применению группа сложных оксидов, которые могут проявлять нелинейно-оптические, магнитные, ферроидные, люминесцентные, лазерные и иные свойства. Железосодержащие бораты и двойные бораты РЗЭ различного состава привлекают внимание прежде всего своими магнитными и люминесцентными свойствами соответственно. Получение новых фундаментальных данных об этих соединениях является важной научной задачей, что обуславливает **актуальность темы** диссертационной работы Я.П. Бирюкова, посвященной изучению особенностей синтеза, строения, термических превращений, магнитных, резонансных и люминесцентных свойств ряда новых и известных боратов из систем $FeO-Fe_2O_3-B_2O_3$ и $BaO-Lu_2O_3-B_2O_3$.

Структура и содержание диссертации традиционны и состоят из введения, обзора литературы (гл. 1), описания экспериментальной части (гл. 2), изложения основных результатов работы (гл. 3, 4), их обобщенной аннотации, перечня сокращений, списка цитируемой литературы (136 ссылок) и приложения со списком публикаций автора. Общий объем работы – 158 страниц текста с 82 рисунками и 51 таблицей. Глава 1 и каждый из блоков основных глав 3 и 4 завершается заключением, в котором подводятся промежуточные итоги анализа литературы или проведенного исследования.

Во **введении** автором обоснована тема и задачи исследования, сформулированы новизна, практическая значимость и достоверность результатов и другие необходимые показатели диссертации. В относительно компактном **литературном обзоре** изложены общие принципы высокотемпературной структурной химии боратов и кристаллохимии неорганических соединений с анионоцентрированными полиэдрами, а также приведены сведения о фазообразовании, синтезе, строении и свойствах фаз в системах $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. В заключении к литературному обзору автор обосновывает и формулирует задачи диссертационной работы. **Во второй главе** диссертации изложены методики синтеза и исследования образцов. Искомые соединения синтезированы с помощью твердофазных реакций и кристаллизации из расплава, полученные образцы и минералы исследованы с помощью монокристалльной и порошковой рентгенографии при комнатной, низкой и повышенных температурах, а также методами термического анализа (ТГ и ДСК), мёссбауэровской, КР (в том числе при высокой температуре) и люминесцентной спектроскопии, ЭДС, структуры уточнены по монокристалльным данным или методом Ритвельда. **Третья и четвертая главы** состоят из нескольких блоков, в которых приведены результаты синтеза, исследований структуры, термических, магнитных и резонансных свойств ряда железосодержащих боратов в широком интервале температур, а также данные по синтезу и исследованию строения, термических и оптических свойств ряда фаз в системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. Определены структуры вонсенита (при 25 и 125 °C), VT-LuVO_3 (при 1100 °C), $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ и $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$, для всех фаз автором проведены терморентгенографические исследования. Температурные зависимости параметров и объемов элементарных ячеек аппроксимированы квадратными полиномами, по ним вычислены главные значения тензоров термического расширения. Фигуры тензоров теплового расширения хорошо коррелируют с анизотропией и ориентацией сильных и слабых связей, симметрией и мотивами соответствующих структур. Показано, что температурные зависимости параметров элементарных ячеек FeVO_3 , Fe_3VO_6 имеют точки перегиба вблизи температур Нееля этих соединений. По данным рентгенографии, ЭДС, термического анализа и спектров Мёссбауэра вонсенита и халсита с близкими составами $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Al})(\text{VO}_3)_2\text{O}_2$ определено распределение Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} и других катионов по кристаллографическим позициям, прослежена температурная эволюция структур и процессы окисления и термического разложения. Кроме того, найдены и охарактеризованы два новых бората $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ (новый структурный тип) и $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$, изучено термическое поведение и строение трех полиморфных модификаций LuVO_3 , получены новые люминофоры $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$). Приведенные в последних двух главах результаты уточняют данные о фазообразовании, синтезе, строении, фазовых переходах, термическом

расширении, магнитных и люминесцентных свойствах изученных соединений систем $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Научная новизна диссертационной работы определяется тем, что выявлены два новых двойных бората лютетия и бария, с помощью комплекса *in situ* методов впервые получены данные о тензорах термического расширения, фазовых переходах, термическом разложении, особенностях строения и магнитных свойствах 10 боратов из систем $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, определены структуры четырех из них, из которых одна представляет новый структурный тип. Впервые выявлены корреляции между температурным поведением параметров решетки и антиферромагнитными фазовыми переходами у FeBO_3 и Fe_3BO_6 , а также обнаружено частичное магнитное упорядочение в халсите вблизи 110 °С. Получены новые данные о структуре его незакаляемого полиморфа с тетраэдрической координацией бора, которая может быть промежуточной в цепочке фазовых переходов $\pi \leftrightarrow \text{BT} \leftrightarrow \beta$.

Практическая значимость. Новые соединения $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, а также другие фазы системы $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и твердые растворы $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ представляют интерес в качестве люминофоров или сцинтилляторов, данные о магнитном упорядочении в халсите позволяют предполагать использование этого и подобных соединений как магнитных материалов. Полученные в работе данные по термическому расширению и фазовым переходам изученных боратов полезны в случае их использования как функциональных материалов в условиях повышенных рабочих температур. Коэффициенты термического расширения включены в базу TENSORBASE, а результаты структурных исследований $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и вонсенита депонированы в международную базу структурных данных CCDC. Очевидно, что материалы диссертации могут также использоваться в учебных курсах по рентгенографии, неорганической химии, кристаллохимии и материаловедению.

Достоверность результатов работы определяется квалифицированным использованием современного оборудования, надежных экспериментальных методов *in situ* и программных средств, воспроизводимостью и согласованностью данных разных методов, апробированием полученных результатов на научных конференциях и в публикациях.

Диссертационная работа имеет междисциплинарный характер и выполнена на хорошем экспериментальном уровне и содержит представительный материал по синтезу, исследованию строения, термического расширения и других свойств ряда кристаллических боратов из систем $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, что позволяет расширить и уточнить фундаментальные знания об этих фазах и наметить возможности их практического использования. Из полученных результатов следует особо отметить комплексные исследования термической эволюции вонсенита, халсита и ортобората лютетия, проведенные с привлечением высокотемпературной

мессбауэровской и рамановской спектроскопии. Интересны также попытки интерпретации термического расширения изученных фаз с кристаллохимических позиций, что может послужить исходной основой для выявления связей «синтез-состав-структура-свойства» среди боратов и управления их функциональными свойствами.

Однако, при всех достоинствах работы нельзя не отметить и ряд ее недостатков.

1. Несколько слов о подаче материала диссертации. Ее вводная часть выглядит недостаточно структурированной и четкой, местами излишне многословной (это особенно относится к практической значимости). Защищаемые положения сформулированы как выводы, первое и четвертое положения скорее относятся к научной новизне. Изложение методов синтеза и исследования (с. 6) близко по содержанию к части введения с перечислением организаций, где выполнялась работа (с. 11). Постановка задач в заключении к литобзору фактически отражает результаты уже выполненных исследований (вплоть до указания формул новых соединений). Структурные таблицы с координатами атомов и межатомными расстояниями можно было бы вынести в приложение. Лучше было бы дать формулы боратов не в валовом виде, а с выделением боратных анионов. Привычные выводы заменены весьма пространным и не четким по форме изложением основных результатов работы. Нарушен алфавитный порядок ссылок в списке литературы, второе приложение к диссертации отсутствует.
2. В литературном обзоре описание структур отдельных фаз выглядит монотонным, эту часть автор мог бы подать в виде таблиц с кристаллографическими и термическими данными, сосредоточившись на обсуждении кристаллохимии, изменчивости боратных анионов, детальном анализе нерешенных вопросов, таких как запутанный характер полиморфизма LuVO_3 . К сожалению, один из последних обзоров по полиморфизму и морфотропии ортоборатов РЗЭ (П.П. Федоров, Ж. структ. химии, 2019, Т. 60, № 5, 713) не попал в поле зрения автора. В литобзоре было бы полезным более подробное изложение методов синтеза боратов из выбранных систем. Не даны формулы минералов варвикита (с. 23), людвигита и пинаколита (с. 24), не указаны особенности строения псевдофатерита и псевдоволластонита (с. 28). Заметим, что, строго говоря, $\pi\text{-LuVO}_3$ не изоструктурен псевдоволластониту.
3. Обращает на себя внимание неоднородность ряда исследованных образцов, что могло повлиять, например, на изучение термического разложения и ряда других свойств. Автору нужно было более тщательно подобрать условия синтеза, использовать иные методы получения порошков боратов или проводить исследования на кристаллах.
4. При прочтении диссертации и автореферата возник ряд вопросов, касающихся изучения железосодержащих боратов. Почему не приведены данные ТГА и ДСК для FeVO_3 и Fe_3VO_6 ? Почему в вонсените и халсите катион Mn^{2+} помещен в позицию с Fe^{3+} , а не в

позицию с Fe^{2+} ? Почему не изучено термическое поведение вонсенита и халсита в инертной атмосфере? Нельзя ли рассматривать вонсенит и халсит как полиморфные разновидности (у них близкие составы)?

5. Все-таки остаются сомнения по вопросу о строении ВТ- LuVO_3 ввиду затрудненности фазовых превращений ортобората лютеция. Во-первых, автор указывает, что $\pi\text{-LuVO}_3$ можно получить при 800 и 1450 °С, а исследование структуры ВТ- LuVO_3 проведено при 1100 °С. Во-вторых, сопоставление найденной структуры ВТ- LuVO_3 со структурами $\pi\text{-LuVO}_3$ (Zhang *et al.*, 2015), $\pi\text{-ErVO}_3$ (Pitscheider *et al.*, 2011) и НТ- $(\text{Y}_{0.92}\text{Er}_{0.08})\text{VO}_3$ (J. Lin *et al.*, Chem. Mater., 2004, V. 16, P. 2418) показывает, что они изоструктурны и все содержат циклические группы $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$. В то же время угол моноклинности у ВТ- LuVO_3 заметно отличается от углов β для других упомянутых структур и близок к углу моноклинности ВТ- $(\text{Y}_{0.92}\text{Er}_{0.08})\text{VO}_3$ (Lin *et al.*, 2004) с ионами $[\text{BO}_3]^{3-}$. Это наводит на мысль, что автором зафиксирована переходная форма $\pi\text{-LuVO}_3$, где еще не произошла дезинтеграция групп $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ с понижением координации бора до треугольной. По данным (Y. Wu *et al.*, Mater. Res. Bull., 2012, V. 47, P. 106), высокотемпературные КР-спектры показывают фазовый переход в LuVO_3 в интервале 1000–1200 °С как раз с образованием групп $[\text{BO}_3]^{3-}$. Такое превращение должно быть весьма заторможенным, и поэтому найденная в диссертации структура ВТ- LuVO_3 еще требует дополнительных доказательств, как и утверждение о том, что фазовый переход $\pi \leftrightarrow \text{ВТ}$ в LuVO_3 является изосимметричным (с. 96). К сожалению, данные выше соображения в работе не учтены и не обсуждены, а указанные работы (J. Lin *et al.*, 2004) и (Y. Wu *et al.*, 2012) в списке литературы отсутствуют.

6. Из других, более мелких замечаний, отметим следующее:

1) Нельзя согласиться, что продуктом термического разложения FeVO_3 является Fe_2O_3 (с. 19, 48), так как, согласно рис. 1б, последний выделяется при разложении Fe_3VO_6 .

2) В работе (Levin *et al.*, 1961) отсутствует фазовая диаграмма системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, на рис. 10 вместо LuVO_3 ошибочно указан Lu_2O_3 , а т. пл. LuVO_3 по данным (Levin *et al.*, 1961) равна 1650 °С (с. 28).

3) В тексте присутствует ряд неудачных или непонятных фраз: «структуры обойного типа» (с. 4); «картезианская система кристаллофизических координат» (с. 40); «производные второго порядка» (с. 51); «поликатионы» (с. 133).

Однако указанные замечания, относящиеся главным образом к подаче и интерпретации материала диссертации, не снижают ее значимости и общего положительного впечатления от работы. Основные результаты соответствуют защищаемым положениям, автореферат и

публикации полностью отражают главное содержание диссертации. По ее теме опубликовано 33 работы, среди которых 9 статей в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК, систем Web of Science и Scopus, результаты работы многократно докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня. Результаты работы, несомненно, вносят заметный вклад в развитие физической химии и термодинамики боратов.

Результаты представленной работы могут быть использованы в научных исследованиях, проводимых в ИОНХ РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» (г. Москва), ИГМ СО РАН, ИНХ СО РАН и ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск), ИХТТ УрО РАН (г. Екатеринбург), на химфаках и геофаках госуниверситетов Москвы, Санкт-Петербурга, Нижнего Новгорода, Новосибирска, Екатеринбурга, в других научных, отраслевых и учебных учреждениях, деятельность которых связана с развитием физической химии и кристаллохимии боратов и других сложных оксидов с магнитными и люминесцентными свойствами.

В заключение отметим, что рецензируемая диссертационная работа представляет собой **завершенное исследование** ряда кристаллических боратов из систем $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, соответствует паспорту специальности **02.00.04 – физическая химия** (пункты 1, 2 и 5) и отвечает требованиям пп. 9-14 (раздел II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, в редакции от 01.10.2018 и с изменениями от 26.05.2020), а ее автор, Ярослав Павлович Бирюков, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на научном семинаре Отдела структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук **23 ноября 2020 г., протокол № 25.**

Отзыв ведущей организации о диссертации Я. П. Бирюкова составили:

Ведущий научный сотрудник
лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор химических наук, профессор



С. Ф. Солодовников

Главный научный сотрудник,
зав. лабораторией кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор физико-математических наук



С. А. Громилов

Сергей Фёдорович Солодовников, доктор химических наук, 02.00.01 – неорганическая химия
тел.: +7 (383) 330-94-66, E-mail: solod@niic.nsc.ru.

Сергей Александрович Громилов, доктор физико-математических наук, 02.00.04 – физическая химия
тел.: +7 (383) 330-94-66, E-mail: grom@niic.nsc.ru.

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, д. 3

Мы, Солодовников Сергей Фёдорович и Громилов Сергей Александрович, даём согласие на обработку наших персональных данных.

Подписи ведущего научного сотрудника д.х.н. С. Ф. Солодовникова и главного научного сотрудника, заведующего лабораторией кристаллохимии ИНХ СО РАН д.ф.-м.н. С. А. Громилова удостоверяю.

И. о. ученого секретаря ИНХ СО РАН, к.х.н.



/ Е. Ю. Филатов /