

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Диссертационная работа Я.П. Бирюкова посвящена синтезу и исследованию Fe-, Lu- и Ba-содержащих боратных фаз, в том числе двух впервые им полученных. Эти материалы демонстрируют переходы в магнитоупорядоченное состояние, люминесцентные свойства при участии редкоземельных элементов, различные кристаллохимические особенности, связанные с наличием двух типов бор-содержащих координационных полиэдров, треугольников и тетраэдров. Таким образом, тема работы, несомненно, **актуальна**. Это подтверждается поддержкой работы четырьмя грантами РФФИ, выполнением одного из них автор руководил.

**Достоверность** результатов обусловлена применением взаимодополняющих методов исследования образцов, воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современного экспериментального оборудования и хорошим согласием с литературными данными. **Апробация работы:** результаты работы представлены на 18 международных и российских конференциях, опубликованы в 9 международных и российских научных рецензируемых журналах из списка ВАК.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, перечня основных результатов, перечня сокращений, списка цитируемой литературы из 136 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и основные задачи работы, перечислены используемые методы, научная новизна, приведены положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность результатов и выводов, практическая значимость работы, приведены сведения об апробации, публикациях и личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

В первой главе приводятся общие сведения о кристаллохимии боратных систем FeO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO – Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обосновываются цель и задачи работы.

Во второй главе описаны используемые методы: синтез образцов, анализ химического состава с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, термогравиметрия и дифференциально-сканирующая калориметрия, мессбауэровская и рамановская спектроскопия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, в том числе при изменении температуры, монокристаллическая дифрактометрия. Описан метод расчета компонент тензора теплового расширения по данным о температурных зависимостях параметров элементарной ячейки.

В третьей главе приведены результаты изучения структуры и свойств боратов системы FeO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлены связи между переходом из парамагнитной в антиферромагнитную фазу и скачком коэффициентов теплового расширения для FeBO<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>. С помощью рентгенографии, ТГ и ДСК, мессбауэровской спектроскопии показано, что при нагревании на воздухе Fe-содержащих фаз изменение состояния ионов Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup> вначале приводит к уменьшению объема элементарной ячейки и замедлению объемного теплового расширения, а затем к разложению фазы.

Четвертая глава посвящена описанию синтеза, структуры и свойств боратов системы BaO – Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Особое внимание привлекают следующие **впервые полученные результаты**:

1) В системе  $\text{BaO} - \text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{Ba}_2\text{O}_3$  найдены и описаны два новых бората: кубический  $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  и моноклинный  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ , последний демонстрирует новый структурный тип. Данные о кристаллических структурах ряда фаз, в том числе впервые описанных автором, депонированы в международной базе структурных данных CCDC.

2) Позиции бора в структуре бор-содержащих фаз сложно определять как с помощью рентгенографии, так и с помощью нейтронографии из-за особенностей рассеивающей способности бора. Автор удачно использует данные рамановской спектроскопии для определения координатного состояния бора, в том числе при изменении температуры и состава фаз.

3) Изучена люминесценция твердых растворов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{O}_6\text{O}_{15}$ . Найден состав твердого раствора  $(\text{Lu}_{0.82}\text{Eu}_{0.18})_2\text{Ba}_3\text{O}_6\text{O}_{15}$ , демонстрирующий квантовый выход люминесценции 17%.

Эти и другие результаты обладают **практической значимостью**.

По диссертации и автореферату имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. Неясно, чем обусловлен выбор именно этих двух бор-содержащих систем  $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ba}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO} - \text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{Ba}_2\text{O}_3$ .

2. На с.7 (8 строка) автор использует термин «магнитная микроструктура». Что имеется ввиду?

3. На с.44 автор указывает, что фаза  $\text{FeVO}_3$  содержала в качестве примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в количестве от 2 до 8%, даже при синтезе фазы с избытком  $\text{V}_2\text{O}_3$ , наличие примеси отмечалось и в литературных данных. Почему формируется примесь, каков механизм образования этой примеси при избытке  $\text{V}_2\text{O}_3$ ?

4. Наличие примесей в количествах от 2 до 8% практически во всех исследуемых фазах (в том числе в  $\text{LuVO}_3$  и  $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ , с.88) является общим недостатком работы.

5. При нагреве  $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  выше  $800^\circ\text{C}$  в образце фиксируется неопределенная фаза, которая не исчезает при охлаждении (с.120). Хотелось бы определить ее состав, например, с помощью микроанализа.

6. В твердых растворах  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{O}_6\text{O}_{15}$  при содержании европия  $x=0,18$  фиксируется излом концентрационной зависимости параметра кубической элементарной ячейки (рис. 71, с. 125) и максимум выхода люминесценции (рис. 73, с. 126). С чем это связано? Почему рост содержания европия выше 0.18 приводит к тушению люминесценции?

7. В автореферате диссертации (с. 8, 11 строка) и в ее тексте (с.10, 6 строка снизу) указано, что в диссертации два приложения. Согласно оглавлению и фактическому состоянию приложение только одно – список публикаций автора.

Высказанные замечания не затрагивают сделанных в работе выводов и не влияют на общую положительную оценку работы. Содержание диссертации соответствует специальности 02.00.04 – Физическая химия. Содержание автореферата вполне отражает основные положения диссертации, полученные результаты опубликованы в печати.

Диссертационная работа Бирюкова Я.П. «Бораты  $\text{Fe(II,III)}$ ,  $\text{Lu}$  и  $\text{Ba}$ : синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства» представляет собой завершённое научное исследование, содержащее решение научной

задачи изучения взаимосвязи структуры и свойств сложных боратных систем, данная задача важна для развития физической химии и кристаллохимии. Считаю, что работа 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, а ее автор Бирюков Ярослав Павлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук,  
заведующий лабораторией  
статистики и кинетики процессов Федерального  
государственного бюджетного учреждения  
науки Института металлургии УрО РАН



Титова Светлана Геннадьевна  
26.11.2020

Почтовый адрес:  
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101  
Тел. +7 343 232-90-75  
E-mail: [sgtitova@mail.ru](mailto:sgtitova@mail.ru)

*Я, Титова Светлана Геннадьевна, даю согласие на обработку своих персональных данных.*



/ Титова Светлана Геннадьевна /

Подпись д.ф.-м.н. С.Г. Титовой заверяю:  
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.



Долматов А.В.