

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА**  
**Д 002.107.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО**  
**БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО**  
**ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТА ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМ. И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА**  
**РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ**  
**УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

дата защиты 16.12.2020 протокол № 176

О присуждении **Бирюкову Ярославу Павловичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени **кандидата химических наук**.

Диссертация «**Бораты Fe(II,III), Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства**» в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки, принята к защите «12» октября 2020 года, протокол № 173, диссертационным советом Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).

Соискатель Бирюков Ярослав Павлович, 11 марта 1992 года рождения, в 2015 году окончил 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».

Бирюков Ярослав Павлович 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) в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН).

**Работает** в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) в лаборатории структурной химии оксидов (ЛСХО) научным сотрудником.

**Диссертация выполнена** в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), лаборатория структурной химии оксидов (ЛСХО).

**Научный руководитель** – доктор химических наук, главный научный сотрудник Бубнова Римма Сергеевна (02.00.04 – физическая химия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии

силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, лаборатория структурной химии оксидов.

**Официальные оппоненты:**

**Титова Светлана Геннадьевна**, доктор физико-математических наук (01.04.07 – физика конденсированного состояния), заведующий лабораторией статики и кинетики процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН);

**Тойка Александр Матвеевич**, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ).

дали **положительные отзывы о диссертации.**

**Ведущая организация**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук РАН (ИНХ СО РАН), дала **положительный отзыв** на диссертационную работу и автореферат Бирюкова Ярослава Павловича, подготовленный и подписанный ведущим научным сотрудником лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН, доктором химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), профессором Солодовниковым Сергеем Федоровичем, заведующим лабораторией кристаллохимии ИНХ СО РАН, главным научным сотрудником, доктором физико-математических наук (02.00.04 – физическая химия) Сергеем Александровичем Громиловым и утвержденный директором ИНХ СО РАН, доктором химических наук Брылевым Константином Александровичем. Отзыв ведущей организации 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. В отзыве **отмечается следующее.**

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  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  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 лютеция 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  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ , 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  $\pi \leftrightarrow \text{BT} \leftrightarrow \beta$ . 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. Новые соединения  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$  и  $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ , а также другие фазы системы  $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  и твердые растворы  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  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  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$  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. Из полученных результатов следует особо отметить комплексные исследования термической эволюции вонсенита, халсита и ортобората лютеция, проведенные с привлечением высокотемпературной мёссбауэровской 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.

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.

Рецензируемая диссертационная работа представляет собой завершённое исследование ряда кристаллических боратов из систем  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  и  $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ , 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.**

*Замечания:* 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  $\text{LuVO}_3$ . 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  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ ? Почему в вонсените и халсите катион  $\text{Mn}^{2+}$  помещен в позицию с  $\text{Fe}^{3+}$ , а не в позицию с  $\text{Fe}^{2+}$ ? 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- $\text{LuVO}_3$  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- $\text{LuVO}_3$  проведено при 1100 °С. Во-вторых, сопоставление найденной структуры ВТ- $\text{LuVO}_3$  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- $\text{LuVO}_3$  заметно отличается от углов  $\beta$  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  $\text{LuVO}_3$  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- $\text{LuVO}_3$  еще требует дополнительных доказательств, как и утверждение о том, что фазовый переход  $\pi \leftrightarrow$  ВТ в  $\text{LuVO}_3$  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  $\text{FeVO}_3$  является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (с. 19, 48), так как, согласно рис. 16, последний выделяется при разложении  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ . 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  $\text{LuVO}_3$  ошибочно указан  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , а т. пл.  $\text{LuVO}_3$  по данным (Levin *et al.*, 1961) равна  $1650^\circ\text{C}$  (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).

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всем аспектам диссертационной работы.

На автореферат диссертации поступило 9 отзывов, **все положительные**. В отзывах указывается, что работа 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.

**1. Асабина Елена Анатольевна**, кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), доцент кафедры химии твердого тела химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского" (ННГУ). *Замечания:* 1. При описании результатов исследования подробно обсуждаются результаты терморентгенографии и мёссбауэровской спектроскопии, говорится об изменениях на рентгенограммах, появлении дополнительных пиков. В связи с этим хотелось бы увидеть в автореферате хотя бы какие-то примеры рентгенограмм и мёссбауэровских спектров. 2. В автореферате приведены составы образцов вонсенита  $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  и халсита  $(\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.11})_{\Sigma 2.01}(\text{Fe}^{3+}_{0.88}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Sn}^{4+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ . Учитывая очень малое содержание в них алюминия, олова и марганца, возникает вопрос: какова была погрешность определения содержания элементов в этих образцах? Название используемого для этой цели прибора (аппаратуры) в автореферате не указано.

**2. Гуржий Владислав Владимирович**, кандидат геолого-минералогических наук (25.00.05 – минералогия, кристаллография), доцент кафедры кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ. *Замечания:* **1.** К сожалению, из автореферата не очень понятно, почему были выбраны именно такие, не особо связанные между собой с точки зрения химии, экспериментальные системы: в одном случае только бораты Fe, во втором – бораты Ba и Lu. **2.** С. 4, 6, 11. Приведены эмпирические формулы, но при этом нет параметров сходимости – насколько хорошо удалось свести суммы при расчете? **3.** С. 11. Структуры вонсенита и халсита описаны как в терминах катиоцентрированных, так и аниоцентрированных полиэдров. Какой вариант все-таки более корректный? Особенно если учесть, что и в дальнейшем наблюдается некоторая несогласованность: изменение длин связей M-O, особенно со ссылкой на Шэннона, скорее характерно для более «классического» варианта описания, далее идет упоминание опять-таки катиоцентрированных групп  $\text{BO}_3$ , но на Рисунках и далее в тексте говорится опять только об оксоцентрированных полиэдрах. Почему тогда Lu-Ba бораты описаны в терминах катиоцентрированных полиэдров (это,



кстати, также дает отсылку и к первому вопросу)? **4.** Были ли подтверждены методами химического (микрорзондового) анализа составы Lu-Ba боратов?

**3. Еремин Николай Николаевич**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук (25.00.05 – минералогия, кристаллография), заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. *Замечания:* В первом и втором защищаемом положении автор ссылается на данные мёссбауэровской спектроскопии. Многие выводы работы опираются именно на данные этого метода. Однако собственно никаких мёссбауэровских данных в автореферате не приводится (ни описания установки, ни спектров, ни таблиц с результатами их разделения на парциальные спектры, соответствующие различным структурным позициям железа в изучаемых соединениях). Если изучалось распределение не только атомов железа, но и олова (см. стр. 11), то очевидно, съемка проводилась либо с использованием различных источников, либо вообще на разных приборах. Хотелось бы получить эту информацию. Мёссбауэровские спектры вонсенита и халсита (4 и 5 катионных позиций), без сомнения не только красивы, но и достаточно сложны для модельной расшифровки; их и результаты расшифровки, безусловно, стоило бы привести в автореферате. В качестве повода для вероятной дискуссии отмечу следующее: в таблице 2 (стр. 18) автор называет сингонию для ряда соединений тригональной. Рецензент считает этот термин устаревшим и не совсем правильным. Дело в том, что русский термин «сингония» (даже исходя из своего исходного греческого названия: «син» - одинаковый и «гониос» - угол) соответствует зарубежному термину «crystal system». Таким образом, в средней категории следует выделять только две сингонии: тетрагональную (все углы прямые) и гексагональную ( $\gamma=120$ ). В случае, когда порядок главной оси кристалла равен не 6, а 3, то внутри последней правильно выделять тригональную подсингонию. Определенная путаница (и отсутствие однозначных договоренностей даже в современной литературе), очевидно, связана с наличием в английской литературе термина «lattice system», где разделение осуществляется не по метрическим характеристикам ячейки Браве, а по симметрии узла решетки. В этом случае обособление групп, построенных на классах с осями 3-го порядка становится более оправданным, хотя их симметрия все равно может быть передана бесконечному мотиву решеткой гексагональной голоэдри с симметрией узла  $6/mmm$ .

**4. Никитина Лариса Петровна**, доктор геолого-минералогических наук (04.00.02 – геохимия), профессор, главный научный сотрудник Лаборатории геологии и геодинамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук (ИГГД РАН) и **Бабушкина Мирьям Самуиловна**, кандидат геолого-минералогических наук (04.00.02 – геохимия), старший научный сотрудник Лаборатории геологии и геодинамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук (ИГГД РАН). *Замечания:* У рецензентов имеется одно незначительное замечание. Данные мёссбауэровских исследований Fe и Sn в боратах показывают, что олово в боратах всегда имеет максимальную степень окисления  $Sn^{4+}$  при одновременном вхождении  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  и изменении их соотношения в боратах при повышении температуры. Не связано ли это с ограниченными возможностями программы разложения экспериментальных спектров на компоненты?

**5. Сийдра Олег Иоханнесович**, доктор геолого-минералогических наук (25.00.05 – минералогия, кристаллография), профессор кафедры кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ. *Замечания:* Мои замечания по работе касаются вонсенита и халсита. Во втором защищаемом положении сделан вывод, что «при нагревании на воздухе окисление  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  происходит приблизительно при 230 и 330 °С соответственно, из-за меньшего размера иона  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к уменьшению объема ячейки и замедлению объемного термического расширения». В этом же защищаемом положении даются реальные химические составы изученных образцов. По ним видно, что содержания примесей в позициях железа больше 10%. Для изучения любых магнитных явлений в том или ином материале, ограничивающим является количество примесей даже в доли процента, не говоря, о таких сложных составах. Эти же примеси, несомненно, влияют и на поведение минералов при повышении температур. При этом, минералогическая ценность выполненных исследований Я.П. Бирюковым на минералах несомненна. Какие критерии были использованы диссертантом для выделения в структурах оксоцентрированных тригональных пирамид  $\text{OM}_5$ ? Насколько прочнее (в валентных единицах) связи О-М в оксоцентрированных полиэдрах необычной конфигурации, чем в более стандартных катионоцентрированных комплексах с железом?

**6. Сорокина Наталия Ивановна**, доктор химических наук (01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов), ведущий научный сотрудник Лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Федерального государственного учреждения "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук" (ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН). *Замечания:* Следует, однако, отметить, что в автореферате не уделено должного внимания результатам рентгеноструктурного анализа монокристалла  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ , который отнесен Я. П. Бирюковым к новому структурному типу. Не проанализирована ситуация с координационным окружением атома бора в структуре  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ . В таблице 1 отсутствуют значения остаточной электронной плотности, полученные автором на заключительном этапе уточнения структурной модели.

**7. Таланов Валерий Михайлович**, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор, заведующий кафедрой общей химии и технологии силикатов ФГБОУ ВО «Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова». *Замечания:* Некоторые вопросы, затронутые в диссертации, как и во всяком добротном и содержательном исследовании, у меня вызвали интерес и размышления. Так, например, меня заинтересовал факт, что людвигитоподобные бораты, в частности, вонсенит являются геометрически-фрустрированными антиферромагнетиками. Полагаю, что диссертанту важно было бы установить структурные особенности, обуславливающие геометрическую фрустрацию, в смешанновалентном соединении  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  и в подобных боратах. Это важно потому, что геометрическая фрустрация может приводить к новым электронно-структурным состояниям химической материи, нетрадиционным (экзотическим) фазам и физико-химическим явлениям (подробней см., например, обзор в Изв. РАН. Сер. Хим. 2017. № 10. С. 1719-1727).

**8. Хайкина Елена Григорьевна**, доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), старший научный сотрудник, заведующая Лабораторией оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальский институт

природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН). *Замечания:* Хочется отметить высокое качество проведенных структурных исследований, результаты которых (как и результаты изучения термического расширения) достаточно подробно изложены в автореферате. В то же время сведения о получении объектов исследования, на мой взгляд, чрезмерно лаконичны и ограничиваются указанием на метод синтеза. Кроме того, несколько удивляет, что в работе не приведены температуры плавления изученных фаз, при том, что исследованию термических свойств, как уже отмечалось, посвящена значительная часть диссертации. Еще одно замечание связано с характером формулировок защищаемых положений, некоторые из которых более уместны были бы при обсуждении результатов или в разделе «Научная новизна».

**9. Якубович Ольга Всеволодовна**, доктор геолого-минералогических наук (25.00.05 – минералогия, кристаллография), ведущий научный сотрудник кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. *Замечания:* В качестве замечания отмечу неправомерное вынесение тезисов доклада на Европейской кристаллографической конференции, опубликованных в специальном выпуске журнала Acta Cryst. A, V. 75, e267, в список статей автора. Тем более, что статей, опубликованных диссертантом в научных журналах из перечня ВАК, Web of Science и Scopus с избытком хватает для успешной защиты.

По 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, опубликовано 24 тезиса докладов.

*Основные работы:*

*Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:*

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. B. – 2020. – В 76. – 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 Sc. – 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. A. – 2019. – A75. – e267.

4. Filatov, S.K. The novel borate  $Lu_5Ba_6B_9O_{27}$  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. B. – 2019. – B75. – P. 697–703.

5. Biryukov, Y. P. Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate  $Lu_2Ba_3B_6O_{15}$  / **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  $LuBa_3B_9O_{18}$  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  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{VO}_4)$  / **Я. П. Бирюков**, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов, А. Г. Гончаров // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – С. 284–290.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**обнаружены и получены** два новых бората, кубический  $\text{Lu}_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  и моноклинный (новый структурный тип)  $\text{Lu}_5\text{Va}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ , оба – относящиеся к перспективным классам люминофоров;

**расшифрованы и уточнены** кристаллические структуры трёх соединений  $\text{Lu}_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$ ,  $\text{Lu}_5\text{Va}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$  и ВТ- $\text{LuVO}_3$ ;

**разработан** новый красноизлучающий люминофор  $\text{Va}_3\text{Lu}_2\text{V}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$  с управляемой цветностью при LED возбуждении;

**установлено**, что в новом люминофоре  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  ( $x = 0.01\text{--}0.375$ ) при накачке в области 312 нм с увеличением концентрации ионов европия координата цветности СIE смещается из синей области в сторону красной, а лучший квантовый выход 17% демонстрирует образец с  $x = 0.18$ ;

**показано**, что коэффициенты термического расширения  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  сопровождаются резким скачком значений, что свидетельствует о фазовых переходах II рода типа «антиферромагнетик-парамагнетик»;

**определены** химические составы природных оксоборатов вонсенита и халсита из Титовского месторождения (хр. Тас-Хаяхта, Якутия), рассчитаны их формулы;

**определены** температуры окисления  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , происходящего с ростом температуры в оксоборатах вонсените и халсите, а также критическая температура в одной из магнитных подрешеток в халсите, до которой соединение находится в частично магнитоупорядоченном состоянии;

**определены** значения коэффициентов термического расширения, включая главные значения тензора, для десяти боратов.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**разработан** оригинальный подход, заключающийся в исследовании термического поведения боратов, в которых происходят (1) окисление и / или (2) магнитные фазовые переходы, на основании данных комплекса *in situ* методов порошковой и монокристаллической терморентгенографии, термического анализа, низко- и высокотемпературной мёсбауэровской спектроскопии;

**выявлено**, что вблизи магнитных фазовых переходы в  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  проявляются «особые» точки перегибов, или точки излома, на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки и объема;

**раскрыта** причина твердофазного разложения вонсенита и халсита на гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и варвикит  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{VO}_3)_2$  с повышением температуры – происходит окисление ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) и вследствие отсутствия компенсации избыточного положительного заряда минералы разлагаются;

**установлено**, что в результате окисления вследствие отсутствия компенсации избыточного положительного заряда ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) вонсенит и халсит претерпевают деформации структуры, приводящие к твердофазному разложению на гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и

варвикит  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{VO}_3)\text{O}_2$ , а также окисление вследствие меньшего размера иона  $\text{Fe}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Fe}^{2+}$  приводит к замедлению объемного термического расширения;

**предложена** последовательность фазовых переходов I рода в  $\text{LuVO}_3$ :  $\pi \leftrightarrow \text{BT} \leftrightarrow \beta$  (кальцитоподобная);

**раскрыта структурная обусловленность** термического расширения десяти исследуемых в рамках работы боратов.

**Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования:** рентгенофазовый анализ (РФА), монокристалльная дифрактометрия, расшифровка и уточнение кристаллической структуры по монокристалльным и порошковым данным, терморентгенография, низко- и высокотемпературная мёссбауэровская спектроскопия, термический анализ (ТГ, ДСК), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), рамановская спектроскопия (в т.ч. высокотемпературная), измерение люминесцентных характеристик.

**обнаружено** существование в системе  $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$  двух новых боратов, кубического  $\text{Lu}_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  и моноклинного (новый структурный тип)  $\text{Lu}_5\text{Va}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ ;

**доказано**, что протекающие с ростом температуры в  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  фазовые переходы II рода сопровождаются резким скачком значений коэффициентов термического расширения;

**доказано** распределение катионов Fe и Sn по позициям в оксоборатах вонсените и халсите, установлены их степень окисления и координационное окружение, а также определены температуры окисления железа с ростом температуры;

**обнаружено**, что незакаливаемая высокотемпературная фаза  $\text{LuVO}_3$  может рассматриваться как промежуточная в серии обратимых фазовых переходов I рода в  $\text{LuVO}_3$ :  $\pi \leftrightarrow \text{BT} \leftrightarrow \beta$  (кальцитоподобная);

**определены** значения коэффициентов термического расширения, включая главные значения тензора, для десяти боратов;

**показано**, что в новом разработанном люминофоре  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  ( $x = 0.01\text{--}0.375$ ), цветностью которых можно управлять изменяя концентрацию иона-допанта ( $\text{Eu}^{3+}$ ), тушение люминесценции начинается, когда ионы  $\text{Eu}^{3+}$  начинают заполнять вторую систему неэквивалентных позиций Lu2.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**разработаны** методики получения двух новых боратов;

**впервые установлена** для оксобората халсита критическая температура  $T_c \approx 110$  °С, до которой соединение частично магнитоупорядочено, что позволяет предположить о перспективности халситоподобных соединений как магнитных материалов;

**разработан** новый люминофор  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$  ( $x = 0.01\text{--}0.375$ ) с управляемой в зависимости от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  цветностью;

**депонированы** в базу CCDC данные о кристаллических структурах  $\text{Lu}_5\text{Va}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$  и вонсенита (при 25 и 125 °С) (№№ 1917796, 2004063 и 2009803);

**включены** в базу данных TENSORBASE рассчитанные коэффициенты термического расширения, включая главные значения тензора, всех исследуемых соединений, что важно для практического использования данных соединений в условиях переменных температур.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**результаты** выполнены квалифицированными сотрудниками с использованием современной сертифицированной аппаратуры в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН, г Санкт-Петербург), ресурсных центрах ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования» (РЦ СПбГУ «РДМИ»), «Оптические и лазерные методы исследования вещества» (РЦ СПбГУ «ОЛМИВ») и «Геомодель», Институте физики Казанского (Приволжского) федерального университета (К(П)ФУ).

**достоверность** полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному мировому научному уровню, и подтверждена согласованностью и воспроизводимостью их данных; термическое поведение объектов изучено *in situ* методами (терморентгенография, термический анализ, спектроскопические методы);

**выводы диссертации** обоснованы и не вызывают сомнения; они сопоставлены с данными других авторов и согласуются с современными принципами и представлениями кристаллохимии и физической химии; обсуждение результатов проводилось с ведущими специалистами в соответствующих областях; печатные работы опубликованы в ведущих мировых научных журналах.

**Личный вклад автора** состоит в работе с литературными источниками; поиске и проведении синтеза моно- и поликристаллов образцов боратов; выполнении рентгенофазового анализа всех образцов с последующим определением фазового состава, параметров элементарной ячейки; обработке данных терморентгенографии в программных комплексах методом Ритвельда с последующим уточнением кристаллической структуры в широком интервале температур. Автор принимал непосредственное участие в анализе данных термического анализа, мёссбауэровской и рамановской спектроскопии, определения и расчета химического состава, решения кристаллических структур по порошковым и монокристалльным рентгенодифракционным данным. Также автор участвовал в обсуждении и постановке задач для перечисленных исследований, интерпретации полученных в рамках выполнения работы результатов, подготовке всех публикаций.

**Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается** логичностью её построения, последовательностью изложения и комплексным характером, включающим 1) развиваемым в рамках выполнения настоящей работы междисциплинарный подход, заключающийся в привлечении нескольких *in situ* методов для исследования влияния температуры на процессы магнитных фазовых переходов и окисления  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  с повышением температуры на термическое поведение Fe-содержащих боратов; 2) обнаружением и получением двух новых боратов, один из которых – нового структурного типа, разработкой новых люминофоров; 3) изучением и выявлением структурной обусловленности расширения каждого из боратов.



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).

Диссертация Бирюкова Ярослава Павловича «Бораты Fe(II,III), Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

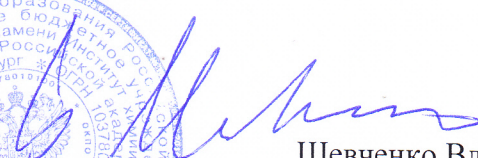
Диссертационным советом сделан вывод о том, что по актуальности, новизне и практической значимости диссертация Я. П. Бирюкова отвечает требованиям пп. 9-14 (раздел II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, в редакции от 01.10.2018 и с изменениями от 26.05.2020).

**На заседании 16 декабря 2020 года, которое проходило в дистанционном режиме, диссертационный совет принял решение присудить Бирюкову Ярославу Павловичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.**


**При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук (отдельно по каждой специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета (из них 0 человек дополнительно введены на разовую защиту). В удаленном интерактивном режиме учувствовали в заседании 5 членов совета, в зале заседаний присутствовали 10 членов совета. Результаты открытого голосования: за - 15, против - нет, не голосовали - нет.**

Председатель  
диссертационного совета,  
академик



  
Шевченко Владимир Ярославович

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

  
Масленникова Татьяна Петровна

16.12.2020 г.