

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кузнецова Артема Борисовича
«Фазовые равновесия, изоморфизм и оптические свойства сложных боратов редкоземельных элементов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.4. – «Физическая химия»

Диссертационная работа Артема Борисовича посвящена исследованию физико-химических и кристаллохимических закономерностей фазообразования и изоморфизма в сложных боратах РЗЭ, а также выявление взаимосвязей между структурными особенностями кристаллов и их функциональными оптическими свойствами.

Актуальность работы определяется растущими требованиями фотоники, предъявляемыми к новым оптическим материалам. Расширяющийся круг перспективных кристаллических материалов, к которым относятся двойные и тройные бораты требует перехода от эмпирического поиска и описания отдельных соединений к систематическому изучению фазовых равновесий, количественному определению границ областей гомогенности и установлению фундаментальных закономерностей влияния реальной кристаллической структуры на функциональные оптические свойства сложных боратов РЗЭ. Решение этой комплексной проблемы открывает путь к целенаправленному регулированию функциональных характеристик материалов, таких как люминесцентные и нелинейно-оптические свойства.

Новизна полученных в работе основных результатов заключается в нескольких моментах. Во-первых, в системном применении метода экспресс-анализа фазовых равновесий на основе диффузионных пар, позволившем количественно определить границы областей гомогенности для широкого круга соединений, во-вторых, в синтезе, структурной и оптической характеристике шести новых семейств боратов РЗЭ, в-третьих, демонстрацией возможности улучшения оптических свойств — квантового выхода люминесценции и эффективности генерации второй гармоники — путём выбора оптимального состава в пределах областей гомогенности изученных систем.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, приведенных в работе, обеспечивается применением комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов, которые соответствуют поставленным задачам. Воспроизводимость экспериментальных данных подтверждена при повторных измерениях.

Личный вклад диссертанта в получении представленных в работе результатов является основным, о чем свидетельствуют 34 опубликованные работы, 19 из которых за первым авторством.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на 20 международных и российских конференциях в период с 2020 по 2025 годы и опубликованы 34 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в системах научного цитирования Web of Science Core Collection, Scopus, RSCI, из них 15 статей опубликованы в журналах Q1. Кроме того получено 6 Патентов РФ.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка литературы из 248 наименований и 2 приложений. Общий объем работы составляет 273 страницы, включая 114 рисунков, 19 таблиц и 2 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая значимость, а также представлены защищаемые положения, сведения об апробации, публикациях, личном вкладе автора и достоверности результатов.

В первой главе дан аналитический обзор литературных данных практически по всем вопросам, имеющим отношение к рассматриваемой проблеме, включая кристаллохимические особенности строения боратов, оптические свойства известных систем, физико-химическим закономерностям, природе фаз переменного состава в многокомпонентных боратах. Выявленные пробелы определили цель и задачи настоящего диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию методологии и техники проведения экспериментов. Ключевым элементом разработанного методического подхода стала адаптация метода диффузионных пар для экспресс-анализа фазовых равновесий в боратных системах. Суть метода заключается в длительном высокотемпературном отжиге плотно спрессованных таблеток из предварительно синтезированных компонентов. Для синтеза поликристаллических образцов применялись двухстадийный твердофазный синтез и метод сжигания растворов. Рост монокристаллов осуществлялся из растворов-расплавов методами спонтанной кристаллизации и ростом на затравку из растворителя с использованием различных раствор-расплавных систем. Центральное место в структурной диагностике занял рентгеноструктурный анализ (монокристалльный и порошковый с уточнением по Ритвельду). Для изучения моно- и невариантных равновесий на фазовых диаграммах использовались методы ДТА и ДСК. Для исследования оптических свойств применялся широкий комплекс методов.

Третья глава является базовой, в которой приведены результаты исследования по фазовым равновесиям, методам синтеза и роста кристаллов и оптическим свойствам полученных систем. Следует отметить колоссальный объем исследований, выполненных соискателем при проведении этих работ. Применение адаптированной для боратных систем с РЗЭ методологии диффузионных экспериментов позволило радикально ускорить картирование фазовых

диаграмм для многочисленных бинарных ($\text{RBO}_3\text{--MBO}_3$, $\text{Na}_3\text{BO}_3\text{--RBO}_3$, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{--RBO}_3$) и тройных ($\text{Na}_3\text{BO}_3\text{--Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{--RBO}_3$) систем. Ключевым результатом этих исследований стало количественное определение границ областей гомогенности промежуточных фаз. Несмотря на то, что переменный состав для ряда этих соединений ранее отмечался в литературе, диапазон концентраций их стабильности до настоящего времени установлены не были.

В ходе исследований были синтезированы и структурно охарактеризованы новые семейства сложных боратов, включая $\text{RSc(BO}_3)_2$, $\text{NaSrR(BO}_3)_2$, $\text{KCaR(BO}_3)_2$, $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, а также $\text{K}_7\text{MR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$.

Детально изучены люминесцентные и нелинейно оптические характеристики полученных систем. На примере ряда систем показано, что пространственное разнесение активных ионов в каркасных структурах и их разбавление неактивными катионами эффективно подавляет концентрационное тушение люминесценции, значительно повышая квантовый выход. Особо следует отметить результаты по исследованию выхода люминесценции от состава образцов $\text{Sm}_x\text{Sc}_{1-x}(\text{BO}_3)_4$. При изменении соотношения Sm/Sc выход люминесценции изменяется на два порядка. К сожалению, этот уникальный результат не получил какого-либо обсуждения в работе.

В области нелинейной оптики было показано, что изоморфные замещения могут стабилизировать нецентросимметричные фазы, обеспечивая высокую эффективность генерации второй гармоники (до 4.5 раз выше KDP). Более того, новаторским результатом стало обнаружение дефектно-индуцированной нелинейности в формально центросимметричных материалах (например, $\text{Na}_3\text{R(BO}_3)_2$), что открывает новые перспективы для поиска НЛО-кристаллов.

В четвертой главе на основе экспериментальных данных проведен системный анализ и сформулированы кристаллохимические принципы, связывающие особенности реальной структуры соединений с их функциональными оптическими свойствами. Ключевым инструментом по мнению автора, позволившим в короткие сроки получить обширный массив данных о фазовых соотношениях, стала адаптированная в данной работе методика диффузионных экспериментов. В отличие от традиционного подхода, требующего синтеза и исследования десятков индивидуальных составов, метод диффузионных пар позволяет получать информацию о фазовых полях и границах областей гомогенности на порядок быстрее. Анализ построенных диаграмм позволил выявить определяющую роль соотношения ионных радиусов взаимодействующих катионов. В системах с трехвалентными катионами эта закономерность прослеживается наиболее отчетливо.

Проведенный автором анализ экспериментальных данных, полученных на поликристаллических порошках и кристаллах субмиллиметрового размера, выращенных методом

спонтанной кристаллизации, позволил не только получить новые научные результаты, но и, что очень важно, определить границы применимости использованных экспериментальных подходов. Это, в свою очередь, позволило провести систематический скрининг десятков составов и выявить наиболее перспективные соединения.

В заключении изложены основные результаты и выводы работы.

Вместе с тем при чтении текста возникает ряд замечаний и вопросов:

1. В оглавлении, п.1.2 неудачное выражение «формирование изоморфизма». Что это означает?
2. Во введении указано, что «Теоретический анализ включал кристаллохимический подход и **DFT-расчеты** для верификации структурных моделей». Однако в тексте диссертации отсутствуют результаты DFT-расчетов.
3. На стр.42 приведена неудачная фраза «В научном сообществе утвердилось мнение, что "на некотором уровне все соединения имеют дефекты", что подтверждает повсеместность этого явления». Общеизвестный факт.
4. На стр.82, 100, 136 в тексте приведена ссылка (Федорова и др., 2013), однако в списке цитируемой литературы ее нет.
5. На стр. 124 фраза «оптимальный состав материала радикально различается в зависимости от механизма возбуждения»? Наверное, наоборот механизм возбуждения от состава?
6. На стр. 134 в табл. 14 нет обозначения единиц измерения. Можно только догадываться.
7. На рис. 49 нет состава исходной шихты и кристалла.
8. На стр. 147 неудачная фраза «оба элемента являются активными люминофорами»? Элементы не могут быть люминофорами.
9. На рис 59 не понятно, к каким температурам относятся рентгенограммы.
10. В тексте диссертации отсутствуют ссылки на собственные работы автора.

Приведенные в отзыве замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Диссертация является цельным, завершенным и глубоким исследованием, которое вносит существенный вклад в физическую химию многокомпонентных боратных кристаллических систем и имеет большое научное и практическое значение для дальнейшего развития материаловедческих направлений связанных с разработкой нелинейно-оптических и люминесцентных кристаллических систем для современной фотоники.

В целом характеризуя диссертационную работу по совокупности полученных результатов можно квалифицировать как крупное научно-техническое достижение.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что диссертация Кузнецова Артема Борисовича «Фазовые равновесия, изоморфизм и оптические свойства сложных боратов редкоземельных элементов» является самостоятельным законченным научным исследованием, в котором решены сформулированные автором научно-практические задачи, изучены физико-химические и кристаллохимические закономерности фазообразования и изоморфизма в сложных боратах РЗЭ, а также выявлены взаимосвязи между структурными особенностями кристаллов и их функциональными оптическими свойствами, имеющие существенное значение в рамках специальности 1.4.4. – «Физическая химия». Диссертационная работа полностью соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ (пункты 9-14), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Артем Борисович Кузнецов заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия.

Официальный оппонент, доктор физико-математических наук по специальностям «оптика» и «физика полупроводников и диэлектриков», профессор по специальности «физика твердого тела», главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геохимии им А.П.Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики монокристаллов, заслуженный деятель науки РФ

 Непомнящих Александр Иосифович

26.08.2026

Адрес места работы: 664033, г.Иркутск, ул. Фаворского 1а, E-mail: ainep@igc.irk.ru, тел: +73952511466

Я, нижеподписавшийся, даю согласие на обработку моих персональных данных в документах, связанных с защитой диссертационной работы Кузнецова Артема Борисовича «Фазовые равновесия, изоморфизм и оптические свойства сложных боратов редкоземельных элементов» и их дальнейшую обработку.

