

УТВЕРЖДАЮ:
Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Института геологии и минералогии
им. В.С. Соболева Сибирского
отделения Российской академии
наук,
член корр РАН



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук

(ИГМ СО РАН)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого- минералогических наук по теме «Кристаллизация, структурные особенности и оптические свойства новых редкоземельных боратов» выполнена в лаборатории роста кристаллов (№447) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

Во время подготовки диссертации соискатель Кузнецов Артем Борисович работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук в лаборатории роста кристаллов в должности инженера, затем, по настоящее время, младшего научного сотрудника.

В 2017 году Кузнецов А.Б. окончил магистратуру геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национально исследовательский государственный университет») по специальности «геология». В период 2017- 2020 гг. обучался очно в аспирантуре ИГМ СО РАН по специальности 25.00.05 - «минералогия, кристаллография», кандидатские экзамены сданы (удостоверение № 131 по форме 2.2).

Научный руководитель- Кох Константин Александрович, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов (№447) ИГМ СО РАН.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Цель работы: Определение соотношений между составом, структурой и свойствами в рядах новых синтетических редкоземельных боратов.

Актуальность исследований и постановка научной проблемы.

В настоящее время большое количество исследований направлено на разработку материалов, используемых в качестве экологически чистых источников света и люминофоров, а также нелинейно-оптических материалов и кристаллов с самоудвоением частоты нового поколения. Одним из перспективных классов таких материалов являются бораты, которые имеют высокую химическую стабильность, термическую и радиационную стойкость, широкую область прозрачности, высокий порог лазерного разрушения. Кроме того, бораты обладают широким разнообразием химического состава и кристаллических структур, что коррелирует со способностью атома бора образовывать различные анионные ($[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{BO}_4]^{5-}$) и полианионные ($[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$, $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$ и др.) группы.

Согласно теории анионных групп, соединения с изолированными $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольниками и $[\text{BO}_4]^{5-}$ -тетраэдрами перспективны для использования в нелинейной оптике в широком спектральном диапазоне от глубокого УФ до ближнего ИК. Широкое применение нашли кристаллы боратов бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) и лития LiB_3O_5 (LBO).

Поиск боратов, пригодных для использования в качестве люминофоров, является не менее актуальной задачей. Существует большое количество соединений (LiBaBO_3 , $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$ и др.), которые в чистом виде люминесцентных свойств не проявляют, а их использование в качестве люминофоров сопряжено с допированием, например, введением в структуру атомов переходных (Cr, Mn, Cu и др.) и редкоземельных (La-Lu) элементов. Соединения редкоземельных боратов позволяют также получать функциональные материалы для люминесцентных ламп, диодов, различных видов дисплеев и т.д.

С другой стороны, в боратах редкоземельных элементов сочетается возможность лазерной генерации с широкой областью прозрачности в ультрафиолетовом диапазоне и высоким порогом лазерного разрушения. Это открывает путь к активным нелинейно-оптическим кристаллам, которые одновременно выполняют функции и источника когерентного излучения, и нелинейно-оптического преобразователя частоты. К таким боратам можно отнести кристаллы YCOB ($\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$), YAB ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$).

Будущий прогресс в науке и технике связан с внедрением новых материалов, поиск которых, а также улучшение свойств уже существующих, остается актуальной задачей на сегодняшний день.

Наиболее важные научные результаты, полученные соискателем:

В ходе исследований установлено,

Открыто существование низкотемпературной модификации соединения $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$, кристаллизующееся в пространственной группой $C2/c$ и параметрами элементарной ячейки $a=7.6908(11) \text{ \AA}$, $b=9.8066(12) \text{ \AA}$, $c=12.0022(3) \text{ \AA}$, $\beta=105.343(16)^\circ$.

В четверных системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ обнаружены новые соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ и $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$, которые принадлежат к структурному семейству боратов, изотипных минералу бюклииту ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$).

Повышение температуры при выращивании кристаллов с использованием испаряющегося растворителя позволяет эффективно управлять пересыщением, и таким образом, скоростью кристаллизации.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации:

В основу работы положены результаты исследований по росту, синтезу и характеристике кристаллов новых боратов: $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ ($R=Ln, Y$), $KCaLn(BO_3)_2$, $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ и $SmSc_3(BO_3)_4$. Эксперименты выполнены лично автором в лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева в 2015 – 2019 гг. Проведено более 200 экспериментов, из которых около 140 – методом твердофазного синтеза, 10 – методом визуально-политермического анализа и 40 – по выращиванию спонтанных кристаллов. Расшифровано около 150 порошковых рентгенограмм, которые включают соединения, выращенные на платиновую петлю, а также фазы и смеси фаз, полученные методом твердофазного синтеза.

Научная новизна и практическая значимость

1. Впервые для соединения $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$ открыто существование низкотемпературной модификации с пространственной группой Cs , разработаны методики синтеза и выращивания кристаллов соединений группы $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$.
2. Впервые в четверной системе $K_2O-CaO-R_2O_3-B_2O_3$ обнаружены новые соединения $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ ($R32$) и $KCaR(BO_3)_2$ ($Pbca$), определены их кристаллические структуры и изучены оптические свойства.
3. Разработан новый способ выращивания кристаллов с использованием испаряющегося растворителя, основанный на управлении пересыщением путем повышения температуры в процессе роста. На примере выращивания кристаллов соединения $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ продемонстрирована эффективность подхода.
4. Разработана новая методика синтеза люминофоров с матрицей на основе $KCaLn(BO_3)_2$, заключающаяся в прессовании порошков стехиометрического состава и последующем отжиге при $800^\circ C$.
5. Впервые в четверной системе $Li_2O-BaO-Sc_2O_3-B_2O_3$ обнаружено новое соединение $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$, имеющее в структуре одновременно $[BO_3]^{3-}$ и $[B_2O_5]^{8-}$ группы. Исследована возможность его допирования с целью получения люминесцентного материала.
6. Впервые показано, что соединения $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$, $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ и $KCaR(BO_3)_2$ имеют инконгруэнтный тип плавления.
7. Структурные данные новых боратов $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ и $KCaNd(BO_3)_2$ включены в международную базу ICSD.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что исследованные материалы могут представлять прикладной интерес в качестве элементов устройств фотоники. Также, выявленные закономерности будут полезны в дальнейших исследованиях материалов, родственных изученным.

Соответствие диссертации специальности, по которой она рекомендуется к защите:

Диссертационная работа Кузнецова А.Б. представляет собой законченную научную работу, посвященную поиску новых боратных соединений, представляющих интерес для применения в устройствах фотоники. **Работа соответствует специальности 25.00.05 по геолого-минералогическим наукам в следующих разделах:** 11. Экспериментальная минералогия; 18. Рентгеноструктурный анализ минералов и синтетических веществ, прецизионные методы анализа распределения электронной плотности в кристаллах. 19. Методы выращивания монокристаллов; 20 Комплексные рентгеноструктурные, спектроскопические исследования монокристаллов природных и синтетических минералов-новых перспективных материалов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем: Основные научные результаты и материалы диссертационного исследования полно изложены в научных публикациях соискателя Кузнецова А.Б. (с соавторами). По теме диссертации опубликовано 7 работ, которые **включены в перечень списка ВАК.**

Основные публикации соискателя, в которых опубликованы материалы диссертации: (статьи в журналах списка ВАК)

1. Kokh, A. E., Kuznetsov, A. B., Pestryakov, E. V., Maillard, A., Maillard, R., Jobard, C., Kononova, N. G., Shevchenko, V. S., Kragzhda, A. A., Uralbekov, B., Kokh, K. A., Growth of the complex borates $Y_xR_ySc_{2+z}(BO_3)_4$ ($R = Nd, Pr, x + y + z = 2$) with huntite structure. Crystal Research and Technology 2017, 52, (8).
2. Kuznetsov A.B., Ezhov D.M., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Rashchenko S.V., Pestryakov E.V., Svetlichnyi V.A., Lapin I.N., Kokh A.E., Flux growth and optical properties of $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$ nonlinear crystal, Materials Research Bulletin, 107 (2018) 333-338.
3. Kuznetsov A.B., Ezhov D.M., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Uralbekov B., Bolatov A., Svetlichnyi V.A., Lapin I.N., Simonova E.A., Kokh A.E, Nonlinear optical crystals $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ ($R = Nd, Yb$), growth and properties, Journal of Crystal Growth, 519 (2019) 54-59.
4. Uralbekov B., Shevchenko V., Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., Bolatov A., Kokh K. Novel compounds in the $MMeR(BO_3)_2$ borate family ($M = \text{alkali metal}$, $Me = \text{alkaline earth metal}$, $R = \text{rare-earth element}$): Syntheses, crystal structures and luminescent properties, Journal of Luminescence, (2019), 116712
5. Kuznetsov, A. B.; Kokh, K. A.; Kononova, N. G.; Shevchenko, V. S.; Rashchenko, S. V.; Uralbekov, B.; Svetlichnyi, V. A.; Simonova, E. A.; Kokh, A. E., Growth and Crystal Structure of $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ Borate and Its Tb^{3+} Doped Green-Emitting Phosphor. Journal of Luminescence 2020, 217, 116755.
6. Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kaneva E.V., Uralbekov B., Svetlichnyi V.A., Kokh A.E., Synthesis and growth of new rare earth borates $KCaR(BO_3)_2$ ($R = La, Pr$ and Nd), Journal of Solid State Chemistry, 282 (2020) 121091.
7. Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., Shevchenko V., Uralbekov B., Ezhov D., Svetlichnyi V., Goreiavcheva A., Kokh K., New scandium borates $R_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ ($x+y+z=4$, $R=Sm, Tb$): Synthesis, growth, structure and optical properties, Materials Research Bulletin, 126 (2020) 110850.

Диссертация «**Кристаллизация, структурные особенности и оптические свойства новых редкоземельных боратов**» Кузнецова Артема Борисовича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 - «минералогия, кристаллография».

Заключение принято на расширенном заседании лаборатории роста кристаллов (№447).
Присутствовали на заседании 15 человек (из них: 1 академик, 3 д.г.-м.н. 1 д.х.н., 2 д.т.н., 3 к.г.-
м.н. 1 к.х.н).



Заклучение оформил:

Кох Александр Егорович
Доктор технических наук
Лаборатория роста кристаллов (№447)
ИГМ СО РАН