

УТВЕРЖДАЮ:

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

академик РАН

Похиленко Николай Петрович



2015 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Диссертация «Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F» выполнена в лаборатории роста кристаллов (№447) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель **Беккер Татьяна Борисовна** работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук в лаборатории роста кристаллов (№447) в должности старшего научного сотрудника.

Работа выполнена в соответствии с программой приоритетных направлений фундаментальных исследований РАН «Программа II.7.5. Функциональные материалы и структуры для приборов твердотельной техники. Электроника, оптика, системы памяти, сенсоры», а также в рамках проекта РФФИ 06-02-08000-офи (2006-2007 гг.) «Исследование механизма и кинетики роста кристаллов  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) и  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) для широкоапертурных преобразователей лазерного излучения»; Интеграционного проекта №5.36 «Нелинейно-оптические кристаллы больших размеров для усилительных каскадов мультитераваттных и петаваттных лазерных систем»; международного контракта (2007-2012 гг.) «Исследование, усовершенствование, оптимизация и разработка методики выращивания кристаллов  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) и  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) в статических и динамически изменяющихся тепловых полях различной симметрии», Crystal Laser, Нанси, Франция; проекта DAAD (2012) A1200737, «Исследование фазовых равновесий в четверной взаимной системе Na, Ba, B//O, F», Университет Людвиг-Максимилиана, Мюнхен, Германия, руководитель; проекта РФФИ 13-03-12158-офи-м (2013-2015) «Гетеровалентный анионный изоморфизм как способ кристаллохимического дизайна фторидоборатов с заданными свойствами», руководитель.

Беккер Татьяна Борисовна, 1973 года рождения, Российская Федерация в 1996 году окончила Новосибирский государственный университет по специальности «геохимия, минералогия и петрография». В 2000 году Беккер Т.Б. окончила очную аспирантуру при Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук) по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография». Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов (№ 1074) выдано в 2000 году в Федеральном

государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук. В 2001 году защитила диссертацию на тему «Моделирование процессов тепломассопереноса при гидротермальном росте кристаллов» на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография» (решение диссертационного совета Д 003.050.02 ОИГГМ СО РАН от 26 декабря 2001 г. № 02/8, диплом КТ № 068887 от 12 апреля 2002 г.).

**По итогам обсуждения принято следующее заключение:**

**Объектом исследования** диссертационной работы Т.Б. Беккер является четверная взаимная система Na, Ba, B // O, F.

**Актуальность исследований**

Кристаллохимия оксидных соединений бора чрезвычайно разнообразна, что определяется возможностью двойкой гибридизации атомов бора,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -, образованием  $[BO_3]^{3-}$ -треугольников и  $[BO_4]^{5-}$ -тетраэдров, соответственно. В соединениях  $[BO_3]^{3-}$ - и  $[BO_4]^{5-}$ -группы могут находиться как изолированно, так и полимеризоваться через мостиковые атомы кислорода, образуя островные, цепочечные, слоистые и каркасные структуры. Расшифрованы структуры около двухсот природных [Strunz, 1997; BORON, 1998] и тысячи синтетических боратов [Леонюк Н.И., Леонюк Л.И., 1983; Бубнова, Филатов, 2008; и др.].

В настоящее время именно боратные системы рассматривают как наиболее перспективные для создания новых оптических материалов УФ-диапазона. Связано это с уникальными свойствами боратов, в частности, широким диапазоном прозрачности, высокими значениями нелинейно-оптических коэффициентов, высоким порогом интенсивности разрушающего излучения и, конечно, с поразительным многообразием существующих структурных мотивов [Chen et al., 2012].

*Актуальность и практическая значимость исследований* связана с тем, что система Na, Ba, B // O, F объединяет основные растворители для выращивания одного из важнейших нелинейно-оптических кристаллов УФ диапазона – низкотемпературной модификации бората бария  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ВВО), а также представляет потенциальный интерес для поиска новых боратов и фторидоборатов с перспективными оптическими и нелинейно-оптическими свойствами.

Сочетание свойств  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – широкий диапазон прозрачности (от 185 до 2500 нм); высокое значение коэффициента нелинейной восприимчивости ( $d_{22}$  (1064нм) = 2.20 пм/В); большое двупреломление ( $\Delta n = 0.113$ , 1064 нм), низкая дисперсия в диапазоне от 204 до 1500 нм; хорошие физические, химические и механические свойства – делают кристалл ВВО одним из наиболее востребованных нелинейно-оптических кристаллов, оптимальным для генерации четвертой и пятой гармоник лазеров на неодиме (с длинами волн 266 и 213 нм, соответственно) [Rehse, Lee, 2002; Гурзаян и др., 1991; Nikogosyan, 2005]. Другим важнейшим применением являются электрооптические ячейки Покельса.

Соединение BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> является солью ромбической модификации метаборной кислоты  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>, кубическая модификация которой соответствует одному из простейших минералов бора *метабориту*. Основой структуры BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций) являются изолированные метаборатные кольца  $[B_3O_6]^{3-}$ . Согласно теории анионных групп [Chen et al., 1989b; Chen et al., 2006; Chen et al., 2012], среди боркислородных соединений именно эта группа характеризуется наиболее высокими значениями квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости. Природных аналогов *метаборатов* – соединений, в структуре которых присутствуют изолированные  $[B_3O_6]^{3-}$  кольца, – обнаружить не удалось. Барий не является основным минералообразующим катионом в боратах, известно весьма ограниченное количество редких боросиликатов бария [Milton et al., 1955; Vlasov, 1966; Moore et al., 1982 и др.].

Исследование системы Na, Ba, B // O, F привело к открытию новых боратов и фторидоборатов с перспективными свойствами, в том числе, *фторидоортоборатов*, проявляющих анионный гетеровалентный изоморфизм. Известно, что изоморфные замещения являются мощным и гибким способом управления свойствами соединений, стабилизации желательного структурного типа. Наиболее распространен изовалентный изоморфизм, основные закономерности которого сформулированы еще Гольдшмидтом. Также известны различные виды гетеровалентного изоморфизма: гетеровалентный катионный изоморфизм с изменением числа ионов в элементарной ячейке [Fedorov, 2000]; сопряженный катионный и катионно-анионный изоморфизм [Урусов, 1977]. Случай анионного гетеровалентного изоморфизма чрезвычайно редки. Сравнительный анализ структур ряда природных и синтетических фторидоортоборатов позволил выявить механизм анионного группового замещения, а также функциональное сходство с четырехзарядным тетраэдрическим анионом  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Обнаруженная цепочка изоморфных замещений имеет непосредственное отношение к давней минералогической дискуссии о возможности изоморфного вхождения бора в силикаты [Белов, 1960], предлагая конкретный кристаллохимический механизм для реализации как этого процесса, так и вхождения гидроксила в силикаты.

Вследствие фазового перехода основным методом выращивания кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  является кристаллизация из высокотемпературных растворов. Ключевым моментом, определяющим реальную структуру и оптическое качество кристаллов, является выбор оптимального по своим свойствам растворителя. Результаты исследований показывают, что используемые для выращивания кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  системы не являются квазибинарными и химически стабильными, что негативно сказывается на качестве кристаллов. Имеющиеся в литературе данные по фазовым равновесиям в системах носят отрывочный и противоречивый характер, что обуславливает необходимость системного комплексного подхода.

**Цель работы:** Определить фазовые равновесия и оптимизировать состав растворителя для выращивания кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , а также новых оптических сред в четверной взаимной системе Ba, Na, B // O, F. Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Методами физико-химического анализа определить фазовые равновесия в подсистемах: тройных BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O, BaO–BaF<sub>2</sub>–BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, тройной взаимной Na, Ba // BO<sub>2</sub>, F.
2. Сопоставить результаты серии экспериментов по выращиванию объемных кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  в различных подсистемах четверной взаимной системы Ba, Na, B // O, F.
3. На основании результатов комплексного физико-химического исследования системы и экспериментов по выращиванию объемных кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  оптимизировать состав растворителя.
4. Определить кристаллохимические особенности новых боратов и фторидоборатов.
5. Выявить кристаллохимические закономерности гетеровалентного анионного изоморфизма во фторидоортоборатах.
6. Разработать методику получения объемных кристаллов новых фторидоборатов, изучить их свойства и взаимосвязь с кристаллохимическими особенностями соединений.

**Наиболее важные научные результаты, полученные соискателем**

1. Вследствие обменного взаимодействия в тройной взаимной системе Na, Ba // BO<sub>2</sub>, F образуется новое тройное соединение – *метафторидоборат натрия-бария*  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ . Фазовый комплекс данной системы состоит из полей первичной кристаллизации пяти соединений (NaF, BaF<sub>2</sub>, NaBO<sub>2</sub>, BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ), разделенных кривыми моновариантного плавления и восемью неинвариантными точками: четырьмя двойными эвтектиками, двумя тройными эвтектиками и двумя тройными перитектиками. Тройная взаимная система Na, Ba // BO<sub>2</sub>, F представляет собой новый тип

тройных взаимных систем, в которых образуется тройное соединение при отсутствии двойных.

2. При выращивании кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{BaF}_2$  в стандартной атмосфере вследствие пирогидролитического разложения  $\text{BaF}_2$  происходит изменение состава исходного высокотемпературного раствора и переход к системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{BaF}_2$ – $\text{BaO}$ , что приводит к сокристаллизации соединений  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ . В системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{NaF}$  между  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  и  $\text{NaF}$  происходит химическое взаимодействие с образованием продуктов реакции  $\text{BaF}_2$  и  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ . Последующий пирогидролитический разложение  $\text{BaF}_2$  приводит к изменению состава высокотемпературного раствора. В системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{NaBaVO}_3$ – $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$  существует область составов не подверженных пирогидролитическому и химическому взаимодействию между соединениями.

3. Изоморфизм  $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$  является основным механизмом замещения аниона  $(\text{BO}_3)^{3-}$  анионами фтора во фторидоортоборатах, примерами которых являются новые фазы  $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ,  $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ . В облученных кристаллах  $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ,  $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$  образуются центры окраски, связанные с переходами между  $p$ -подуровнями иона  $\text{O}_{x1}^-$  в позиции  $\text{F}_{x1}^-$  дефектного  $[\text{F}_4]^{4-}$  тетраэдра, который является специфической особенностью данной структуры и изоморфно замещается группой  $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ . Интенсивность поглощения, наведенного рентгеновским излучением, падает под воздействием длинноволнового излучения (от 300 до 450 нм) и при нагревании (до 300–450 К).

#### Научная новизна

1. В тройной системе  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{BaO}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  открыты новые соединения:  $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$  ( $Ia\bar{3}d$ ,  $a = 15.783 \text{ \AA}$ ,  $Z = 16$ ) и  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$  ( $\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3=2.5:1$ ) ( $P2_12_12_1$ ,  $a = 9.590 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.66 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.92 \text{ \AA}$ ,  $Z = 12$ ). Построены фазовые диаграммы подсистем:  $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ – $\text{NaBaVO}_3$ – $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{NaBaVO}_3$ – $(\text{NaBO}_2)_2$ .

2. Установлено, что система  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{NaF}$  не является квазибинарной, как это считалось ранее. В системе происходит химическое взаимодействие с образованием нового фторидометабората натрия-бария  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  ( $P6_3/m$ ,  $a = 7.346(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.636(2) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ), в полюс которого смещается центр триангуляции тройной взаимной системы  $\text{Ba}$ ,  $\text{Na} // \text{BO}_2$ ,  $\text{F}$ . Построена фазовая диаграмма системы  $\text{Ba}$ ,  $\text{Na} // \text{BO}_2$ ,  $\text{F}$ , которая относится к новому типу тройных взаимных систем.

3. Построены фазовые диаграммы подсистем  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}$ ,  $\text{BaF}_2$ – $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ . В системе  $\text{BaF}_2$ – $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$  открыты соединения  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$  ( $a = 7.605$ ,  $b = 14.843 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.291 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ) и твердые растворы  $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$  ( $P6_3$ ).

4. Открытие нецентросимметричных твердых растворов  $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$  и  $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$  в сочетании с детальным исследованием их структуры позволило прояснить кристаллохимию замещения  $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$  во фторидоортоборатах. Установлено, что замещение  $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$  приурочено к тетраэдрическим анионным группам  $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$  и происходит с формированием необычных ассоциатов  $[\text{F}_4]^{4-}$ , кристаллохимически сходных с четырехзарядным тетраэдрическим анионом  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .

5. Разработаны методики выращивания кристаллов  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ,  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ,  $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ,  $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$  оптического качества, изучены оптические и магнитные свойства. Установлено, что появление фиолетовой окраски в облученных кристаллах  $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$  и  $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$  связано с переходами между  $p$ -подуровнями иона  $\text{O}_{x1}^-$  в позиции  $\text{F}_{x1}^-$   $[\text{F}_4]^{4-}$ -тетраэдра, который является специфической особенностью структуры соединений и изоморфно замещается группой  $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ .

#### Практическая значимость работы

1. Комплексное исследование фазовых равновесий четверной взаимной системы  $\text{Na}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{B} // \text{O}$ ,  $\text{F}$  привело к открытию новых соединений, представляющих практический интерес. Новый фторидометаборат  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  в терагерцовом диапазоне от 0.2 до 2 ТГц характеризуется более предпочтительными свойствами для поляризационных, чем широко используемая в настоящее время высокотемпературная модификация бората

бария:  $\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4 \Delta n/n=0.22/2.73 = 0.08$ ,  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} \Delta n/n = 0.45/2.85 = 0.16$ . Разработана методика выращивания кристаллов оптического качества, заявка на изобретение находится на рассмотрении.

2. Структурное сходство анионных групп  $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ ,  $[\text{F}_4]^{4-}$  и  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , проявляющееся не только в существовании силикатных аналогов фторидоортоборатов, но и непосредственно в изоморфизме по схеме  $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-} \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$  (минерал *перцевит*), может быть использовано для дизайна фторидоборатных материалов на основе различных ортосиликатных структур, а также для создания смешанных галогенидоортоборато-ортосиликатных композиций.

3. Кристаллы  $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$  и  $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$  могут быть использованы в качестве детекторов рентгеновского излучения.

4. На основании результатов исследования фазовых диаграмм и экспериментов по выращиванию кристаллов  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  в различных подсистемах четверной взаимной системы Ba, Na, B // O, F определена область составов растворителя в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-NaBaVO}_3\text{-Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ , позволяющая воспроизводимо получать кристаллы  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  высокого оптического качества.

**Соответствие диссертации специальности, по которой она рекомендуется к защите:** Диссертационная работа Т.Б. Беккер представляет собой научно-квалификационную работу, посвященную исследованию фазообразования в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F в сочетании с детальным изучением кристаллохимии новых боратов и фторидоборатов, взаимосвязи их атомного строения с химическими и физическими свойствами, а также методов получения новых материалов. **Область исследования полностью соответствует формуле специальности 25.00.05 по геолого-минералогическим наукам**, а именно пунктам: **19** – методы выращивания монокристаллов, **18** – рентгеноструктурный анализ минералов и синтетических веществ, прецизионные методы анализа распределения электронной плотности в кристаллах.

Работа выполнена в соответствии с программой приоритетных направлений фундаментальных исследований РАН «Программа П.7.5. Функциональные материалы и структуры для приборов твердотельной техники. Электроника, оптика, системы памяти, сенсоры», а также в рамках проекта РФФИ 06-02-08000-офи (2006-2007 гг.) «Исследование механизма и кинетики роста кристаллов  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  (LVO) и  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  (BVO) для широкоапертурных преобразователей лазерного излучения»; Интеграционного проекта №5.3б «Нелинейно-оптические кристаллы больших размеров для усилительных каскадов мультитераваттных и петаваттных лазерных систем»; международного контракта (2007-2012 гг.) «Исследование, усовершенствование, оптимизация и разработка методики выращивания кристаллов  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  (LVO) и  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  (BVO) в статических и динамически изменяющихся тепловых полях различной симметрии», Crystal Laser, Нанси, Франция; проекта DAAD (2012) A1200737, «Исследование фазовых равновесий в четверной взаимной системе Na,Ba,B//O,F», Университет Людвиг-Максимилиана, Мюнхен, Германия, руководитель; проекта РФФИ 13-03-12158-офи-м (2013-2015) «Гетеровалентный анионный изоморфизм как способ кристаллохимического дизайна фторидоборатов с заданными свойствами», руководитель.

#### **Апробация результатов исследования**

Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, были представлены автором на многочисленных научных конференциях, в том числе на 12, 13, и 14 Международных школах по росту кристаллов (Берлин, Германия, 2004; Парк Сити, США, 2007; Далянь, Китай 2010) и 14, 15, 16 и 17 Международных конференциях по росту кристаллов (Гренобль, Франция, 2004; Солт-Лейк-Сити, США, 2007; Пекин, Китай, 2010; Варшава, 2013), Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2008), Национальной румынской конференции по новым материалам (Брашов, Румыния, 2009), IX и X Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу

(Пермь, 2010; Самара, 2013), XVII Международном совещании по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2011), XXII Конгрессе и Международной ассамблее союза кристаллографов (Мадрид, Испания, 2011), III Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Новосибирск, 2013).

#### **Личный вклад соискателя**

Постановка задач, программа экспериментов, расшифровка результатов, их анализ, выводы, формулировки защищаемых положений, научной новизны и практической значимости сделаны лично автором. Эксперименты по исследованию фазовых диаграмм и ростовые эксперименты проведены лично автором или при его непосредственном участии.

#### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 28 статьях в рецензируемых журналах по перечню ВАК, получено одно авторское свидетельство, еще одна заявка на изобретение находится на рассмотрении.

#### **Статьи в рецензируемых научных журналах по перечню Web of Science и ВАК:**

1. Кононова Н.Г., Кох А.Е., **Беккер Т.Б.**, Фурманова Н.Г., Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Федоров П.П. Выращивание кристаллов и структура ортобората натрия-бария  $\text{NaBaVO}_3$  // **Кристаллография**. 2003. Т. 48. №6. С. 1114–1116.
2. Кох А.Е., Кононова Н.Г., **Беккер Т.Б.**, Фурманова Н.Г., Максимов Б.А., Болотина Н.Б., Сульянов С.Н., Федоров П.П., Ткаченко Е.А., Кузнецов С.В., Соболев А.А., Каргин Ю.Ф. Новый ортоборат натрия-бария  $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$  // **ЖНХ**. 2004. Т. 49. № 7. С. 1078–1082.
3. Кох А.Е., Кононова Н.Г., **Беккер Т.Б.**, Влезко В.А., Мокрушников П.В., Попов В.Н. Изменение симметрии и вращение теплового поля как новый метод управления процессами теплопереноса при выращивании кристаллов (на примере  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) // **Кристаллография**. 2005. Т. 50. № 1. С. 169–176.
4. Kokh A.E., Popov V.N., **Bekker T.B.**, Kononova N.G., Kokh K.A., Mokrushnikov P.V. Melt-solution BBO crystal growth under change of the heat field symmetry and its rotation // **J. Crystal Growth**. 2005. V. 275. № 1-2. P. e669–e674.
5. Кох А.Е., Кононова Н.Г., Федоров П.П., **Беккер Т.Б.**, Кузнецов С.В. Выращивание объемных кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  высокого оптического качества в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaBaVO}_3$  // **Неорганические материалы**. 2005. Т. 41, № 1. С. 64–69.
6. Кох А.Е., Кононова Н.Г., **Беккер Т.Б.**, Каргин Ю.Ф., Фурманова Н.Г., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Ткаченко Е.А. Фазовая диаграмма системы  $\text{BaO-BaB}_2\text{O}_4$  // **ЖНХ**. 2005. Т. 50. № 11. С. 1868–1872.
7. Fedorov P.P., Kokh A.E., Kononova N.G., **Bekker T.B.** Investigation of phase equilibria and growth of BBO ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) in  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  ternary system // **J. Crystal Growth**. 2008. V. 310. № 7-9. P. 1943–1949.
8. Кох А.Е., Кононова Н.Г., **Беккер Т.Б.**, Федоров П.П., Нигматулина Е.А., Иванова А.Г. Исследование роста кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaF}$  и новый фторборат  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  // **Кристаллография**. 2009. Т. 54. №1. С.125–131.
9. **Bekker T.B.**, Kokh A.E., Kononova N.G., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V. Crystal growth and phase equilibria in the  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaF}$  system // **Crystal Growth & Design**. 2009. V. 9. № 6. P. 4060–4063.
10. Кох А.Е., Кононова Н.Г., **Беккер Т.Б.**, Федоров П.П., Кузнецов С.В. Фазовые равновесия в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaF}$  // **Неорганические материалы**. 2010. Т.46. №1. С.77–80.
11. **Беккер Т.Б.**, Кононова Н.Г., Кох А.Е., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Фазовые равновесия по разрезу  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F-BaF}_2$  // 2010. Т. 55. №5. С. 930–934.
12. Kokh A.E., **Bekker T.B.**, Vlezko V.A., Kokh K.A. Development of the  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  crystal growth technique in the heat field of three-fold axis symmetry // **J. Crystal Growth**. 2011. V. 318. № 1. P. 602–605.

13. **Bekker T.B.**, Kokh A.E., Fedorov P.P. Phase equilibria and beta-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal growth in the BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub> system // **CrystEngComm**. 2011. V.13. P. 3822–3826.
14. **Bekker T.B.**, P.P.Fedorov, Kokh A.E. The ternary reciprocal system Na, Ba // BO<sub>2</sub>, F // **Crystal Growth & Design**. 2012. V. 12 (1). P. 129–134.
15. **Беккер Т.Б.**, Кох А.Е., Федоров П.П., Стонога С.Ю. Исследование фазовых равновесий и выращивание кристаллов beta – BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в системе BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- Ba<sub>2</sub>Na<sub>3</sub>[B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sub>2</sub>F // **Кристаллография**. 2012. Т. 57. №2. С. 356–360.
16. Rashchenko S.V., **Bekker T.B.**, Bakakin V.V., Seryotkin Yu.V., Shevchenko V.S., Kokh A.E., Stonoga S.Yu. New Fluoride Borate Solid-solution Series Ba<sub>4-x</sub>Sr<sub>3+x</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4-y</sub>F<sub>2+3y</sub> // **Crystal Growth & Design**. 2012. V. 12 (6). P. 2955–2960.
17. **Беккер Т.Б.**, Федоров П.П., Кох А.Е. Фазообразование в системе BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub> // **Кристаллография**. 2012. Т. 57. №4. С. 643–647.
18. Уракаев Ф. Х., **Беккер Т. Б.**, Стонога С. Ю., Шевченко В. С., Кох А. Е. Влияние механической активации на свойства шихты для выращивания кристаллов BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Ba<sub>2</sub>Na<sub>3</sub>[B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sub>2</sub>F // **Известия РАН. Серия физическая**. 2012. Т. 76. № 7. С. 923–927.
19. **Bekker T. B.**, Rashchenko S. V., Bakakin V. V., Seryotkin Yu. V., Fedorov P.P., Kokh A. E., Stonoga S. Yu. Phase formation in the BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – BaF<sub>2</sub> – BaO system and new non-centrosymmetric solid-solution series Ba<sub>7</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4-x</sub>F<sub>2+3x</sub> // **CrystEngComm**. 2012. V.14. P. 6910–6915.
20. Solntsev V.P., Yelisseyev A.P., **Bekker T.B.**, Kokh A.E., Stonoga S.Yu., Davydov A.V., Maillard A. Growth and optical properties of Yb<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> codoped BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals // **Optics Communications**. 2012. V.285. P. 5205–5209.
21. Rashchenko S.V., Likhacheva A. Yu., **Bekker T.B.** Preparation of a macrocrystalline pressure calibrant SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Sm<sup>2+</sup> suitable for the HP-HT powder diffraction // **High Pressure Research**. 2013. V.33, №4. P. 720–724.
22. Rashchenko S.V., **Bekker T.B.**, Bakakin V.V., Seryotkin Yu.V., Kokh A.E., Gille P., Popov A.I., Fedorov P.P. A new mechanism of anionic substitution in fluoride borates // **J. Applied Crystallography**. 2013. V.46. P. 1081–1084.
23. Antsygin V.D., Mamrashev A.A., Nikolaev N.A., Potaturkin O.I., **Bekker T.B.**, Solntsev V.P. Optical properties of borate crystals in terahertz region // **Optics Communications**. 2013. V.309. pp. 333–337.
24. Yelisseyev A.P., Jiang X., Solntsev V.P., **Bekker T.B.**, Lin Z. Optical and magnetic properties of Ba<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F single crystals // **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2014. V.16. P. 24884–24891.
25. **Беккер Т.Б.**, Федоров П.П. Новый тип тройных взаимных систем: система Na, Ba // BO<sub>2</sub>, F // **ЖНХ**. 2014. Т.59, №12. 1754–1758.
26. Ращенко С.В., Бакакин В.В., Козлова С.Г., **Беккер Т.Б.**, Федоров П.П. Особенности анионного изоморфизма во фторидоборатах // **ЖСХ**. 2015. Т. 26, №1. С. 91–98.
27. Solntsev V.P., **Bekker T.B.**, Yelisseyev A.P., Davydov A.V., Surovtsev N.V., Adichtchev S.V. Growth and optical properties of Nd<sup>3+</sup>-doped Ba<sub>2</sub>Na<sub>3</sub>[B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sub>2</sub>F crystals // **J. Cryst. Growth**. 2015. V. 412. P. 49–53.
28. Yelisseyev A.P., Solntsev V.P., Jiang X., **Bekker T.B.**, Lin Z., Fedorov P.P. Electronic structure, magnetic and optical properties of the Ba<sub>7</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4-x</sub>F<sub>2+3x</sub> crystal // **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2015 (in press).

Диссертация «Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F» Беккер Татьяны Борисовны рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Заключение принято на расширенном заседании лаборатории роста кристаллов №447 ИГМ СО РАН. Присутствовало на заседании – 27 человек, из них 1 академик, доктор геол.-мин. наук, 2 докторов геол.-мин. наук, 2 докторов физ.-мат. наук, 2 докторов технических наук, 1 доктор химических наук, 7 кандидатов геол.-мин. наук, 4 кандидатов химических наук, 2 кандидатов физ.-мат. наук, 1 младший научный сотрудник, 1 аспирант, 2 инженеров, 2 студентов. Результаты открытого голосования по вопросу принятия заключения по диссертации Т.Б. Беккер: «за» 27 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол №447/2015-1 от 10 февраля 2015 г.

Заключение оформил:



---

*Кох Александр Егорович,  
доктор технических наук, заведующий  
лабораторией Роста кристаллов (№ 447)  
ИГМ СО РАН*