

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**  
на диссертационную работу Беккер Татьяны Борисовны  
«Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, В // О, F»,  
представленную диссертационному совету Д 003.067.02 на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук по специальности  
25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертационная работа Т.Б. Беккер направлена на решение фундаментальной проблемы – определение фазовых равновесий в четверной взаимной системе Na, Ba, В // О, F, а также разработку физико-химических и кристаллохимических основ воспроизводимого выращивания кристаллов боратов и фторидоборатов с заданными свойствами. Одной из конкретных целей являлась оптимизация состава растворителя для выращивания одного из важнейших нелинейно-оптических кристаллов ультрафиолетового (УФ) диапазона  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на основании изучения фазовых равновесий в системе Na, Ba, В // О, F в сочетании с исследованием структурно-генетических закономерностей «состав-структура-свойство» новых фторидоборатов. Работа относится к междисциплинарным, что обусловлено ее кристаллографической и физико-химической направленностью, тесной связью с минералогией, материаловедением, кристаллофизикой и рядом других смежных областей.

В названии диссертации отражена доминирующая часть работы, но оно не охватывает всего содержания большой комплексной работы, в которой синтез (а в природных условиях – генезис) выступает четвертым звеном, дополняющим классическую триаду «состав-структура-свойства» синтезированных соединений.

**Актуальность темы.** Актуальность диссертационной работы Т.Б. Беккер обусловлена тем, что боратные системы в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные для создания новых оптических материалов. В связи с этим особое значение приобретает исследование методов воспроизводимого выращивания кристаллов с уникальными свойствами. Работа направлена на получение, анализ, интерпретацию обширных экспериментальных данных с использованием комплекса современных физико-химических методов. Несмотря на то, что объект исследований – многокомпонентные борсодержащие расплавы – чрезвычайно сложен для изучения из-за высокой вязкости и корродирующей способности расплавов, подверженности пиролизу, автору удалось оптимизировать состав растворителя для выращивания кристаллов  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, выявить закономерности фазообразования в системе, получить новые монокристаллы, востребованные современной наукой и практикой, установить взаимосвязь кристаллохимических особенностей новых соединений с их свойствами,

Хотя в большинстве случаев материалы с функциональными свойствами не имеют аналогов среди природных соединений, в работе получен результат, имеющий существенное значение для минералогии: сравнительный анализ структур ряда природных и синтетических фторидоборатов позволил выявить механизм анионного группового замещения  $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$ , а также структурное сходство указанных групп с четырехзарядным тетраэдрическим анионом  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Предложенная в работе схема изоморфного замещения может служить одним из механизмов внедрения воды в структуры номинально безводных силикатов в условиях мантии Земли.

**Научная новизна исследований и полученных результатов.** На основе более 3000 экспериментов по исследованию фазовых диаграмм борсодержащих систем и нескольких сотен экспериментов по выращиванию объемных кристаллов и комплексному изучению продуктов экспериментов автором получено несколько важнейших результатов:

– В тройной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  охарактеризованы открытые автором новые соединения:  $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$  и  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ . Построены фазовые диаграммы подсистем:  $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6-\text{NaBaBO}_3-\text{BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaBaBO}_3-(\text{NaBO}_2)_2$ .

– Автором установлено, что система  $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaF}$  не является квазибинарной, как это считалось ранее. Она относится к новому типу тройных взаимных систем, в которой происходит химическое взаимодействие с образованием нового *фторидометабората* бария-натрия  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ . Построена фазовая диаграмма  $\text{Na, Ba} // \text{BO}_2, \text{F}$ .

– Построены также фазовые диаграммы подсистем  $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2-\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ . В системе  $\text{BaF}_2-\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$  автором открыты и охарактеризованы новое соединение  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$  и твердые растворы  $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ .

– Еще одно открытие автора связано с твердыми растворами  $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$  и  $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ . Кристаллохимический анализ ряда природных и синтетических фторидоортоборатов позволил автору обнаружить необычное замещение  $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$  в этих соединениях с образованием вместо групп  $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$  ассоциатов  $[\text{F}_4]^{4-}$ . Установлено их топологическое подобие тетраэдрическим анионам  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Рассмотрен механизм этого необычного анионного группового замещения в сравнении с таким же  $[\text{F,OH}]_4^{4-}$ , найденным в минералах (перцевит, еремеевит), а также  $(\text{OH})_4^{4-}$  (гидрогроссуляры). А недавно Креписсон (Crepisson, 2014) экспериментально подтвердил возможность образования смешанных тетраэдрических ассоциатов  $[\text{F,OH}]_4^{4-}$ , замещающих кремнекислородные тетраэдры в структуре оливина. И таким образом выстраивается цепочка  $[\text{F,OH}]_4^{4-} - [(\text{BO}_3)(\text{F,OH})]^{4-} - [\text{SiO}_4]^{4-}$ , которая позволяет привлечь внимание к сопряженному вхождению ортоборат-, фторид- и гидроксид-анионов в структурах силикатов.

- Очень важным результатом является разработка 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 их оптические и магнитные свойства. Установлено, что в двух последних соединениях при облучении их кристаллов появляется фиолетовая окраска, которая исчезает при воздействии излучением с длинами волн от 300 до 450 нм или при нагревании до 300-450 К, что позволяет управлять пространственным распределением центров окраски.

- Несомненным достоинством работы является использование рентгеноструктурного анализа для уточнения химического состава синтезированных новых соединений и объяснения их свойств. Результаты этих структурных расшифровок пополняют кристаллохимические данные о неорганических соединениях и их потенциальных природных аналогов. Так в структуре  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$  установлено одновременное присутствие анионов  $(\text{BO}_3)_2$  и  $(\text{B}_2\text{O}_5)$ , что является редким, в природе пока не обнаруженным, сочетанием. Все структуры уточнены до низких значений R-факторов, что свидетельствует о достоверности полученных данных и высокой квалификации диссертанта. Например, в структуре  $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$  при интерпретации статистического распределения пирамид

$[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$  и  $[\text{4F}]^{4-}$  уточнялись заселенности позиций не только атомов О, F но и В, для которого заселенность эквивалентна менее, чем одному атому водорода.

**Практическая значимость работы** базируется на полученных в работе результатах фундаментальных исследований.

– Открыты новые соединения, представляющие практический интерес. В частности, новый фторидометаборат  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  больше подходит для поляризационных применений, чем широко используемая в настоящее время высокотемпературная модификация бората бария  $\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4$ . Разработана методика выращивания кристаллов  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  оптического качества, по которой подана заявка на изобретение.

– Найдена область составов растворителей 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.

– Изученный автором изоморфизм по схеме  $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-} \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$  может быть использован для создания смешанных галогенидо-ортоборато-ортосиликатных композиций, аналогичных минералу перцевиту.

– 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.

**Общая характеристика работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 423 наименований. Объем диссертации составляет 279 страниц, в том числе 145 рисунков и 40 таблиц.

В *первой главе* (ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)) приведены довольно полные сведения о кристаллохимических особенностях природных соединений бора, а также рассмотрены существующие подходы к классификации боратов.

Достаточно детально изложены основные кристаллофизические принципы нелинейно-оптического преобразования излучения в одноосных кристаллах и проведен сравнительный анализ свойств и их взаимосвязей с особенностями структуры.

Детально описаны свойства кристаллов  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , проанализированы физико-химические проблемы получения кристаллов  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  оптического качества, обосновывается необходимость комплексного исследования четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F, объединяющей основные растворители для выращивания кристаллов  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ , что представляет потенциальный интерес для поиска новых оптических сред.

Обзор написан ясным литературным языком, хорошо иллюстрирован и представляет отдельный интерес для исследователей кристаллов боратов.

Во *второй главе* (ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Na, Ba, B // O, F) представлены результаты физико-химического исследования системы Na, Ba, B // O, F, а именно двух тройных и одной тройной взаимной подсистем. Для исследования фазовых равновесий автор применял методы твердофазного синтеза, дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа, модифицированный метод визуально-политермического анализа, спонтанной кристаллизации. Для исследования кристаллических фаз – методы рентгеноструктурного

анализа, оптической спектроскопии, фото-, рентгено- и термолюминесценции, спектроскопии комбинационного рассеяния и электронно-парамагнитного резонанса. Отличительной особенностью работы является широкое использование методов рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, что позволило открыть и структурно охарактеризовать в данной системе пять новых фаз.

На основе обзора существующих классификаций тройных взаимных систем сделан вывод о принадлежности системы Na, Ba //  $\text{VO}_2$ , F к новому, еще не описанному в литературе типу тройных взаимных систем, в которых происходит образование тройного соединения при отсутствии двойных. Открытие *фторидометабората*  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ , названного зарубежными коллегами двупреломляющим материалом нового поколения, и разработка методики получения монокристаллов оптического качества, позволили автору оформить заявку на патент.

*Третья глава* (ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  В СИСТЕМЕ Na, Ba, B // O, F) посвящена сравнительному анализу различных растворителей изучаемой системы и качества выращенных кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . Автор обсуждает основные методы, позволяющие оценивать качество кристаллов, одним из которых является отсутствие рассеивающих центров. Установлено, что возникновение рассеивающих центров в кристаллах  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  связано с концентрацией натрия в исходном высокотемпературном расплаве, и как следствие, концентрацией натрия в кристалле  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . На основании физико-химического анализа фазовых равновесий системы Na, Ba, B // O, F и результатов экспериментов по выращиванию кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  определена область составов в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ - $\text{NaBaVO}_3$ - $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ , позволяющая воспроизводимо получать кристаллы  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  высокого оптического качества.

В третьей главе описаны также оптические свойства легированных редкими землями кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ .

В *четвертой главе* (ФТОРИДИБОРАТЫ С НОВЫМ ТИПОМ АНИОННОГО ИЗОМОРФИЗМА) представлены исследования нового типа анионного изоморфизма во фторидоортоборатах. Сравнительный рентгеноструктурный анализ двух новых фаз позволил выявить механизм гетеровалентного анионного изоморфизма во фторидо-ортоборатах, подтвержденный анализом структур ряда природных и синтетических соединений. Обобщение обнаруженного автором во фторидоборатах изоморфизма в виде цепочки  $[(\text{F},\text{OH})_4]^{4-} \leftrightarrow [(\text{BO}_3)(\text{F},\text{OH})]^{4-} \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$  позволяет объединить разрозненные наблюдения, опубликованные ранее, и привлечь внимание к сопряженному вхождению ортоборат-, фторид- и гидроксид-анионов в структуры силикатов. Новый тип анионного изоморфизма, изученный автором, очень интересен тем, что является групповым изовалентным изоморфизмом с тетраэдрическим комплексом слабо взаимодействующих атомов фтора, и безусловно привлечет к себе внимание исследователей.

Следует подчеркнуть, что система  $\text{BaO}$ - $\text{BaF}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ , в которой были открыты новые фторидоортобораты, чрезвычайно сложна для исследований. Ни в одной из работ зарубежных коллег по фазообразованию в данной системе, авторы не указывают размеры кристаллов и не приводят их фотографий, а свойства соединений определены на синтезированных порошках или рассчитаны теоретически. Т.Б. Беккер удалось получить монокристаллические образцы оптического качества, исследовать оптические и магнитные

свойства. Установлена природа наведенных оптических центров, обуславливающих темно-фиолетовый цвет кристаллов – явления, ранее не описанного для кристаллов боратов, – их взаимосвязь с наличием в структуре изоморфной тетраэдрической группы. Этот результат имеет не только фундаментальное значение, но и открывает возможности практического использования кристаллов фторидоборатов для детектирования рентгеновского излучения и создания лазеров на центрах окраски.

Раздел *заключение* подводит итоги проведенных исследований.

Одной из сильных сторон работы, которую следует отметить, является обязательное использование рентгеноструктурного анализа для установления составов новых соединений, что далеко не всегда встречается при исследовании фазовых равновесий. Так, на страницах 83-89 литературного обзора приведены фазовые диаграммы, взятые из соответствующих источников (Быков и др., 1994; Zhuang et al., 1996 и др.), с рядом ошибочно указанных составов соединений. На разрезе  $BaB_2O_4-NaF$  Быковым с соавторами (1994) закристаллизовано соединение, состав которого указан как  $NaBaF_3$  (рис. 1.3\_11). По данному соединению японским автором был даже оформлен патент (!). В действительности, состав соединения, кристаллизующегося на разрезе  $BaB_2O_4-NaF$ , соответствует  $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ , что убедительно показано автором работы. Другой пример описан на стр. 213. В работе Zhang et al. (2009) сообщалось о получении стехиометричного соединения  $Ba_3Sr_4(BO_3)_3F_5$ , которое на самом деле является промежуточным членом твердого раствора  $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ .

**Вопросы и замечания.** У оппонента нет принципиальных замечаний к обсуждаемой фундаментальной работе. Напрашивается предложение опубликовать диссертацию как монографию по синтезу, структуре и свойствам боратов.

В качестве незначительных замечаний можно отметить следующие:

1. Автор не поясняет в работе - с какой целью проведено легирование кристаллов  $\beta$ - $BaB_2O_4$  редкими землями (глава 3).

2. Недостаточно полно освещены вопросы, связанные с изоморфным замещением во фторидоборатах. Вполне уместным оказалась бы краткое рассмотрение основных типов изоморфного замещения и место в современной классификации изоморфных замещений рассматриваемого в работе анионного замещения.

3. В не стехиометричных соединениях  $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$  и  $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$  нет пояснений к пределам значений  $x$  и  $y$ .

4. Во всех таблицах «кристаллографические данные и характеристики эксперимента», кроме одной (4.1\_4), не приводится R-фактор усреднения эквивалентных отражений. А между тем эта величина является важной характеристикой качества дифракционного эксперимента.

5. Нельзя согласиться с автором (стр. 196), что «случаи анионного гетеровалентного изоморфизма чрезвычайно редки». Напротив, такого рода изоморфизм в минералах более распространен, чем изовалентный. Например, в эвдиалитах (см. Расцветаева и др. Минералы группы эвдиалита. 2012. 230 с.) помимо классического анионного замещения типа  $O^{2-} - F^- - Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$  описаны изоморфные замещения с участием анионных групп  $[CO_3]^{2-}$ ,  $[SO_4]^{2-}$ ,  $[SiO_4]^{4-}$ ,  $[AlO_4]^{5-}$ ,  $[MnO_4]^{6-}$  и даже  $[NbO_6]^{7-}$ ,  $[WO_6]^{7-}$ ,  $[TiO_6]^{8-}$ .

6. На рисунке 4.1\_5. не понятно что имеется в виду под «серым полиэдром».

7. К сожалению, не для всех расшифрованных соединений приводятся таблицы координат и межатомных расстояний, в частности для нового интересного соединения  $Ba_5(VO_3)_2(B_2O_5)$  (стр.106-108) структурные данные отсутствуют.

В целом, диссертация Т.Б. Беккер представляет собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Результаты работы являются новыми, оригинальными, не имеют аналогов и своевременно опубликованы в рецензируемых журналах, в том числе в многочисленных международных изданиях с высоким импакт-фактором. Анализ диссертации и опубликованных работ Т.Б. Беккер свидетельствует о высокой актуальности темы исследования, обоснованности научных положений и выводов. Практическая и научная значимость работы определяется также престижными грантами, которыми финансово поддерживались проводимые Т.Б. Беккер исследования.

Тема и содержание диссертации полностью соответствуют коду специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография» по геолого-минералогическим наукам. По актуальности и новизне полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация Т.Б. Беккер соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в п.9 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842», а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Главный научный сотрудник  
Института кристаллографии РАН\*  
Доктор геол.-мин. наук  
Расцветаева Рамиза Кераровна

19.05.2018

Подпись Р.К. Расцветаевой заверяю.  
Чл. ученого секретариата ИКГ РАН

Алекс / О.А. Алексеева



\*Адрес организации: 119333, г. Москва, Ленинский проспект, дом 59, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова. Тел.: 8 (499) 135-63-11. Факс: 8 (499) 135-10-11. Электронная почта: [office@crys.ras.ru](mailto:office@crys.ras.ru)