

ОТЗЫВ

официального оппонента С.К. Филатова на диссертацию Беккер Татьяны Борисовны «Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba // O, 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 относится к междисциплинарным исследованиям: она направлена на изучение фазовых равновесий и поиск новых оптических сред в четверной взаимной системе Na, Ba, В // O, F, а также оптимизацию условий роста кристаллов β -BaV₂O₄ и ряда других боратов, таким образом, решение поставленной проблемы вносит фундаментальный вклад как в структурную минералогию, так и в физическую химию и фундаментальное материаловедение.

Актуальность темы. Актуальность диссертационной работы Т.Б. Беккер не вызывает сомнений. Работа посвящена изучению фазообразования и фазовых равновесий в боратных системах, которые в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные для создания новых оптических материалов, что обусловлено кристаллическим строением боратов, а также их хорошими оптическими свойствами, в т. ч. высокими значениями нелинейно-оптических коэффициентов. Одним из важнейших нелинейно-оптических кристаллов УФ диапазона является борат β -BaV₂O₄, выращивание монокристаллов которого затруднено из-за полиморфного перехода, по этой причине оптимизация его условий роста является важным достижением диссертационной работы. Другие бораты также часто обладают полезными физическими, химическими и механическими свойствами, в связи с чем открытие новых боратов и фторидоборатов, полученных в данной работе, является весьма актуальным.

Изучение фазовых равновесий в боратных системах необходимо для последующего изучения и оптимизации условий роста и получения боратов. Широкое использование боратов в различных устройствах оптоэлектроники определяется набором различных структурно-зависимых спектроскопических свойств. В связи с чем выбор **цели исследования** – изучение фазовых равновесий и поиск новых оптических сред в четверной взаимной системе Na, Ba, В // O, F, а также оптимизация условий роста кристаллов β -BaV₂O₄ и ряда новых обнаруженных автором боратов с полезными физическими свойствами, установление закономерностей, определяющих зависимость оптических и магнитных свойств кристаллов от их состава, кристаллического строения и условий синтеза для создания материалов, характеризующихся оптимальными функциональными параметрами – представляется обоснованным, а сама диссертационная работа представляет несомненный научный и практический интерес.

Эта цель в значительной степени достигнута автором, благодаря обширным квалифицированно организованным фундаментальным исследованиям, включающим проведение физико-химического анализа и изучение фазовых равновесий, оптимизацию условий синтеза и рост монокристаллов, изучение свойств.

Научная новизна исследований и полученных результатов. Разработаны новые методические подходы роста монокристаллов с нелинейно-оптическими свойствами в системах боратов Na и Ba и фторидоборатов. Проведено более 3000 экспериментов по исследованию фазовых диаграмм борсодержащих систем и сотни экспериментов по выращиванию β -BaV₂O₄. К основным результатам, характеризующим новизну данного исследования, необходимо отнести следующее:

1. В четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F изучены фазовые равновесия в следующих подсистемах – новой тройной взаимной системе Na, Ba // VO₂, F, тройных системах BaV₂O₄–BaF₂–BaO и Na₂O–BaO–B₂O₃.
 - 1.1. Построена фазовая диаграмма новой тройной взаимной системы Na, Ba // VO₂, F, основные новые результаты ее изучения приведены ниже:
 - Система относится к новому типу тройных взаимных систем, в ней обнаружено новое тройное соединение – фторидометаборат бария-натрия Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F – при отсутствии двойных; изучены фазовые равновесия в системе.
 - Новый фторидометаборат бария-натрия Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F, плавящийся по перитектической реакции, принадлежит частному разрезу BaF₂–NaVO₂, изученному в работе; показано, что система BaV₂O₄–NaF, в котором был обнаружен этот борат, является частным разрезом, а не квазибинарной системой как считалось ранее.
 - 1.2. В системе Na₂O–BaO–B₂O₃ построены фазовые диаграммы ее подсистем Ba₃V₂O₆–NaBaVO₃–BaV₂O₄ и BaV₂O₄–NaBaVO₃–NaVO₂; открыты новые соединения, а именно NaBa₄(VO₃)₂ и Ba₅(VO₃)₂(B₂O₅).
 - 1.3. Изучены фазовые равновесия в системе BaV₂O₄–BaF₂–BaO, в которой обнаружено новое соединение Ba₅(VO₃)₃F и нецентросимметричные твердые растворы Ba₇(VO₃)_{4-y}F_{2+3y}.
2. На основании изучения твердых растворов фторидоборатов Ba_{4-x}Sr_{3+x}(VO₃)_{4-y}F_{2+3y} и Ba₇(VO₃)_{4-y}F_{2+3y} разработано положение о редком анионном замещении (VO₃)³⁻ ↔ 3F⁻.
3. На основе изучения фазовых равновесий в боратных системах разработаны методики выращивания оптически чистых кристаллов хорошо известного бората β -BaV₂O₄ и обнаруженных автором новых боратов Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F, Ba₅(VO₃)₃F, новых твердых растворов Ba₇(VO₃)_{4-y}F_{2+3y} и Ba_{4-x}Sr_{3+x}(VO₃)_{4-y}F_{2+3y}, изучены их оптические и магнитные свойства.

Практическая значимость работы. На основании исследования фазовых равновесий в новой взаимной четверной системе Na, Ba, B // O, F:

- Открыты новые соединения, которые могут быть использованы для нелинейной оптики, а также в качестве детекторов рентгеновского излучения.
- Разработаны методики выращивания монокристаллов нового фторидометабората Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F, который характеризуется лучшими свойствами для поляризационных применений, чем α -BaV₂O₄, β -BaV₂O₄ высокого оптического качества, твердых

растворов $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ и $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$, которые могут быть использованы в качестве детекторов рентгеновского излучения.

- Практическую значимость работы подчеркивает наличие у автора работы охранного документа РФ – авторского свидетельства и подача заявки на изобретение.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из Введения, 4 глав и Заключения. Общий объем диссертации составляет 279 страниц, включая 40 таблиц, 145 рисунков и список цитируемой литературы из 423 наименований.

Первая глава (78 страниц) содержит описание по литературным данным известных в настоящее время особенностей кристаллохимии природных соединений бора; основных принципов взаимосвязей состав–структура–свойства для нелинейно-оптических кристаллов; анализ известных данных по выращиванию основных нелинейно-оптических кристаллов УФ диапазона.

Во второй главе (83 страницы) подробно изложены методики получения и исследования монокристаллов, изучения фазовых диаграмм, а также использованные для этого приборы (в том числе, сконструированная автором специальная печь для выращивания β - BaV_2O_4).

Третья глава (22 страницы) посвящена изучению формирования β - BaV_2O_4 из различных растворителей при различных условиях. Проведены исследования оптической чистоты полученных кристаллов и выбраны условия для воспроизводимого получения кристаллов наиболее высокого качества. Широкий спектр поставленных задач обусловил разнообразие экспериментальных методов, применяемых для характеристики кристаллов.

В четвертой главе (50 страниц) рассматривается новый тип анионного изоморфизма на примере фторидоборатов по результатам их рентгеноструктурного исследования и анализа синтезированных боратов и литературных данных о природных соединениях.

Резюме. Диссертационная работа Татьяны Борисовны, посвященная, прежде всего, разработке методов выращивания крупных монокристаллов боратов β - BaV_2O_4 высокого оптического качества, привела к решению следующих фундаментальных проблем:

1. Изучение фазовых равновесий в новой четверной взаимной системе Na, Ba, V // O, F, именно эти три тысячи опытов по изучению диаграмм состояния систем и синтезу фаз позволили обнаружить ряд новых химических соединений, многие из которых обладают полезными свойствами, и выявить их яркие структурные особенности – необычные анионные изоморфные замещения, расщепление атомных позиций, неполную заселенность позиций, присутствие аниоцентрированных координационных полиэдров – все это делает кристаллохимию соединений, описываемых в диссертации, сложной, и потому интересной.

2. Разработка редкого типа анионного изоморфизма $(BO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$ является крупным научным достижением в кристаллохимии природных и синтетических соединений. По мере совершенствования аппаратуры и программного обеспечения рентгеноструктурного анализа все чаще в расшифровываемых структурах обнаруживается расщепление позиций. Новые, обнаруженные Т.Б. Беккер, соединения, оказались богатыми по этому признаку. Оппонент нашел для себя в диссертационной работе Т.Б.

Беккер немало нового в расщеплении как катионных, так и анионных позиций, а также тех и других в одной структуре одновременно.

Что же касается неполной заселенности позиций, то ее проявляют, например, в твердых растворах $Ba_7(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ атомы В2 треугольников VO_3 , попарно связанных через общее ребро OO и сходящихся по три в одной вершине O . Таких атомов бора с заселенностью 0.17 оказывается три на расстоянии 0.96 Å от друга. При беглом анализе может сложиться впечатление, что атом В2 не расщеплен, но возможно и иное понимание, оно рассматривается ниже.

Богатый экспериментальный материал по кристаллическим структурам, описанным в диссертации, позволяет воочию увидеть, что понятие расщепления позиций может быть естественным образом расширено и охватит, в частности, атом В2 в упомянутой структуре $Ba_7(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$. Ведь реберное соединения борокислородных треугольников сближает центральные атомы B^{3+} настолько (0.96 Å), что они не могут присутствовать в обоих треугольниках одновременно – происходит своеобразное «расщепление» позиции бора на три подпозиции с суммарной заселенностью 0.5.

3. Не менее важным результатом работы является разработка методик выращивания монокристаллов, базирующихся на изучении фазовых равновесий в новой четверной взаимной системе Na, Ba // O, F, которые также являются фундаментальным вкладом в науку о кристаллических веществах.

Достоверность экспериментальных результатов и обоснованность научных выводов, представленных в диссертации, обеспечивается использованием в качестве объектов исследования систематических серий синтезированных образцов четверной взаимной системы, исследования которых выполнены взаимодополняющими методами на современном оборудовании (рентгенофазовый, рентгеноструктурный, дифференциальный термический и визуально-политермические анализы, оптическая спектроскопия, фото-, рентгено- и термолюминесценция, комбинационное рассеяние и электронный парамагнитный резонанс), при этом использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, достоверность полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, и подтверждена их согласованностью. Доверие внушает обилие опытов по синтезу фаз и воспроизводимость результатов синтеза. Методики синтеза создавались на базе достоверных диаграмм состояния систем, которые, в случае их отсутствия, создавались самим автором.

На этом основании **научные положения и выводы диссертации** представляются обоснованными и принципиальных возражений не вызывают. Обоснованность научных положений определяется также использованием комплекса современного рентгеноструктурного анализа. Выводы работы адекватно отражают ее содержание, в целом они обоснованы надежными экспериментальными результатами и не вызывают сомнения; они согласуются с современными принципами и представлениями кристаллохимии и физической химии боратов, опубликованы в статьях в рецензируемых журналах, нередко с высоким импакт-фактором, и доложены на многочисленных научных конференциях. Получены научные результаты, необходимые для создания эффективной технологии создания материалов с заданными функциональными характеристиками.

Вопросы и замечания. Несмотря на обстоятельный обзор, описание применяемых методов синтеза фаз и их исследования, а также изложение результатов, при прочтении диссертации возникают некоторые вопросы и замечания. Хотелось бы на них остановиться подробнее.

1. Привлекает внимание кристаллохимический анализ изоморфных замещений в синтезированных автором фторидоборатах, этой теме посвящены третье защищаемое положение и четвертый и пятый пункты научной новизны диссертации. В защищаемом положении сказано, в частности, что «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...». Утверждение о том, что анион $(\text{BO}_3)^{3-}$ замещается анионами фтора (с вычитанием бора), не вызывает сомнений. Что же касается предложенной автором схемы этого замещения $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$, то ее можно принять лишь условно, поскольку жесткий (прочный) радикал BO_3 не может замещаться тем, что не существует как реальная структурная единица – ни «дефектным $[\text{F}_4]^{4-}$ -тетраэдром», ни «необычным ассоциатом $[\text{F}_4]^{4-}$, структурно подобным четырехзарядным тетраэдрическим анионам $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ». Последнее сравнение вообще имеет скорее геометрический смысл, поскольку $[\text{F}_4]^{4-}$ -тетраэдр существует не за счет внутренних связей, а за счет внешних, и едва ли он, подобно кремнекислородному тетраэдру, существует сам по себе. Нам представляется, что для «прояснения кристаллохимии замещения $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ » не было необходимости во введении таких групп, как $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ и $[\text{F}_4]^{4-}$. Само же замещение $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ чрезвычайно интересно, его исследование на экспериментальном материале обогащает учение о изоморфизме.

2. Третий пункт «Практической значимости работы» следовало бы также начинать со слов «Геометрическое сходство анионных групп $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$, $[\text{F}_4]^{4-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$...» (а не структурное).

3. Описание новых кристаллических структур не содержит таблиц длин выборочных химических связей и значений усилий связи, тем не менее, в работе обсуждаются проблемы выбора координационных полиэдров, чему могли бы способствовать такие таблицы. Разделы, содержащие описание и изображения структур, не сопровождаются ссылками на статьи, в которых структуры опубликованы (см. стр. 197, на стр. 200 дана лишь ссылка в подрисуночной подписи к сростку поликристаллов), не всегда удается угадать структурную работу и по списку цитируемой литературы.

4. Хотелось бы выяснить, считает ли автор фазу $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ соединением, как следует из названия параграфа «4.1.2 Структура соединения $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ », или твердыми растворами.

5. Несколько замечаний относится к оформлению работы, к чести диссертанта их очень немного.

– Нет рис. 2.1_1 в, хотя в подписи к рисунку и в тексте он упоминается.

– Параграф 4.1.5 в оглавлении и в тексте имеет разные названия, «О возможном участии ортоборат-анионов в изоморфных замещениях в мантийных минералах» и «О возможном вхождении бора в силикаты» соответственно.

– Нет пропуска строки после подрисуночной подписи некоторых рисунков – подпись сливается с текстом, что затрудняет восприятие.

– Стр. 116. Выражение «подтверждено существование соединения NaBaVO_3 » представляется неудачным стилистически или терминологически, для него была известна структура.

Эти замечания не влияют на общее благоприятное впечатление от работы, выполненной на высоком научном уровне Новосибирской кристаллохимической и ростовой школы с использованием современных методов синтеза и исследования кристаллических веществ.

Заключение. Изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченного исследования с перспективно поставленной задачей. Автореферат полно отражает основное содержание работы. Особенно хочется подчеркнуть важность уточнения фазовых равновесий в исследуемых системах и разработку оптимизированных методов роста монокристаллов для оптических систем. Совокупность результатов, полученных в диссертационной работе Т.Б. Беккер, следует классифицировать как крупное научное достижение.

Диссертация написана хорошим литературным языком, аккуратно оформлена, Т.Б. Беккер опубликовано 27 статей по теме диссертации в рецензируемых журналах, входящих в список рекомендованных ВАК изданий, апробировала результаты на многочисленных международных и всероссийских научных конференциях с опубликованием тезисов докладов, ею также получено авторское свидетельство.

По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация Т.Б. Беккер соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным п. 9 «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации, а ее автор, Татьяна Борисовна Беккер, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Доктор г.-м. наук, профессор Кафедры кристаллографии,
Институт наук о земле СПбГУ

С.К. Филатов

09.06.2015 г.

Филатов Станислав Константинович,
профессор Кафедры кристаллографии Института наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета
Почтовый адрес: Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9, кафедра кристаллографии СПбГУ.
Телефоны: 8-911-1298969, 8-812-3211429.
Электронная почта: filatov.stanislav@gmail.com

