

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Диссертация Т.Б. Беккер, связанная с изучением фазовых соотношений в боратных системах и, в частности, с оптимизацией составов растворов-расплавов для выращивания нелинейно-оптических (НО) монокристаллов бариевого метабората, прежде всего – его низкотемпературной модификации β -BaB₂O₄ (ВВО) и других представителей этой функциональной группы материалов, имеет непосредственное отношение к приоритетным наукоемким технологиям. Благоприятное сочетание оптических, химических и механических характеристик удерживает ВВО в числе самых привлекательных НО материалов на протяжении последних десятилетий. В то же время, до сих пор остается ряд пробелов, касающихся воспроизводимости экспериментов по их получению из вязких многокомпонентных расплавов, зачастую сопровождающимся сокристаллизацией нежелательных фаз. Комплексный подход к исследованию фазообразования в таких системах и условий его выращивания включает и поиск новых альтернативных материалов для НО преобразователей высокоэффективных лазерных сред, детекторов рентгеновского излучения и других устройств. Следовательно, актуальность представленной к защите диссертационной работы, охватывающей решение перечисленных задач, у оппонента сомнений не вызывает. Достижение поставленной цели обеспечивается использованием целого ряда прогрессивных физико-химических методов, взаимно подтверждающих и дополняющих друг друга.

В начале первой главы работы излагаются современные представления о кристаллохимии природных боратов и различные подходы к их систематике. Как логическое продолжение, затем обсуждается корреляция между составом, структурой и свойствами НО кристаллов боратов, а также анализируются технологические приемы выращивания монокристаллов наиболее известных их представителей, среди которых ВВО - один из немногих, используемых на практике кристаллов этого класса неорганических соединений. На этой основе предлагаются пути оптимизации состава исходных расплавов как для их кристаллизации, так и для поиска новых оптических материалов.

Во второй главе, самой объемной и насыщенной экспериментальными результатами по фазовым соотношениям в базовой четверной взаимной системе Na, Ba, B/O, F, отражена суть используемых автором приемов и методик. На основе полученных данных уточняется ряд сечений/разрезов этой системы: BaO–B₂O₃–Na₂O, BaB₂O₄–BaF₂–BaO, BaB₂O₄–NaF. Рассматриваются и другие, не менее сложные композиции, технологически принципиальные для выращивания монокристаллов ВВО и синтеза новых перспективных фаз, в частности, NaBa₄(BO₃)₃, Ba₅B₄O₁₁, Ba₅(BO₃)₃F и Ba₇(BO₃)_{4–y}F_{2+3y}, а также получен в виде монокристаллов Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F. В ходе исследований определены области первичной кристаллизации новых боратов - NaBaBO₃, NaBa₄(BO₃)₃ и Ba₅B₄O₁₁, откорректированы и детализированы сведения из литературных источников по ряду систем. Расшифрованы/уточнены структуры этих кристаллов, большинство из которых охарактеризовано также с использованием других современных методов.

Результаты выполненных исследований составили физико-химическую основу экспериментов по выращиванию на затравках монокристаллов ВВО, суть которых наиболее подробно излагается в третьей главе диссертации. Обосновывается выбор для этих целей растворителя NaBaBO₃–Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F. С его использованием на автоматизированных ростовых установках оптимизированы условия прецизионной раствор-расплавной кристаллизации ВВО высокого оптического качества. Обсуждается возможность гетерогенного изоморфизма натрия, тербия и иттербия в структурной позиции бария.

В завершающей 4-й главе представлены рентгеноструктурные, оптические и магнитные исследования новых фторидоборатов. Тут же рассматриваются и особенности изоморфизма между ортоборатными радикалами и ионами фтора в соединениях с различным типом катионов. Полученный кристаллогенетический материал анализируется и обобщается с привлечением литературных данных по природным и синтетическим соединениям этого класса.

Таким образом, существенным достижением Т.Б. Беккер является системный подход к изучению фазовых соотношений в чрезвычайно вязких боратных расплавах – своего рода неорганических полимерах, который не ограничивался традиционными методами физико-химического анализа. Исследование сочеталось с более прецизионными приемами, такими как спонтанная кристаллизация на теплоотводящей платиновой петле и

другими эффективными в таких случаях методиками. Это позволило успешно провести ревизию четверной взаимной системы Na,Ba,B//O,F с детализацией фазообразования прежде всего в ее подсистемах, включающих составы наиболее приемлемых растворителей для выращивания кристаллов ВВО оптического качества. Построены фазовые диаграммы, по крайней мере, трех подсистем - $BaB_2O_4-BaF_2$, $BaF_2-Ba_3B_2O_6$ и $Na,Ba//BO_2,F$, внесено ряд существенных уточнений и дополнений в предшествующие публикации по ряду частных разрезов/сечений этой многокомпонентой системы. Как результат, впервые получено и охарактеризовано несколько новых кристаллических фаз с перспективой их практического использования. Заслуживает внимания разработка методики выращивания кристаллов оптического качества нового фторидометабората бария-натрия $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ из раствора в расплаве, изучение их оптических свойств для применения в поляризационных устройствах терагерцового диапазона. Не менее значимы в практическом отношении результаты по оптимизации условий выращивания кристаллов $Ba_5(BO_3)_3F$ и $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ и изучению их оптических и магнитных свойств. Выявленное структурное сходство анионных групп $[(BO_3)F]^{4-}$, $[F_4]^{4-}$ и четырёхзарядных тетраэдрических анионов предлагается использовать для «конструирования» фторидоборатных материалов на основе ортосиликатных структур, а также смешанных галогенидо-ортоборато-ортосиликатных композиций.

Представленные в диссертации результаты во многом уникальны и выполнены на уровне мировых стандартов. В ходе работы использовались передовые методы изучения вещества - рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, оптическая спектроскопия, фото-, рентгено- и термолюминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния и электронно-парамагнитный резонанс. При этом надо отметить междисциплинарный характер исследований и широкую географию сотрудничества соискателя с национальными и зарубежными научными центрами – академическими институтами в Новосибирске и Москве, университетом Людвиг-Максимилиана в Мюнхене (Германия), компанией Crystal Laser (Нанси, Франция).

Вместе с тем есть отдельные замечания и пожелания по представленной к защите докторской диссертации.

Первое замечание касается недостаточной обоснованности определения фазовых равновесий. Ни в тексте диссертации, ни в автореферате рецензенту не удалось обнаружить доказательств, каким образом соискателем фиксировалось достижение

равновесных условий в области существования расплавов в стеклообразующих боратных системах, вязкость которых, как известно, может на несколько порядков превышать ее значения у других расплавов и растворов. Да и методика ключевых экспериментов освещена фрагментарно. Возникают и вопросы по точности метода визуально-политермического анализа (стр. 95). В работе утверждается, что этот метод с высокой точностью позволяет определять температуру начала кристаллизации по визуальному обнаружению первых спонтанных кристаллов. Действительно, как дополнительный прием к традиционным методам физико-химического анализа, он эффективен для вязких расплавов, что, как отмечалось выше, позволило соискателю уточнить фазовые соотношения в рассматриваемых системах. Однако, абсолютизировать его, по меньшей мере, неосмотрительно, поскольку возможности человеческого глаза весьма скромные, чтобы субъективно утверждать о «первых» спонтанных кристаллах. Далее на стр. 96 следует плохо отредактированное и поэтому трудно воспринимаемое описание его «модифицированного варианта» с избытком неудачных фраз, типа «в центральной точке поверхности раствор-расплава», «состав сколов соответствует кристаллизуемой фазе», «происходило **мгновенное** растворение скола» и др. Поэтому изложенный материал не позволяет делать однозначных выводов о том, в **каких случаях** и **каким образом** достигались **равновесные условия**, а в каких речь идет, скорее всего, о фазовых соотношениях, или о фазообразовании, но не о равновесных состояниях.

В формулировке третьего защищаемого положения, затем в четвертой главе диссертации и соответствующем разделе автореферата не совсем удачной представляется соотношение $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$ для иллюстрации механизма замещения ортоборатных групп ионами фтора во фторидортоборатах. Остаются за кадром также ссылки на **первоисточники** при рассмотрении в первой главе катионного гетеровалентного изоморфизма с изменением числа ионов в ячейке, а цитируется лишь англоязычная версия статьи П.П. Федорова, опубликованная в 2000 году на русском языке в Журнале неорганической химии.

Напрашиваются и замечания общего плана, касающиеся структуры работы, недостаточной четкости и последовательности в изложении материала. Например, не понятно, зачем в литературном обзоре подробно обсуждаются теоретические аспекты нелинейной оптики (более 30 стр. текста), в то время как такие свойства у синтезированных автором кристаллов практически не изучались. Исследовались, главным

образом, спектры поглощения и пропускания, спектры фото-, рентгено-, термолюминесценции, комбинационного рассеяния и ЭПР кристаллов $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, $Ba_5(BO_3)_3F$ и $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$, с различной степенью детализации для каждого из них. В диссертации имеют место повторные описания используемых автором методических приемов. Так, несмотря на то, что третья глава целиком посвящена выращиванию кристаллов ВВО, тем не менее, практически в каждом разделе экспериментальной части работы повторяются подразделы, связанные с методикой раствор-расплавной кристаллизации этого и других боратов (см. содержание п.п. 2.1.2, стр. 97; 2.3.1; 2.4.1, стр. 131; 2.6.1, стр. 157 и т.д.). Представлялось бы более логичным после литературного обзора охарактеризовать все использовавшиеся методы экспериментальных исследований, без последующего их дублирования в других главах, затем изложить результаты по изучению фазовых соотношений, выращиванию и характеристике полученных кристаллов и наконец – обобщающий раздел с заключением и выводами.

В целом диссертация и автореферат хорошо оформлены, прекрасные иллюстрации поясняют суть изложенного материала. Вместе с тем автору не удалось избежать отдельных терминологических неувязок, не совсем точных формулировок и стилистических погрешностей. Из подобных недочетов можно привести следующие: (1) неудачным представляется название раздела 2.4.1: что значит «выращивание кристаллов β - BaV_2O_4 на разрезе $BaV_2O_4-(NaF)_2$ »? (2) на стр.97 утверждается, что «рентгеноструктурный анализ – наиболее точный способ определения состава образующихся фаз»; (3) в первом абзаце раздела 2.1.2 желательнее бы дать ссылки на предшествующие работы в этой области; (4) на стр. 99 надо было бы пояснить термин «холодная точка»; (5) на стр. 100 - аргументировать добавление в расплав метабората бария; (6) стр. 101: ...«показано, что соединения $Na_2BaV_2O_5$...не существует» и приведены ссылки на 5 работ, но доказательств из текста не следует; (7) стр.102: в заголовке раздела 2.2.1 фигурирует соединение $NaBa_4(BO_3)_3$ и система $BaV_2O_4-NaBaVO_3-Ba_3V_2O_6$, но двумя страницами ниже рассматривается уже система $Ba_3V_2O_6-NaBaVO_3$ и другие соединения (стр. 105); (8) не аргументирована актуальность последнего абзаца на стр. 105, тут ставилась какая-то задача? (9) стр. 106, таблица 2.2_4: не ясно, данные по структуре получены с участием автора диссертации или это «вкрапление» литературного обзора.

Автореферат отражает содержание и выводы диссертации. Результаты исследований Т.Б. Беккер достаточно освещены в национальных и международных изданиях и, следовательно, известны научной общественности, специализирующейся в области роста и характеристики кристаллов, как в России, так и за ее пределами.

По мнению оппонента, совокупность выполненных автором пионерских исследований и сформулированных защищаемых положений представляют собой решение важной **научной проблемы**, связанной с разработкой методов выращивания из многокомпонентных растворов-расплавов новых и важных в практическом отношении инконгруэнтно плавящихся монокристаллов боратов и новых фторидоборатов как элементной базы приборов нового поколения. Эти достижения представляют собой весомый вклад не только в кристаллографическую и минералогическую науку, но имеют существенное значение также для физико-химии неорганических материалов, физики твердого тела и смежных областей знаний. По новизне, актуальности и практической значимости полученных результатов работа соответствует уровню докторских диссертаций, а ее автор - Беккер Татьяна Борисовна заслуживает присвоения ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Доктор химических наук,
профессор кафедры кристаллографии и кристаллохимии
геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Леонюк Николай Иванович

Адрес:
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, геологический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова»
Тел/Факс: +7(495) 939-29-80
Эл. почта: leon@geol.msu.ru

