

## О Т З Ы В

на диссертационную работу Беккер Татьяны Борисовны  
«Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе  
Na, Ba, В // O, F», представленной на соискание ученой степени доктора геолого-  
минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

### **Актуальность темы диссертационной работы.**

Различные нецентросимметричные (НЦС) кристаллы безводных боратов за последние 40 лет нашли широкое применение в лазерной физике как нелинейно-оптические (НЛО) удвоители частоты излучения мощных и фемтосекундных лазеров, в том числе в УФ- области спектра. Это обусловлено их высокой прозрачностью, лучевой стойкостью и приемлемой величиной НЛО – восприимчивости ( $\chi^{(2)}$ ). Достижение высокого качества и больших размеров кристаллов открывает возможность применения их для создания установок лазерного термоядерного синтеза. Поэтому тема данной диссертации, посвященной изучению фазообразования, роста кристаллов боратов и фтор- боратов в расплавах системы Na, Ba, В // O, F, и исследованию их свойств является **своевременной и актуальной, имеет большую научную и практическую значимость.**

### **Оценка содержания диссертации.**

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.

**Во введении автор** раскрывает актуальность работы, обосновывает ее научную новизну и практическую значимость, формулирует цели и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту. **Цель работы:** Определить фазовые равновесия и оптимизировать состав растворителя для выращивания кристаллов  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а также провести поиск новых оптических сред в четверной взаимной системе Na, Ba, В // O, F.

**Первая глава диссертации** посвящена аналитическому обзору современного состояния проблемы синтеза НЛО- кристаллов  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и других боратов. Обзор составлен на основе комплексного анализа физико-химических свойства бора, его геохимии, минералогии, системы классификации боратов, нелинейно-оптических свойств кристаллов боратов и других кристаллов УФ – диапазона. Кроме того, проведен критический анализ известных данных по структуре, свойствам и росту кристаллов бората бария  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и других боратов с учетом всех изученных фрагментов четверной системы Na, Ba, В // O, F. Показано, что данные по известным флюсам носят отрывочный, и во многом противоречивый характер. Используемые для выращивания кристаллов  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> системы не являются квазибинарными и химически стабильными, что негативно сказывается на качестве кристаллов. Следовательно, оптимальный по своим свойствам **растворитель, обеспечивающий высокий коэффициент выхода и оптическое качество кристаллов  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> к моменту начала работы не был найден.**

**Во второй главе** представлены результаты исследований по кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  (ВВО) и вновь открываемых боратов системы Na, Ba, B // O, F, проводившихся при одновременном последовательном изучении фрагментов ее диаграммы плавкости – кристаллизации. Исследование фазовых равновесий проводили комплексными методами твердофазного синтеза, дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа, модифицированным методом визуально-политермического анализа, спонтанной кристаллизацией на платиновую петлю; исследование кристаллических фаз - методами рентгеноструктурного анализа, оптической спектроскопии, фото-, рентгено- и термолюминесценции, комбинационного рассеяния и электронно-парамагнитного резонанса.

В тройной системе  $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ , подтверждено существование гигроскопичных и нестойких centrosymmetric кристаллов соединения  $\text{NaBaVO}_3$ , ( $C2/m$ ), найдены также новые гигроскопичные НЦС кристаллы боратов бария  $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{V}_2\text{O}_5)$  ( $P2_12_12_1$ ), и ЦС кристаллы  $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$ ,  $Ia3d$ . В системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2-\text{BaO}$  и в ее подсистемах  $\text{BaF}_2-\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BaV}_2\text{O}_4-\text{Ba}_5(\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{F}$ ,  $\text{BaF}_2-\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$  открыты ЦС кристаллы соединения  $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$  ( $Pnma$ ), и НЦС кристаллы твердых растворов  $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$  ( $P6_3$ ). Показано, что система  $\text{BaV}_2\text{O}_4-\text{NaF}$  не является квазибинарной. В системе происходит химическое взаимодействие с образованием НЦС кристаллов нового фторидометабората бария-натрия  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  ( $P6_3/m$ ), в полюс которого смещается центр триангуляции тройной взаимной системы Na, Ba //  $\text{VO}_2$ , F. Кристаллы этого соединения размерами до 2 см выращивали тем же методом, как и ВВО, при температуре  $820^\circ\text{C}$  из расплава с содержанием 66.7 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 33.3 мол. %  $(\text{NaF})_2$ , являющегося точкой пересечения разрезов  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{NaF})_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}-\text{BaF}_2$ , а также на разрезе  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - \text{BaF}_2$  из состава 40 мол. %  $\text{BaF}_2$ , 60 мол. %  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ .

**Показано, что система Na, Ba //  $\text{VO}_2$ , F относится к новому типу тройных взаимных систем**, в которых тройное соединение образуется в отсутствие двойных соединений. В работе исследованы триангулирующие разрезы  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - \text{BaF}_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - (\text{NaF})_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - \text{BaV}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - (\text{NaVO}_2)_2$ , разбивающие систему на четыре симплекса (стабильные ячейки).

**В третьей главе** рассматриваются условия роста кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  из высокотемпературных флюсов - растворов системы Na, Ba //  $\text{VO}_2$ , F модифицированным методом Чохральского при температуре ниже фазового перехода на затравку, вводимую сверху и ориентированную вдоль направления  $[0001]$ . Использовался также метод выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  в неоднородных стационарных и вращающихся тепловых полях, который позволил существенно увеличить коэффициент выхода и улучшить качество кристаллов (Кох, 2002). Наилучшие результаты были получены при выращивании кристаллов в неоднородном тепловом поле с симметрией третьего порядка  $L_3$ . **Ключевым моментом, определяющим реальную структуру и оптическое качество кристаллов, является выбор оптимального по своим свойствам растворителя.** Наиболее часто для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  использовали флюсы, включающие  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{NaF}$ . Тем не менее, выращивание крупных кристаллов в расплавах с оксидом натрия (10-20 мол.%) ограничено их высокой вязкостью, затрудненным перемешиванием и, как следствие, проявлением эффекта концентрационного переохлаждения. В работе рост кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  изучен в системах  $\text{BaV}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2$ ,

$BaB_2O_4-(NaF)_2$ ,  $BaB_2O_4-Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ ,  $BaB_2O_4-(NaBO_2)_2$ ,  $BaB_2O_4-NaBaVO_3$ ,  $BaB_2O_4-NaBaVO_3-Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ . Выращенные кристаллы проверены под микроскопом на их оптическое качество, и на рассеяние лазерного излучения. Минимальное количество макро- и микродефектов (трещины, газовые и твердофазные включения, содержание посторонних химических примесей) **установлено в кристаллах, выращенных только в системе  $BaB_2O_4-NaBaVO_3-Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$** . Эта система не подвержена пирогидролитическому и химическому взаимодействию компонентов друг с другом, и позволяет воспроизводимо получать кристаллы  $\beta$ - $BaB_2O_4$  высокого оптического качества. Показано, что возникновение рассеивающих центров в кристаллах связано с концентрацией натрия в исходном высокотемпературном расплаве, и как следствие, с заметной концентрацией натрия в кристалле  $\beta$ - $BaB_2O_4$ .

Кроме того, в работе выращены и изучены свойства кристаллов  $\alpha$  – и  $\beta$  -  $BaB_2O_4$  из расплавов, легированных трехвалентными редкоземельными оксидами  $Yb_2O_3$  (2 - 6 мас. %), и  $Tb_2O_3$  (0.8 мас.%). Выявлено, что ионы редкоземельных элементов входят в структуру  $BaB_2O_4$  в позицию  $Ba^{2+}$ . Зарядовая компенсация достигается вхождением  $Na^+$  в ближайшую к  $Ba^{2+}$  позицию и/или структурными дефектами и неконтролируемыми примесями, с которыми связаны дополнительные полосы поглощения в УФ области спектра. Показано, что введение тербия не влияет на положение полос ионов  $Yb^{3+}$ ,  $Yb^{2+}$  в люминофоре  $Yb, Tb: -BaB_2O_4$ . Вхождение  $Yb^{3+}$  в структуру  $BaB_2O_4$  в позицию  $Ba^{2+}$  приводит к понижению симметрии кислородного окружения иона  $Yb^{3+}$ .

**В четвёртой главе** рассмотрены условия роста кристаллов фтор- ортоборатов с новым типом анионного изоморфизма из расплавов системы Na, Ba //  $VO_2$ , F. Кристаллы соединения  $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$  выращивали при спонтанной кристаллизации на платиновую петлю из расплава NaF. Выращивание кристаллов соединений  $Ba_5(BO_3)_3F$  и  $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$  для исследований оптических свойств размером до 15 мм проводили таким же образом в тройной системе  $BaB_2O_4 - BaF_2 - BaO$ , с компонентами, направляемыми через стадии твердофазного синтеза.

Детальные структурные исследования совокупности кристаллов НЦС и ЦС фаз, полученных в системе Na, Ba, B // O, F, **позволили Т.Б. Беккер обнаружить в них взаимозамещаемые группы анионов, и дать этому явлению кристаллохимическое обоснование (замещение  $(BO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^{3-}$ )**. Анализ структурных данных ряда природных и синтетических фторидоортоборатов выявил наличие в них специфических тетраэдрических анионных групп  $[(BO_3)F]^{4-}$ , например, во фторидоортоборатах алюминия, гадолиния, иттербия и других элементов. Соответственно, Т.Б. Беккер расширила схему такого изоморфизма (замещения  $[(BO_3)F]^{4-} \leftrightarrow [F]^{4-} \leftrightarrow [SiO_4]$ ;  $[(BO_3)(F, OH)] \leftrightarrow [SiO_4]^{4-}$ ,  $[SiO_4]^{4-} \leftrightarrow [(OH)]^{4-}$ ,  $SiO_4^{4-} \leftrightarrow [(F, OH)]^{4-}$ ).

Поскольку симметрия кристаллов жестко связана с набором их структурно-физических свойств, то все выращенные кристаллы относятся к следующим аффинным группам диэлектриков (Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П., 1975; Кидяров Б.И., 2011): к **пироэлектрикам** (гексагональным,  $C_{6v}$  -  $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ ; тригональным,  $C_{3v}$  -  $\beta$ - $BaB_2O_4$ ;  $P_63$ ,  $C_3$  -  $Ba_7(BO_3)_{3.51}F_{3.47}$ ); к ромбическим **пьезоэлектрикам**, потенциальным **сегнетоэластикам** ( $D_2$ ,  $P2_12_12_1$ ,  $Ba_5(B_4O_{11})$ ), к ЦС потенциальным сегнетоэластикам (тригональным,  $D_{3d}$ ,  $R\bar{3}c - \alpha$  -  $BaB_2O_4$ , и ромбическим,  $D_{2h}$ ,  $Pnmm$  -  $Ba_5(BO_3)_3F$ ); к ЦС

гексагональным несегнетоэластикам ( $P6_3/m, C_{6h} - Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ ), и к ЦС кубическим несегнетоэластикам ( $O_h, Ia3d - NaBa_4(BO_3)_3$ ).

Исследование свойств кристаллов новых фторидортоборатов и метафторидобората бария натрия позволило сразу же выявить их возможное применение в новых современных направлениях кристаллооптики. **Кристаллы  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$  оказались более эффективными для поляризационных применений в терагерцовом (ТГц) диапазоне**, чем кристаллы  $\alpha - BaB_2O_4$ . Исследование спектров поглощения кристаллов  $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ ,  $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ , облученных и необлученных рентгеновскими лучами выявило появление темно-фиолетовой окраски – явлению, не описанному ранее для кристаллов боратов. Наведенная фиолетовая окраска исчезает при воздействии излучением с длинами волн от 300 до 450 нм или при нагревании до 300-450 К, что позволяет легко управлять пространственным распределением центров окраски. Наличие вакансий в структурах  $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$  и  $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ , способных захватывать электроны и дырки при облучении, и возможность изменения концентрации этих вакансий **открывает возможность создания на основе фтор- ортоборатов бария и бария-стронция перестраиваемых лазеров на центрах окраски и детекторов рентгеновского излучения.**

Полученные наиболее существенные данные выделены Т.Б. Беккер в 5-ти пунктах раздела «научная новизна» (**открытие новых соединений и нового типа диаграмм тройных взаимных систем, анализ схемы анионного изоморфизма**); 3 - х пунктах вполне обоснованных «защищаемых положений», в 4 – х пунктах «практической значимости работы» (**материалы для детекторов рентгеновского излучения, и детекторов ТГц диапазона**) и в 7 - ми пунктах итогового заключения, в котором изложены основные результаты и выводы диссертации, в полной мере отражающие основные научные достижения автора.

Добавим к выше сказанному нашу высокую оценку в отношении научной **значимости работы**, позволяющей дать **определенные предсказания возможности дизайна новых соединений** фтор -боратных материалов, смешанных галогенидо - боратосиликатных композиций и кристаллов, и совершенствования технологии их выращивания. По оценке зарубежных ученых **кристаллы  $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$  названы материалом нового поколения**, полезным, как для создания источников, так и детекторов излучения ТГц диапазона.

**Обоснованность и достоверность** результатов диссертационной работы следует из корректности поставленных задач, применения комплексных апробированных методик исследования, основанных на аппаратной и приборной базе Института геологии и минералогии СО РАН, Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, университета Людвиг - Максимилиана, Мюнхен, Германия, а также на тесном сотрудничестве с коллективами исследователей из этих организаций, включая Институт Автоматики и электротехники СО РАН. Эти результаты подтверждаются большим количеством экспериментальных данных, их согласованностью между собой, с известными и с предложенными теоретическими обоснованиями. Всё это позволяет считать полученные результаты обоснованными и достоверными. Из вышесказанного следует также, что сформулированные автором во введении цели диссертации достигнуты.

### **Замечания.**

Несмотря на высокий научный уровень полученных результатов, работа не лишена отдельных недочетов.

1. В изложении результатов и в анализе полученных данных не учтена известная схема взаимосвязи «состав - структура - свойства» кристаллов, позволяющая более четко представить, каким именно набором НЦС физических свойств обладают конкретные 4 НЦС структуры точечной симметрии, включенные в диссертацию (табл. 1.2.1, с. 33). В табл. 1.2.1 следовало оставить строку «изометричные» кубические структуры  $T$  и  $T_d$ , поскольку эти кристаллы также являются нелинейно-оптическими.

2. Необходимо было отметить, что применение кристаллов в прикладной физике предопределяется не одним отличительным свойством, а всей их совокупностью. В частности величины «ацентричных» свойств НЦС кристаллов не пропорциональны друг другу, что позволяет использовать это явление при выборе оптимального материала для электрооптических и других устройств прикладной физики.

3. На страницах 18-25 упомянута часть из известных 200 природных минералов-боратов. Однако к классу УФ - кристаллов с высокими НЛО - свойствами относятся также карбонаты ( $\text{LiNaCO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{CO}_3)_3$ ), и фтор- карбонаты ( $\text{Na}_8\text{Lu}_2(\text{CO}_3)_6\text{F}_2$ ,  $\text{Na}_8\text{Lu}(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$ , п.4.1.4, с.215). Эти классы кристаллов, по-видимому, необходимо было упомянуть в пункте 1.2.2.2, с. 47. Тем более, что синтез шихты для роста кристаллов включает реактив  $\text{BaCO}_3$ , и полнота его разложения по тексту нигде не комментируется.

Однако сделанные выше замечания и пожелания совершенно не снижают общую высокую положительную оценку работы.

### **Заключение.**

Представленная Т.Б.Беккер диссертация является завершенной научно-исследовательской работой, выполненной на современном научном уровне. Основные результаты, полученные автором, являются новыми и хорошо обоснованы. Соблюдены необходимые принципы соответствия диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней: соответствие целей и задач исследования; соответствие содержания диссертации и содержания опубликованных работ, а также соответствие темы диссертации и научной специальности.

Результаты работы Т.Б. Беккер хорошо апробированы. Они неоднократно докладывались на различных всероссийских и международных конференциях. Результаты диссертационного исследования, новизна, и основные научные положения диссертации полностью отражены в 27 статьях, опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах и в изданиях, внесенных в Перечень журналов и изданий, утвержденных Высшей аттестационной комиссией. Заявка на изобретение на способ получения кристаллов  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  для поляризационных применений находится на рассмотрении.

В итоге, по актуальности, новизне, научной и практической значимости работа соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Беккер Татьяна Борисовна, без сомнения, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Старший научный сотрудник лаб. №32, ФГБУН Институт физики полупроводников им.  
А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН  
630090 Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 13  
Т. 333-32-66, д.т.330-80-26 e-mail: [kidyarov@isp.nsc.ru](mailto:kidyarov@isp.nsc.ru)

Д.ф.-м.н.

Б.И. Кидяров

18.05.2015

Подпись Б.И. Кидярова заверяю:

Ученый секретарь ИФП СО РАН.

к.ф.-м.н.

А.В. Каламейцев

Главный научный сотрудник ФГБУН Институт теплофизики  
им. С.С. Кутателадзе СО РАН

630090 Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 1

Т. 316-50-33 e-mail: [kaplun@itp.nsc.ru](mailto:kaplun@itp.nsc.ru)

Доктор технических наук

А.Б. Каплун

18.05.2015

**ЗАВЕРЯЮ**  
Зав. канцелярией ИТ СО РАН  
Лисунова С.  
«18» \_\_\_\_\_ 2015 г.