

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.067.02, на базе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и
минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 24 июня 2015 г. № 02/3

О присуждении Беккер Татьяне Борисовне, гражданке РФ, учёной степени доктора геолого-минералогических наук.

Диссертация «Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, В // О, F», представленная на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография», принята к защите 20 марта 2015 г., протокол №02/2, диссертационным советом Д 003.067.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, д.3), Приказ № 105/НК от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Беккер Татьяна Борисовна, 1973 года рождения. В 2001 году защитила диссертацию на тему «Моделирование процессов роста кристаллов при гидротермальном росте кристаллов» на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография» (решение диссертационного совета ОИГГМ СО РАН от 26 декабря 2001 г. № 02/8, диплом КТ № 068887 от 12 апреля 2002 г.).

В настоящее время работает старшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, диссертация выполнена в лаборатории роста кристаллов.

Официальные оппоненты: Филатов Станислав Константинович, доктор геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография», профессор кафедры кристаллографии геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7-9).

Леонюк Николай Иванович, доктор химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия», профессор кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1).

Расцветаева Рамиза Кераровна, доктор геолого-минералогических наук по специальности 04.00.20 – «минералогия, кристаллография», главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (119333, г. Москва, Ленинский пр-т 59, Москва).

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук (142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, ул. академика Осипьяна, д.4) в своем положительном заключении, подписанным заведующим лабораторией синтеза и модифицирования минералов, лауреатом Государственной премии СССР, д.г.-м.н. **В.С. Балицким** и заведующим лабораторией радиоэкологии, д.г.-м.н. **А.Р. Котельниковым**, указала, что в представленной на рассмотрение диссертационной работе соискателем решена важная научно-практическая проблема. В работе определены фазовые равновесия в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F, разработаны физико-химические и кристаллохимические основы методов воспроизводимого выращивания кристаллов боратов и фторидоборатов со свойствами, востребованными современной наукой и практикой. Открыт новый тип тройных взаимных систем. На основании результатов физико-химического исследования и экспериментов по выращиванию кристаллов в системе Na, Ba, B // O, F определена область составов, не подверженных пирогидролиту и химическому взаимодействию компонентов друг с другом, позволяющая воспроизводимо получать кристаллы β -BaB₂O₄ высокого оптического качества. Выявлен кристаллохимический механизм анионного замещения во фторидоортоборатах. Сходство анионных групп [(BO₃)F]⁴⁻, [F₄]⁴⁻ и четырехзарядных тетраэдрических анионов проявляется в изоморфизме согласно схеме [(BO₃)F]⁴⁻ ↔ [F₄]⁴⁻ ↔ [SiO₄]⁴⁻ (минерал *перцевит*) и может быть использовано для дизайна фторидоборатных материалов на основе ортосиликатных структур. Открыт новый технологичный двупреломляющий материал – *фторидометаборат бария-натрия* Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F, а также фторидобораты, проявляющие анионное изоморфное замещение Ba₇(BO₃)_{4-y}F_{2+3y}, Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO₃)_{4-y}F_{2+3y}, которые представляют потенциальный интерес для детектирования рентгеновского излучения.

Соискатель имеет по теме диссертации 42 опубликованные работы, в том числе 27 статей в рецензируемых журналах из обязательного перечня ВАК.

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных 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 NaBaBO₃ // 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 NaBa₄(BO₃)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 тепломассопереноса при выращивании кристаллов (на примере β -BaB₂O₄) // 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 β -BaB₂O₄ высокого оптического качества в системе BaB₂O₄ - NaBaBO₃ // 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 BaO-BaB₂O₄ // 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 (β -BaB₂O₄) in BaO-B₂O₃-Na₂O 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 β -BaB₂O₄ в системе BaB₂O₄-NaF и новый фторборат Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F // 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 BaB₂O₄-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 BaB₂O₄-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 Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F-BaF₂ // Кристаллография. 2010. Т. 55. №5. С. 930–934.

12. Kokh A.E., **Bekker T.B.**, Vlezko V.A., Kokh K.A. Development of the β -BaB₂O₄ 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-BaB₂O₄ crystal growth in the BaB₂O₄-BaF₂ system // CrystEngComm. 2011. V.13. P. 3822–3826.

14. **Bekker T.B.**, P.P.Fedorov, Kokh A.E. The ternary reciprocal system Na, Ba // BO₂, 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 – BaB₂O₄ в системе BaB₂O₄- Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F // 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_{4-x}Sr_{3+x}(BO₃)_{4-y}F_{2+3y} // Crystal Growth & Design. 2012. V. 12 (6). P. 2955–2960.

17. **Беккер Т.Б.**, Федоров П.П., Кох А.Е. Фазообразование в системе BaB₂O₄-BaF₂ // 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 BaB₂O₄ и Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F // 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 BaB₂O₄ – BaF₂ – BaO system and new non-centrosymmetric solid-solution series Ba₇(BO₃)_{4-x}F_{2+3x} // 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 Yb³⁺ and Tb³⁺ codoped BaB₂O₄ 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 SrB₄O₇: Sm²⁺ 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 $Ba_5(BO_3)_3F$ 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 // VO_2 , 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^{3+} -doped $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ crystals // J. Cryst. Growth. 2015. V. 412. P. 49–53.

Поступило **18 отзывов** об автореферате. Все отзывы положительные, из них 8 без замечаний:

1. **О.В. Франк-Каменецкая**, д.г.-м.н., профессор кафедры кристаллографии СПбГУ и **И.В. Рождественская**, к.г.-м.н., главный специалист Института наук о Земле СПбГУ;

2. **Г.М. Кузмичева**, д.х.н., профессор кафедры материаловедения и технологии функциональных материалов и структур МИТХТ им. М.В. Ломоносова;

3. **Н.Н. Пискунова**, к.г.-м.н., с.н.с. Института геологии Коми НЦ УрО РАН;

4. академик **А.М. Асхабов**, д.г.-м.н., профессор, директор Института геологии Коми НЦ УрО РАН;

5. **Е.Н. Котельникова**, д.г.-м.н., профессор кафедры кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ;

6. **С.Н. Бритвин**, д.г.-м.н., доцент кафедры кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ;

7. **Е.Ф. Снякова**, д.г.-м.н., в.н.с. лаборатории рудно-магматических систем и металлогении Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН и **В.И. Косяков**, к.х.н., в.н.с. лаборатории термодинамики неорганических материалов Института неорганической химии им. А.С. Николаева СО РАН;

8. академик **В.В. Осико**, д.ф.-м.н., руководитель Научного центра лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

В отзывах об автореферате имеются следующие замечания:

М. Буркитбаев, д.х.н., профессор, первый проректор Казахского национального университета им. Аль-Фараби:

1) При исследовании системы $BaO-B_2O_3-Na_2O$ открыты новые соединения, **$NaBa_4(BO_3)_3$** и **$Ba_5B_4O_{11}$** , расшифрованы структуры (стр. 9-10). При этом какие-либо сведения о свойствах, возможной практической значимости этих соединений автор не приводит.

2) При обсуждении наведенных центров окраски в соединении $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3,51}\text{F}_{3,47}$ не ясны причины появления в структуре «дефектных», как их называет автор, тетраэдров $[\text{O}_x\text{F}_3]^{5-}$ (стр. 29), речь идет о ростовых дефектах?

В.В. Мальцев, д.х.н., старший научный сотрудник, доцент, заведующий лабораторией кристаллографии и роста кристаллов кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. Ломоносова:

По какой причине описано соединение $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$.

А.В. Егорышева, д.х.н., ведущий научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН:

Терминологическая неточность, связанная с изучением магнитных свойств.

О.В. Андреев, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Тюменского государственного университета:

Желательно найти теоретические объяснения расхождения теории и эксперимента в положении линий фазовых равновесий вблизи эвтектики в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--NaF}$.

Б.И. Кидяров, д.ф.-м.н., старший научный сотрудник Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН и **А.Б. Каплун**, д.т.н., главный научный сотрудник Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, **отзыв о диссертации:**

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 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) Желательно было отметить, что 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 (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 BaCO_3 , и полнота его разложения по тексту нигде не комментируется.

А.Ю. Завражнов, д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии химического факультета Воронежского государственного университета:

1. Замечание по таблице 4 и 5 на стр. 21-23:

а) непонятно откуда взялись литий и калий в таблице 5: в исходных составах и системах эти элементы не заявлялись;

б) 3,0 масс.% лития (столбец 6 таблицы 5) – это огромное мольное содержание, оно требует комментария;

в) и вообще иррегулярное употребление массовых и мольных % сильно осложняет понимание информации указанных таблиц;

2. Доказательная база по принадлежности точечных дефектов в фазе $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3,51}\text{F}_{3,47}$ к определенному типу в автореферате отсутствует. Читатель вынужден воспринимать эту информацию только на веру.

В.Л. Таусон, д.х.н., заведующий лабораторией экспериментальной геохимии Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН:

1) Данные по кристаллохимии и анионному изоморфизму получены из структурных расшифровок. Было бы неплохо подтвердить их независимыми методами, например, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, КР, ИК. Представленные данные КР не слишком в этом плане убедительны. На рис.12в не сделано отнесение линий в спектрах, так что не ясно, каким структурным элементам они отвечают.

2) В работе совершенно отсутствуют какие-либо минералогические выводы (см. Заключение). Допускаю, что причина в ограниченном объеме автореферата. Ведь достаточно изучить список литературы, чтобы понять, что такие следствия есть.

3) Поскольку работа в значительной степени ростовая, хотелось бы видеть не только обычные фотографии полученных кристаллов, но и какие-либо характеристики, говорящие о механизмах роста, влиянии различных факторов на морфологию, скорость роста кристаллов. Это могло бы дать определенный вклад в генетическую минералогию сложных боратов, моделирующих, в какой-то мере, силикатные системы.

А.И. Простомологов, д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН:

Ввиду сложности и малоизученности процессов тепломассопереноса для данного метода выращивания остается некоторый пессимизм в возможности существенного увеличения размеров оптически однородных кристаллов β -BaB₂O₄.

А.Н. Черепанов, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории термомеханики и прочности новых материалов Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН:

В качестве замечания можно указать недостаточное внимание в работе к вопросам тепломассопереноса и собственно вопросам роста.

Е.В. Жариков, д.т.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева:

В качестве замечания следует отметить довольно скупое рассмотрение вопросов, связанных с ростом кристаллов, хотя это и вынесено в заглавие работы. В автореферате есть также некоторые шероховатости стилистического свойства, приводить которые здесь нет необходимости.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что С.К. Филатов, Н.И. Леонюк, Р.К. Расцветаева являются высококвалифицированными компетентными специалистами в области кристаллографии, минералогии, рентгеноструктурного и физико-химического анализов, выращивания монокристаллов. Оппоненты имеют ряд публикаций по теме представленной диссертации и способны объективно оценить данную работу.

Выбор ведущей организации (Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук) объясняется тем, что направление научно-исследовательской деятельности полностью соответствует тематике рассматриваемой диссертации, и высококвалифицированные специалисты способны аргументировано обосновать научную и практическую ценность данной диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны физико-химические и кристаллохимические основы методов выращивания кристаллов боратов и фторидоборатов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F;

установлена область оптимальных составов растворителей для воспроизводимого роста монокристаллов одного из важнейших нелинейно-оптических материалов УФ-диапазона – β - BaB_2O_4 ;

выявлен кристаллохимический механизм анионного группового замещения во фторидоортоборатах;

доказано существование нового типа тройных взаимных систем, в которых происходит образование тройного соединения, при отсутствии соединений в ограничивающих бинарных системах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что доказаны следующие положения:

Вследствие обменного взаимодействия в тройной взаимной системе Na , Ba // BO_2 , F образуется новое тройное соединение – *фторидометаборат бария-натрия* $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Фазовый комплекс данной системы состоит из полей первичной кристаллизации пяти соединений (NaF , BaF_2 , NaBO_2 , BaB_2O_4 , $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$), разделенных кривыми моновариантного плавления и восемью нонвариантными точками: четырьмя двойными эвтектиками, двумя тройными эвтектиками и двумя тройными перитектиками. Тройная взаимная система Na , Ba // BO_2 , F представляет собой новый тип тройных взаимных систем, в которых образуется тройное соединение при отсутствии двойных.

При выращивании кристаллов β - BaB_2O_4 в системе BaB_2O_4 – BaF_2 в стандартной атмосфере вследствие пирогидроллиза BaF_2 происходит изменение состава исходного высокотемпературного раствора и переход к системе BaB_2O_4 – BaF_2 – BaO , что приводит к сокристаллизации соединений BaB_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$. В системе BaB_2O_4 – NaF между BaB_2O_4 и NaF происходит химическое взаимодействие с образованием продуктов реакции BaF_2 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Последующий пирогидроллиз BaF_2 приводит к изменению состава высокотемпературного раствора. В системе BaB_2O_4 – NaBaBO_3 – $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ установлена область составов, не подверженных пирогидроллизу и химическому взаимодействию компонентов друг с другом, позволяющая воспроизводимо получать кристаллы β - BaB_2O_4 высокого оптического качества.

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 $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$. Появление фиолетовой окраски в облученных рентгеновскими лучами кристаллах фторидоортоборатов $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ связано с переходами между p -подуровнями иона O_{x1}^- в позиции F_{x1}^- дефектного $[\text{F}_4]^{4-}$ тетраэдра, который является специфической особенностью структуры и изоморфно замещается группой $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования. Фазовые равновесия в системе исследовали методами твердофазного синтеза, дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа, запатентованным модифицированным методом визуально-политермического анализа, спонтанной кристаллизации; исследование кристаллических фаз – методами рентгеноструктурного анализа, оптической спектроскопии, фото-, рентгено- и термолюминесценции, спектроскопии комбинационного рассеяния и электронно-парамагнитного резонанса.

В диссертационной работе подробно **изложены** новые оригинальные результаты по фазовым равновесиям в системе Na , Ba , B // O , F . Данные по равновесию кристалл-расплав

согласуются с результатами дифференциально-термического анализа и твердофазного синтеза, наблюдающееся фазообразование подтверждено структурными данными, общая схема фазовых равновесий согласуется с правилом фаз Гиббса и правилом фаз в соприкасающихся областях Палатника-Ландау. **Установлено**, что в системе образуются неизвестные ранее соединения $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$, $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$, $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ и твердые растворы $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$. Соединения охарактеризованы комплексом рентгенодифракционных и спектроскопических методов. **Построены** фазовые диаграммы двух тройных и одной тройной взаимной подсистем четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F. **Изучен** механизм анионного гетеровалентного изоморфизма во фторидортоборатах $[(\text{VO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$. Показано, что ассоциаты $[(\text{VO}_3)(\text{F}, \text{OH})]^{4-}$, $[(\text{F}, \text{OH})_4]^{4-}$ структурно сходные с тетраэдрическим анионом $[\text{SiO}_4]^{4-}$, обеспечивают цепочку ионных замещений для изоморфного вхождения ортоборат-, фторид- и гидроксил-иона в силикаты.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработаны методики выращивания кристаллов нового *мета*фторидобората бария-натрия $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ оптического качества. Соединение характеризуется лучшим сочетанием свойств для поляризационных применений в терагерцовой области спектра, чем широко используемая высокотемпературная модификация бората бария

Установлена область составов растворителей 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.

Определены условия выращивания фаз $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ оптического качества, которые могут быть использованы в качестве детекторов рентгеновского излучения. Данные фторидобораты потенциально могут быть использованы для импортозамещения полностью закупаемых в настоящее время за рубежом запоминающих пластин (image-plate-детекторов) для медицинской рентгенографии, дефектоскопии.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Проведен большой объем **экспериментальных работ**: в основу работы положены результаты более 3000 экспериментов по исследованию фазовых диаграмм борсодержащих систем и результаты нескольких сотен экспериментов по выращиванию объемных кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, а также многочисленные данные по всестороннему изучению продуктов экспериментов.

Теоретическое обобщение базируется на результатах комплексного физико-химического исследования фазовых равновесий, кристаллохимического и спектроскопического исследования продуктов синтеза, а также детальном анализе литературных данных.

Идеи диссертации базируются на анализе современных достижений кристаллохимии, физико-химического анализа, методов роста кристаллов.

В ходе выполнения работы **использованы** современные методики исследования фазовых равновесий, рентгеноструктурного и спектроскопического анализов, а также современные методики синтеза и выращивания монокристаллов.

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.

Диссертация Беккер Т.Б. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований сформулированы и обоснованы научные положения совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области исследования фазовых равновесий, учения об изоморфизме, разработки методов выращивания из многокомпонентных высокотемпературных растворов новых и важных в практическом отношении монокристаллов боратов и фторидоборатов. Эти достижения представляют собой весомый вклад не только современную кристаллографию и минералогию, но имеют существенное значение для физико-химии неорганических материалов, физики твердого тела и смежных областей знаний.

На заседании 24 июня 2015 года диссертационный совет принял решение присудить Беккер Татьяне Борисовне ученую степень доктора геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 8 докторов наук по специальности 25.00.05, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 18, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета, академик



Н.П. Похиленко

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.г.-м.н.

О.Л. Гаськова

26 июня 2015 г.