

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Симоновой Екатерины Александровны «Фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba // VO<sub>2</sub>, F и выращивание кристаллов β-BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ВВО) и фторидоборатов», представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 — «Минералогия, кристаллография».

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

Нецентросимметричные (НЦС) кристаллы боратов прозрачны в ультрафиолетовой области спектра, имеют наиболее высокую лазерную стойкость, и поэтому широко используются в фундаментальной и прикладной оптоэлектронике, как для создания мощных лазеров, так и для преобразования излучения и управления частотой генерации твердотельных лазеров. Кроме того, наличие набора ацентричных свойств в этих кристаллах (пьезоэлектрических (ПЭ), нелинейно-оптических (НЛО), электро-оптических (ЭО), и пироэлектрических (ПИЭ)) позволяет создавать на их основе и многие другие устройства электронной техники, включая сенсоры для определения газов, пьезоэлектрические датчики и детекторы ультразвука, модуляторы излучения, фотогальванические и пироэлектрические приемники излучения. При этом именно природные минералы кварца и турмалина явились первыми объектами при открытии отмеченных ацентричных свойств этих кристаллов. Поэтому поиск новых эффективных растворителей для выращивания оптически совершенных кристаллов бората и фторидоборатов бария, оценка их качества в связи с составом тройной системы Li, Ba // VO<sub>2</sub>, F являются, несомненно, актуальными и представляющими интерес в дальнейшем развитии минералогии, кристаллографии и физики минералов.

### **Объем и структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав (обзор, экспериментальная часть, фазовые равновесия в тройной. и в бинарных системах, рост кристаллов), заключения, включающим сводку основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, включающего из 134 наименований. Объем диссертации составляет 129 страниц, включая 58 иллюстраций, и 16 таблиц.

**Во введении** автор раскрывает актуальность темы, степень ее предыдущей разработки, обосновывает ее научную и методологическую новизну, практическую значимость, ясно формулирует цели и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту. В диссертации выделены три ключевых аспекта проблемы, которые прежде были недостаточно, или мало разработаны: исследования фазовых равновесий в тройной (Li, Ba // VO<sub>2</sub>, F), и в бинарных (BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - MF) системах, выращивание совершенных кристаллов бората и фторида бората бария, и дана оценка их качества в связи с составом расплавов. Представлены апробация, личное участие соискателя в получении результатов диссертации, структура и объем диссертации, а также перечислены публикации материалов диссертации.

**Первая глава диссертации** посвящена краткому, но достаточно полному аналитическому обзору современного состояния кристаллохимии и кристаллогенезиса боратов, их свойств, и условий выращивания. Здесь рассмотрена координация в кристаллах боратов, как иона бора, так и кислорода, частично отмечены длины В-О связей в различных полиэдрах, а также указана взаимосвязь НЛО - восприимчивости кристаллов с составом и конфигурацией полиборатного аниона. Приведены примеры природных и искусственных кристаллов, имеющих перечисленные конфигурации, упомянута распространенность кристаллов с этими конфигурациями, а также множество комплексных неорганических соединений, включающих боратный анион.

В п.1.2 описаны две полиморфные модификации бората бария, их кристаллохимическая разница, и методы выращивания кристаллов целевой низкотемпературной модификации  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . В связи с этим в п.1.2.2 включен необходимый анализ фазовых диаграмм некоторых бинарных и тройных систем  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  - MF,  $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{LiF}$ ,  $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{NaF}$ . В заключение главы I автор конкретизировал постановку целей диссертационной работы, выделив в ней 4 основные задачи. Сделан основной вывод, что для поиска оптимального состава раствор- расплава при выращивании кристаллов необходимо изучение тройной взаимной системы Li, Ba //  $\text{BO}_2$ , F, и уточнение условий выращивания в ней кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ .

**Во второй главе** описаны методы исследования химических процессов и фазовых равновесий в тройной взаимной системе Li, Ba //  $\text{BO}_2$ , F и в системах  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ , а также аппаратура для рентгеноструктурного, рентгенофазового и дифференциально-термического анализа кристаллических фаз, включающая также методы спонтанной кристаллизации расплавов на платиновую петлю, твердофазный синтез, модифицированный метод визуального поли- термического анализа. Детально описана конструкция установки, используемой в лаборатории для выращивания кристаллов, а также аппаратура для прецизионного теплового управления в ней процессов кристаллизации, включая методику роста кристаллов из раствора- расплава в неоднородных стационарном, или вращающемся тепловом поле, обладающим осью симметрии третьего порядка. Управление тепловыми и механическими режимами установки осуществлялось с использованием ЭВМ, индивидуально подбираемыми для каждой конкретной растворителя.

**Третья глава** посвящена исследованиям химических процессов и фазовых равновесий, протекающих при синтезе твердофазных продуктов ниже температуры солидуса, а также при последующей кристаллизации расплавов в системах  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  -MF. Во всех этих системах выявлены температуры и области образования кристаллических фаз  $\alpha$ - и  $\beta$ -  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , и кристаллов других боратов, фторидов. В системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  -LiF образуются кристаллы  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ . В системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  - NaF выявлены температуры и области образования кристаллических фаз  $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaBaBO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ . В системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  - KF обнаружено образование кристаллов соединения  $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$ . Кроме того, впервые в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  - BaO -

$BaF_2$  выращены и охарактеризованы кристаллы  $Ba_3(VO_3)_{12}F_{34}$ . Этот кристалл обладал сиреневой окраской, имеет centrosymmetric ромбическую структуру  $Pbnm$ , отнесенную авторами к антицеолитовой. Его упрощенная формула представлена как  $Ba_3(VO_3)_{1.8}F_{0.6}$ .

Таким образом, установлено, что системы  $BaV_2O_4 - MF$  не являются квазибинарными, но пригодны для выращивания кристаллов и  $\beta - BaV_2O_4$ .

**В четвертой главе** представлены результаты исследования фазовых равновесий, и выращивание объемных кристаллов  $\beta - BaV_2O_4$  в тройной взаимной системе  $Li, Ba // VO_2, F$ . Эта система является частью четверной взаимной системы  $Li, Ba, V // O, F$ . В п.4.1 представлена общая характеристика таких систем и их триангуляция согласно Бергману и Домбровской, Бергману и Бухалову. В п.4.2 последовательно рассмотрены ограничивающие системы, и их разрезы. В п.4.3 еще раз показано, что разрез  $BaV_2O_4 - LiF$  не является квазибинарным, Рис.4.5. Выделены области совместной кристаллизации  $BaV_2O_4$  и  $LiBa_2V_5O_{10}$ ,  $BaF_2$  и  $LiBa_2V_5O_{10}$ ,  $LiBaF_3$  и  $LiBa_2V_5O_{10}$ . В этой системе отмечена область концентраций 65-50 мол %  $BaV_2O_4$ , в которой возможен рост кристаллов ее  $\beta -$  фазы с достаточно приемлемым коэффициентом выхода  $k=12.5$  г/кг·°С . В п.4.4 представлена диаграмма разреза  $BaV_2O_4 - LiBaF_3$ , Рис.4.7. этом случае заметно меньше  $k=6.46$  г/кг·°С . В п.4.5 представлена диаграмма разреза  $BaV_2O_4 - LiBaVO_3$ , в расплавах которого коэффициент выхода кристаллов  $\beta - BaV_2O_4$  в составил наибольшее значение 14.72 г/кг·°С .

В п.4.6 Рис.4.9-4.11 и таблица 4.8 суммируют результаты исследования системы  $Li, Ba // VO_2, F$ . Здесь представлены фотографии выращенных на платиновую петлю кристаллов  $LiBa_2V_5O_{10}$ ,  $LiBaF_3$ ,  $LiVO_2$ ,  $BaF_2$ .

В п.4.7 представлены основные данные по росту объемных кристаллов  $\beta - BaV_2O_4$  на затравку, ориентированную вдоль оси  $L_3$  в платиновых тиглях диаметром 80 и 145 мм в различных растворителях тройной взаимной системы  $Li, Ba // VO_2, F$ . Выращенные кристаллы тестировались лазерным излучением на наличие блочности, трещин, макро- и микровключений растворителя, и рассеяние лазерного луча, а методом атомно-ионной спектроскопии на наличие примесей щелочных металлов. Больше число дефектов наблюдалось в под- затравочной области, или в подошве кристалла. Было четко выявлено, что качество кристаллов и коэффициент их выхода резко уменьшаются при повторном использовании растворителя, что обусловлено гидролизом его компонентов от взаимодействия с влажной атмосферой. Наибольшие размеры кристаллов получены при их выращивании в тигле 145 мм (высота кристалла вдоль оптической оси достигала 34 мм), но качество их было неудовлетворительным. Таким образом, наилучшие результаты по всем параметрам наблюдаются при росте кристаллов из расплавов системы  $BaV_2O_4 - LiF$ . Отметим также, что многофакторный характер процессов роста кристаллов весьма затрудняет поиски оптимальной технологии, особенно с увеличением размеров кристаллов. Здесь необходимы комплексные

междисциплинарные исследования, как фундаментальные, так и технологические. В этом смысле физика и технология роста кристаллов боратов все еще находятся в стадии развития, в отличие, например, от роста крупных кристаллов кремния.

**В пятой главе** диссертации описано выращивание кристаллов  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  в четверной взаимной системе Ba, V, Li // O, F. Этот кристалл имеет centrosymmetric structure  $I4/mcm$ . Предварительным выращиванием кристаллов на платиновую петлю был получен исходный образец, не обладающий эффектом дихроизма. Выращиванием на вращающуюся затравку далее из другого состава расплава были выращены образцы, обладающие эффектом дихроизма. Дифрактограммы полученных образцов соответствуют, или близки к известным в литературе. Получены спектры пропускания пластин, параллельных и перпендикулярных к оптической оси, или под углом  $45^\circ$  к ней. Спектры пропускания зависят от поляризации света, а в области  $0.35\text{-}0.6\ \mu\text{m}$  - от направления распространения луча. Таким образом, эти кристаллы вполне являются подходящими для изготовления дихроичных поляризаторов.

**В заключении** диссертации ее результаты сведены к семи обоснованным обобщающим выводам.

#### **Замечания.**

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

1. Во введении диссертации и автореферата пропущены пункты: степень достоверности результатов исследований, соответствие их заявленной специальности.

2. В обстоятельном аналитическом обзоре не даны количественные данные ряда свойств кристаллов: нелинейно-оптических, электро-оптических. Например, среди известных 220 НЦС кристаллов боратов НЛО -восприимчивость  $\chi^{(2)}$  изменяется от 28 пм/В ( $\text{Ba}_3\text{Ti}_3\text{O}_6(\text{VO}_3)_2$ ) до нуля, а для  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$   $\chi^{(2)} \approx 2.3$  пм/В. Традиционно минералоги при описании минералов указывают его твердость, но в диссертации это пропущено.

2. Необходимо было отметить, что как НЛО- кристалл  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  был предсказан в соответствии с теорией анионных групп Ч. Ченом в 1985 г., а уже затем в 1986 году были опубликованы первые работы по его выращиванию. С тех пор ежегодно появляется 5-10 публикаций по открытию новых НЦС кристаллов боратов. Ch. Chen, Y. Wu, R. Li. The anionic group theory of the nonlinear optical effect...// Reviews in Physical Chemistry (1989) V.8, 61-94.

3. При описании кристаллохимии боратов можно было дать ссылку на работы Е.Л. Белоконевой. E.L. Belokoneva // Crystallography Reviews (2005) V.11, №3, 151-198. Пока только в ее работе указано, что самым твердым оксидным кристаллом ( $H_s \geq 9$  Mohs) является метаборат цинка. Ю.К. Губина, Е.Л. Белоконева // Доклады Академии наук. (2001) Т.376. №5, 662-664.

4. Методы и условия синтеза исходного реактива  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  можно было бы изложить и обосновать несколько более детально. Поскольку синтез возможен как из  $\text{B}_2\text{O}_3$ , так и из  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (с.26), то следует уточнить выбор варианта, и условий синтеза (с.42). Из-за летучести борной кислоты реакции в твердой фазе начинаются уже выше  $105^\circ\text{C}$ . Герметизация же тигля полностью предохраняет потери реактива. От условий синтеза зависит вариант кристаллической модификации конечного продукта, и возможность получения реактива с центрами окраски, или без них. Это относится также и к условиям синтеза фторидобората бария (с.105-109).
5. Последовательность изложения содержания диссертации в ряде случаев нарушается. Так в главе 3 химические процессы в системах  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-MF}$  рассмотрены по оглавлению в п.3.1, а фактически описание процессов в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-KF}$  почему-то включено в п.3.2. Из п.1.2.2 необходимо было выделить в отдельный пункт 1.3 (с.28-35) описания фазовых диаграмм систем.
6. Как обычно в работе наблюдаются неизбежные описки и опечатки. Так, несомненно, курьезная опечатка относится к ссылке на докторскую диссертацию Т.Б. Беккер, которая написана и защищена не в 2002, а 2015 году. На с.122, 124, 126, 128-129 пропущены названия статей в семи публикациях.

Сделанные выше замечания касаются, в основном, более полного изложения материалов диссертации, и совершенно не снижают общую положительную, и высокую оценку работы, выполненную на современном научном уровне и содержащей ряд новых оригинальных результатов.

В настоящее время поиски и синтез новых перспективных боратных кристаллов все более сдвигается в область многокомпонентных соединений, свойства и структура которых существенно зависят от их состава. Поэтому изучение многокомпонентных диаграмм состояния боратных систем является необходимым банком данных для поиска новых соединений. При этом многокомпонентным является как состав катионов, так и анионов (комплексные соединения). Поэтому систематическое исследование фазовых равновесий и фазообразования в сложной тройной взаимной системе  $\text{Li, Ba // BO}_2, \text{F}$ , выращивание и исследование свойств и оптического качества кристаллов, проведенное во всех разрезах данной системы, является основным результатом данной работы, востребованным как для дальнейших технологических экспериментов по росту кристаллов, так и для анализа природных процессов образования минералов.

Несомненным достоинством работы является хороший аналитический обзор, правильная постановка научных задач диссертации, последовательность, и большой объем проведенных экспериментальных исследований, и правильная интерпретация полученных новых результатов. Практическая значимость работы несомненна, поскольку в настоящее время все еще продолжается интенсивный поиск и рост новых кристаллов боратов.

Диссертация Е.А.Симоновой является вполне завершенной научно-исследовательской работой. Соблюдены необходимые принципы соответствия

диссертации критериям, установленным п. 9 «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.: соответствие целей и задач исследования; автореферат соответствует содержанию диссертации и содержанию опубликованных работ, а также видно четкое соответствие темы диссертации и научной специальности. Содержание автореферата и диссертации оформлено весьма аккуратно, иллюстрировано четкими, в том числе цветными графиками, и таблицами. Основные научные положения диссертации полностью отражены в 5-ти ведущих рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих требованиям ВАК РФ, в 7-ми материалах и тезисах докладов конференций, где проходила апробация работы.

На основании вышеизложенного считаю, что по актуальности, новизне, несомненной достоверности и практической значимости результатов работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Симонова Екатерина Александровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

С.н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН,  
Д.ф.-м.н. Кидяров Борис Иванович

Подпись Б.И. Кидярова заверяю:  
Ученый секретарь ИФП СО РАН.  
к.ф.-м.н.

С.А. Аржанникова