

УТВЕРЖДАЮ:
Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Института геологии и минералогии
им. В.С. Соболева Сибирского
отделения Российской академии
наук,
академик РАН
Похиленко Николай Петрович



27 сентября 2016 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).**

Диссертация «**Фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba // VO₂, F и выращивание кристаллов β-BaV₂O₄ (BVO) и фторидоборатов**» выполнена в лаборатории роста кристаллов (№447) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель **Симонова Екатерина Александровна** работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук в лаборатории роста кристаллов (№447) в должности младшего научного сотрудника.

В 2009 г. окончила геолого-геофизический факультет Новосибирского государственного университета по специальности «геохимия».

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Цель диссертационной работы Е.А. Симоновой - исследование фазовых равновесий в тройной взаимной системе Li, Ba // VO₂, F и определение областей кристаллизации β-BaV₂O₄ и фторидоборатов. Поиск и оценка эффективных растворителей для выращивания кристаллов β-BaV₂O₄ из раствор-расплавов и фторидоборатов.

Актуальность исследований и постановка научной проблемы.

Настоящая работа направлена на изучение фазовых равновесий в тройной взаимной системе Li, Ba // VO₂, F, представляющей интерес для выращивания монокристаллов низкотемпературной нецентросимметричной модификации бората бария β-BaV₂O₄ (BVO).

Великолепные эксплуатационные характеристики и сравнительно высокие нелинейные коэффициенты обусловили широкое применение кристаллов BVO для преобразования лазерного излучения в коротковолновую область спектра. Так, на кристаллах β-BaV₂O₄ производится преобразование излучения Nd:YAG лазера в четвертую (266 нм) и пятую гармоники (213 нм). Для использования в оптоэлектронике (фотонике) необходимы высококачественные, как правило, крупные кристаллы: без включений, блоков, двойников, термических напряжений и неоднородностей, проявляющихся в вариациях показателей преломления. Вследствие существования полиморфного перехода основным методом выращивания β-BaV₂O₄ является раствор-расплавная кристаллизация с использованием модифицированных методов Киропулоса и Чохральского (Cheng et al., 1990, Feigelson et al., 1990). Высокая вязкость боросодержащих расплавов и их склонность к стеклообразованию

осложняют процесс выращивания кристаллов. Существующие методики выращивания кристаллов ВВО в значительной мере обеспечивают потребности лазерной индустрии сегодняшнего дня. Однако развитие лазерной техники требует еще более совершенных по качеству и больших размеров кристаллов β - BaV_2O_4 . Поэтому поиск и модификация растворителей, обеспечивающих максимальный коэффициент выхода (k – коэффициент выхода – вес выросшего кристалла при понижении температуры на 1 град и начальной загрузке ростового тигля 1 кг) и высокое оптическое качество выращиваемых кристаллов β - BaV_2O_4 , представляется весьма **актуальной задачей**, интенсивно решаемой во всем мире.

Наиболее важные научные результаты, полученные соискателем:

В ходе исследований **установлено**,

1. Системы $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) не являются квазибинарными. Построены ликвидусы систем $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ и определены интервалы кристаллизации β - BaV_2O_4 . Впервые выращены кристаллы фазы $\text{Va}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ и расшифрована их структура (*Pbam*).

2. В тройной взаимной системе $\text{Li}, \text{Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$ поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации шести соединений: BaV_2O_4 , BaF_2 , LiBaF_3 , LiF , LiVO_2 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, разделенных кривыми совместной кристаллизации и четырьмя инвариантными точками.

3. Тройная взаимная система $\text{Li}, \text{Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$ перспективна для выращивания кристаллов бората бария. Эксперименты по выращиванию кристаллов β - BaV_2O_4 в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--LiF}$ ($7.44 \text{ г/кг}\cdot^\circ\text{C}$), $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$ ($5.55 \text{ г/кг}\cdot^\circ\text{C}$) и $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--LiBaF}_3$ ($4.58 \text{ г/кг}\cdot^\circ\text{C}$) показали, что от первого ко второму ростовому циклу происходит уменьшение коэффициента выхода. Наилучшим растворителем является фторид лития, а добавка фторида бария вызывает деградацию раствор–расплава. Преимущество растворителя LiF перед NaF ($2.76 \text{ г/кг}\cdot^\circ\text{C}$) состоит в более высоком коэффициенте выхода кристаллов β - BaV_2O_4 .

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации:

В основу работы положены результаты экспериментов по исследованию фазовых равновесий в тройной взаимной системе $\text{Li}, \text{Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$ и в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), выполненные лично (при участии) автора в лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН в 2010–2015 гг.

Автору принадлежит тщательный литературный анализ и обоснованный выбор объектов исследования. На основании проведенных исследований по совокупности методов ДТА, ВПА и твердофазного синтеза автором детально изучено фазообразование в тройной взаимной системе $\text{Li}, \text{Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$ и показана ее перспективность для выращивания кристаллов бората бария. Расшифровка термограмм и построение фазовых диаграмм проводились совместно с профессором П.П. Федоровым. Поиск новых растворителей и эксперименты по выращиванию кристаллов β - BaV_2O_4 в тройной взаимной системе $\text{Li}, \text{Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$ проведены лично автором или при его непосредственном участии совместно с д.т.н. А. Е. Кохом.

Высокая степень достоверности и обоснованности результатов проведенных исследований.

Результаты диссертационной работы Е.А. Симоновой, ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, представительности и достоверности исходных данных, а также выборе набора методов исследования, оптимального для решения поставленных задач.

Для изучения фазовых равновесий использовали совокупность методов: твердофазный синтез, дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов, предварительно приведенных в равновесие спеканием; определение полей первичной кристаллизации различных фаз методом спонтанной кристаллизации на платиновую петлю; рентгенофазовый анализ; модифицированный метод визуально-политермического анализа (ВПА) (Коконова, Кох, Федоров, 2004).

В ходе выполнения работы проведено более 550 экспериментов, из которых около 340 – методом твердофазного синтеза, около 40 – методом визуально–политермического анализа и около 130 – по выращиванию спонтанных кристаллов на платиновую петлю. Расшифровано около 450 рентгенограмм, которые включают соединения, выращенные на платиновую петлю, а также фазы (и смеси фаз), полученные методом твердофазного синтеза. Для построения фазовых диаграмм $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$, $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$ проведены эксперименты методом дифференциального термического анализа и расшифровано около 40 термограмм. Проведен 31 эксперимент по выращиванию объемных кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$.

Результаты исследований апробированы на российских и зарубежных конференциях, а также опубликованы в рецензируемых журналах.

Практическая значимость и научная новизна.

1. Изучены химические процессы и фазовые равновесия в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$). Построены кривые ликвидуса этих разрезов. Область первичной кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ для системы $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$ лежит в интервале от 65 до 50 мол. % BaV_2O_4 , для системы $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$ – от 70 до 52.5 мол. % BaV_2O_4 , для системы $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{KF}$ – от 65 до 50 мол. % BaV_2O_4 .

2. Проведено изучение фазообразования в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ методами твердофазного синтеза, спонтанной кристаллизации на платиновую петлю, модифицированным методом ВПА и РФА, показана ее перспективность для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ размером 93 мм в диаметре и 34 мм в высоту, весом 520 г.

3. Детально изучено фазообразование в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiBaVO}_3$. Концентрационный интервал 70–55 мол. % BaV_2O_4 и 65–55 мол. % BaV_2O_4 отвечает областям первичной кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiBaVO}_3$, соответственно. Доказано, что разрез $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiF}$, благодаря высокому коэффициенту выхода, пригоден для выращивания кристаллов ВВО, несмотря на узкий температурный интервал кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

4. В процессе экспериментальных работ определены температуры первичной кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiF}$, $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiBaVO}_3$. Успешно проведены опыты по выращиванию спонтанных кристаллов на платиновую петлю, в перечисленных системах: $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, BaF_2 , LiBaF_3 , LiVO_2 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, LiBaVO_3 .

5. Подробное исследование тройной взаимной системы Li, Ba // VO, F позволило далее перейти к изучению четверной взаимной системы Li, Ba, V // O, F , в которой была определена область первичной кристаллизации фторидобората лития–бария $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$. Этот кристалл характеризуется наличием эффекта избирательного поглощения – эффектом дихроизма в видимой области спектра.

Соответствие диссертации специальности, по которой она рекомендуется к защите:

Диссертационная работа Е.А. Симоновой представляет собой законченную научную работу, посвященную изучению фазовых равновесий в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$, представляющей интерес для выращивания монокристаллов низкотемпературной нецентросимметричной модификации бората бария $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (ВВО) новых фторидоборатов соответствует формуле специальности **25.00.05 по геолого-минералогическим наукам по следующим разделам:** 11. экспериментальная минералогия; 18. рентгеноструктурный анализ минералов и синтетических веществ, прецизионные методы анализа распределения электронной плотности в кристаллах; 19. методы выращивания монокристаллов; 20. Комплексные рентгеноструктурные, спектроскопические исследования монокристаллов природных и синтетических минералов – новых перспективных материалов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем:

Основные научные результаты и материалы диссертационного исследования полно изложены в научных публикациях соискателя Е.А. Симоновой (с соавторами). По теме диссертации опубликовано 5 работ, которые включены в перечень списка ВАК.

**Основные публикации соискателя, в которых опубликованы материалы диссертации:
(статьи в журналах списка ВАК)**

1. E. A. Simonova, A. E. Kokh, N. G. Kononova, V. S. Shevchenko, and P. P. Fedorov. Chemical and Phase Equilibria in BaB_2O_4 -MF (M = Li, N, or K) Systems. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, Vol. 60, No. 3, pp. 318–323.

2. E.A. Simonova, A.E. Kokh, N.G. Kononova, V.S. Shevchenko, and D.A. Kokh. Phase equilibria in BaB_2O_4 -LiF system and β - BaB_2O_4 bulk crystals growth. J. Cryst. Res. Technol. 2015. V. 50. No. 8. P. 654–657.

3. Simonova E.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kokh A.E. Investigation on the Li, Ba// BO_2 , F ternary reciprocal system and growth of bulk β - BaB_2O_4 crystals. J. Cryst. Growth. 2014. P. 185–189.

4. Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б., Федоров П.П., Нигматулина* Е. А., Иванова А.Г. Исследование роста кристаллов β - BaB_2O_4 в системе BaB_2O_4 -NaF и новый фторборат $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$. Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 153–158.

5. A. Kokh, E. Simonova, A. Maillard, R. Maillard, V. Svetlichnyi, Yu. Andreev, A. Kragzhda, A. Kuznetsov, K. Kokh Linear dichroism effect in $LiBa_{12}(BO_3)_7F_4$ crystal. J. Cryst. Res. Technol. 2016. (Published online 8 August 2016)

Диссертация «**Фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba // BO_2 , F и выращивание кристаллов β - BaB_2O_4 (ВВО) и фторидоборатов**» Симоновой Екатерины Александровны рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Заключение принято на расширенном заседании лабораториироста кристаллов (№ 447). Присутствовало на заседании 30 человек (из них 6 докторов геол.-мин. наук, 3 доктора техн. наук, 1 доктор хим. наук, 9 кандидатов геол.-мин. наук, 1 кандидат хим. наук). Результаты открытого голосования по вопросу принятия заключения по диссертации Е.А Симоновой: «за» – 30 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 5/1 от 21 июня 2016 г.

Заключение оформили:



Кох Александр Егорович
доктор технических наук, заведующий
лабораторией роста кристаллов (№447) ИГМ
СО РАН