



УТВЕРЖДАЮ  
Проректор ФГБОУ ВО МГУ

профессор

А.А. Федягин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»  
119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы  
Тел.: +7(495)9393-2970, факс +7(495)932-88-89;  
<http://www.msu.ru>; e-mail:[a901@rector.msu.ru](mailto:a901@rector.msu.ru)

14 декабря 2016 г.

### Отзыв

официальной ведущей организации

Геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

на квалификационную работу Симоновой Екатерины Александровны  
«Фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba // BO<sub>2</sub>, F и выращивание кристаллов β–BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ВВО) и фторидоборатов»,  
представленную в качестве диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого–минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Работа Е.А. Симоновой посвящена изучению фазовых равновесий в системе Li, Ba // BO<sub>2</sub>, F, которая актуальна для дальнейшего совершенствования технологии выращивания хорошо известных нелинейно-оптических монокристаллов низкотемпературной модификации бората бария β–BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ВВО).

Научная новизна и практическая значимость выполненного Е.А. Симоновой исследования состоит и в том, что в представленной к защите работе впервые выращены кристаллы фазы Ba<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2-x</sub>F<sub>3x</sub> и расшифрована их структура. Также изучены химические процессы и фазовые равновесия в системах BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – MF (*M* = Li, Na, K), определены области первичной кристаллизации β–BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Соискателем изучено и фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba // BO<sub>2</sub>, F дополнюющими друг друга методами и показана ее перспективность для выращивания крупных кристаллов β–BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В системе Li, Ba, B // O, F определена область первичной кристаллизации еще одного нового перспективного фторидобората лития–бария LiBa<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub> и выращены кристаллы, для которых характерен дихроизм в видимой области спектра.

Диссертация Е.А. Симоновой состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 134 наименований. Работа изложена на 129 страницах, включая 58 рисунков и 16 таблиц.

*Во введении* автор показывает актуальность выполненного исследования, формулирует цели, задачи, основные защищаемые положения, рассматривает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, приводит данные о количестве опубликованных работ по теме диссертации.

*Глава 1* посвящена анализу литературных данных по существующим минералам и искусственно выращенным кристаллам боратов и фторидоборатов. В ней также приводятся общие сведения о кристаллохимии бора. Основное внимание, естественно, акцентируется на одном из главных объектов рецензируемой работы - ( $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) и приемам его раствор-расплавной кристаллизации. Поиск новых и совершенствование существующих растворителей, обеспечивающих максимальный коэффициент выхода выращиваемых кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  и их высокое оптическое качество - безусловно актуальная задача на сегодняшний день.

*В главе 2* подробно рассмотрены методы исследования химических процессов и фазовых равновесий в тройной взаимной системе  $\text{Li}, \text{Ba} // \text{BO}_2, \text{F}$  и в системах  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - M\text{F}$ . Достоверность результатов подтверждена, прежде всего, системным подходом с использованием взаимодополняющих друг друга методов (модифицированный метод ВПА, метод спонтанной кристаллизации расплава на платиновую петлю, метод твердофазного синтеза, РФА и ДТА). Выращивание кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  осуществлялось в прецизионной нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля. Ростовые эксперименты проводились в различных подсистемах для  $\text{Li}, \text{Ba} // \text{BO}_2, \text{F}$  в условиях постоянного охлаждения при одностороннем вращении и вытягивании кристалла, параметры подбирались индивидуально для каждой системы в зависимости от особенностей их фазовых диаграмм.

*В главе 3* изложены результаты изучения химических процессов и фазовых равновесий в системах  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - M\text{F}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ). Построены ликвидусы этих систем и определены области первичной кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . Установлено, что каждая из них пригодна для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . Впервые в результате спонтанной кристаллизации в тройной системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaO} - \text{BaF}_2$  получены ромбические центросимметричные кристаллы  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$  с пространственной группой  $Pbam$ , параметры ячейки:  $a = 13.60119(16)$  Å,  $b = 13.65014(16)$  Å,  $c = 14.87279(15)$  Å,  $Z = 4$ .

*В главе 4* автор приводит результаты исследования фазовых равновесий и построению фазовых диаграмм  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$  и  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaBO}_3$ .

Показано, что область первичной кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  для системы  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$  лежит в интервале от 65 до 50 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , для системы  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$  – от 70 до 55 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , а для системы  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaBO}_3$  – от 65 до 55 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . Рассматривая изотермические и политеrmические сечения в тройной взаимной системе  $\text{Li}, \text{Ba} // \text{BO}_2, \text{F}$ , отмечается, что поверхность ликвидуса в ней состоит из полей первичной кристаллизации шести соединений:  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiBaF}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ , разделенных кривыми совместной кристаллизации и четырьмя нонвариантными точками.

На основании проведенных экспериментов по выращиванию кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  из различных по составу растворов-расплавов системы  $\text{Li}, \text{Ba} // \text{BO}_2, \text{F}$  автор отмечает, что от первого ко второму ростовому циклу уменьшается коэффициент выхода кристаллического материала и справедливо предлагает использовать только свежеприготовленные растворы-расплавы. При этом сделан вывод, что оптимальным из изученных растворителей является фторид лития, в то время как добавка фторида бария вызывает ухудшение качества выращиваемых кристаллов.

В главе 5 охарактеризован перспективный оптически одноосный кристалл  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , выращенный в четверной взаимной системе  $\text{Li}, \text{Ba}, \text{B} // \text{O}, \text{F}$  из раствора-расплава исходного состава 0.3  $\text{BaCO}_3$  : 0.3  $\text{BaF}_2$  : 0.3  $\text{H}_3\text{BO}_3$  : 0.1  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , сперва на платиновую петлю, а затем на ориентированную затравку. Такой кристалл обладает отчетливым эффектом дихроизма и изменяет свою окраску от зеленовато-желтой до темно-фиолетовой.

В *заключении* приведены ее главные итоги:

Эксперименты по выращиванию кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  из различных растворов-расплавов показали, что в системах  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$  и  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$  от первого ко второму ростовому циклу уменьшается коэффициент выхода кристаллов ВВО в два-три раза, соответственно. На этом основании предложено использовать для выращивания объемных кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  только свежеприготовленные растворы-расплавы.

Обоснована перспективность системы  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$  для выращивания монокристаллов ВВО, несмотря на узкий концентрационный интервал кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (65 – 50 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ). Коэффициент выхода кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в ней достаточно высок и достигает 7.44 г/кг·°С.

Построены фазовые диаграммы систем  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$  и  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaBO}_3$  и определены области первичной кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ .

Впервые получены кристаллы  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$  и расшифрована их структура.

В системе Li, Ba, B // O, F выращены объемные кристаллы  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , обладающие эффектом избирательного поглощения (дихроизма) в видимой области спектра.

Вместе с тем автору не удалось избежать отдельных неувязок и не совсем точных формулировок. Из подобных недочетов можно привести следующие:

- 1) Вряд ли можно признать исчерпывающим обсуждение природы центров окраски кристаллов  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$  и  $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , приведенное в главах 3 и 5.
- 2) Автор декларирует, что преимущество растворителя LiF перед NaF состоит в более высоком коэффициенте выхода кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , однако при этом не сопоставляются качество и иные свойства выращенных кристаллов.
- 3) С какими основными типами дефектов автору приходилось сталкиваться при выращивании кристаллов ВВО?

В целом, работа Е.А. Симоновой представляет собой законченное научное исследование. Диссертация и автореферат хорошо оформлены, прекрасные иллюстрации поясняют суть изложенного материала. Полученные данные докладывались на международных конференциях, отражены в сборниках, периодических изданиях и в полноформатных оригинальных публикациях в рецензируемых журналах. Автореферат отражает содержание и выводы диссертации.

Таким образом, квалификационная работа «Фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba //  $\text{BO}_2$ , F и выращивание кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (ВВО) и фторидоборатов» по актуальности, научной новизне, методическому уровню и практической значимости соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Е.А. Симонова заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Отзыв заслушан и одобрен в качестве официального на заседании кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова 6.10.2016 протокол № 6/16.

Заведующий кафедрой  
кристаллографии и кристаллохимии  
д.х.н., профессор РАН

Н.Н. Еремин

Ученый секретарь кафедры  
к.г.-м.н., с.н.с.

Л.В. Шванская

Отзыв составил  
зав. лабораторией кристаллографии и роста кристаллов  
д.х.н., с.н.с.

В.В. Мальцев