

**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 УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 17 января 2017 г. №02/1

О присуждении Симоновой Екатерине Александровне, гражданке РФ, ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Диссертация «Фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba // VO_2 , F и выращивание кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (ВВО) и фторидоборатов» по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография», принята к защите 16 ноября 2016 г., протокол №02/4 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 11.04.2012 г.

Соискатель Симонова Екатерина Александровна, 1986 года рождения, в 2009 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2014 году окончила очную аспирантуру при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН.

В настоящее время работает научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН. (Лаборатория роста кристаллов (№ 447)).

Диссертация выполнена в лаборатории роста кристаллов (№ 447) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН.

Научный руководитель – доктор технических наук, **Кох Александр Егорович**, заведующий лабораторией роста кристаллов (№447) ИГМ СО РАН, ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН.

Официальные оппоненты: 1) **Расцветаева Рамиза Кераровна**, доктор геол.-мин. наук, главный научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (г. Москва), 2) **Кидяров Борис Иванович**, д.ф.-м.н., с.н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН (г. Новосибирск), дали **положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – **Кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова** (г. Москва) в своем положительном заключении, подписанном заведующим кафедрой

кристаллографии и кристаллохимии, д.х.н., профессором РАН **Ереминым Николаем Николаевичем** и заведующим лабораторией кристаллографии и роста кристаллов, д.х.н., с.н.с. **Мальцевым Виктором Викторовичем**, указала, что представленная на рассмотрение диссертационная работа является законченным научным исследованием. Диссертация и автореферат хорошо оформлены, прекрасные иллюстрации поясняют суть изложенного материала. Защищаемые положения корректно сформулированы и обоснованы. Список используемой литературы показывает хорошую эрудицию Симоновой Е.А. по затрагиваемым ею проблемам.

Соискатель имеет 21 опубликованных работ по теме диссертации, из них опубликованы в рецензируемых научных изданиях – 7 работ.

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. **Simonova E.A.**, Kokh A.E., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kokh D.A., Vlezko V.A. & Fedorov P.P. Phase equilibria in the ternary reciprocal system Li,Ba // BO_2F and growth of bulk $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ crystals. *Journal of Applied Crystallography*. 2017. V. 50, <https://doi.org/10.1107/S1600576716017970>.

2. Rashchenko S.V., Bekker T.B., Bakakin V.V., Seryotkin Yu.V., **Simonova E.A.**, Goryainov S.V. New fluoride borate with ‘anti-zeolite’ structure: A possible link to $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, V. 694, P. 1196-1200.

3. A. Kokh, **E. Simonova**, A. Maillard, V. Svetlichnyi, Yu. Andreev, A. Kragzhda, A. Kuznetsov, K. Kokh. Growth and dichroic properties of $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ crystal. *Crystal Research & Technology*. 2016, V. 51. P. 530-533.

4. **Симонова Е.А.**, Кох А. Е., Кононова Н. Г. , Шевченко В. С., Федоров П. П. Химические взаимодействия и фазовые равновесия в системах $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-MF}$ (M = Li, Na, K). *Журнал неорганической химии*. 2015. Т. 60. № 3. С. 363-373.

5. **Simonova E.A.**, Kokh A.E., Kononova N.G., Shevchenko V.S., and Kokh D.A. Phase equilibria in $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ system and $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ bulk crystals growth. *Crystal Research & Technology*. 2015. V. 50. No. 8. P. 654–657.

6. **Simonova E.A.**, Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kokh A.E. Investigation on the Li,Ba// BO_2F ternary reciprocal system and growth of bulk $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2014. V. 401. P.185-189.

7. Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б., Федоров П.П., **Нигматулина Е.А.**, Иванова А.Г. Исследование роста кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaF}$ и новый фторборат $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$. *Кристаллография*. 2009. Т. 54. № 1. С. 153-158.

На диссертацию и автореферат поступило 13 отзывов (все положительные, из них 4 без замечаний) от:

1. д.х.н., г.н.с. Базаровой Жибземы Гармаевны и к.х.н., н.с. Субанакова Алексея Карповича Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования СО РАН;

2. профессора кафедры физики твердого тела Белорусского Государственного Университета, д.ф.-м.н. Шепелевича Василия Григорьевича;

3. заведующей лабораторией структурной химии оксидов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, д.х.н., Бубновой Риммы Сергеевны;

4. к.ф.-м.н., н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Научный Центр Волоконной оптики РАН Ермакова Романа Павловича;

5. к.х.н., н.с. группы «Каталитическая технология», Макс Планк Институт химического превращения энергии, Бухтияровой Марины Валерьевны;

6. заведующего кафедрой общей и неорганической химии Казахского Национального Университета имени аль-Фараби, к.х.н. Уралбекова Болата Муратовича;

7. профессора кафедры кристаллографии Института наук о Земле Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-петербургский государственный университет», д.г.-м.н. Бритвина Сергея Николаевича;

8. заведующего лабораторией кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, к.ф.-м.н. Зайцева Александра Ивановича;

9. г.н.с., д.г.-м.н., профессор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук Никитиной Ларисы Петровны;

10. заведующего кафедрой общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии Кубанского государственного университета, д.х.н. Букова Николая Николаевича и профессора кафедры физики информационных систем Кубанского государственного университета, д.ф.-м.н. Исаева Владислава Андреевича.

При анализе содержания автореферата замечаний не возникло у:

10. д.г.-м.н., в.н.с., Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН Синяковой Елены Федоровны и к.х.н., в.н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН Косякова Виктора Ивановича;

11. к.х.н., с.н.с кафедры Материаловедения и физикохимии материалов, инженера-исследователя Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Южно-Уральский государственный университет Жеребцова Дмитрия Анатольевича;

12. к.г.-м.н., с.н.с. Института геологии Коми НЦ УрО РАН Пискуновой Натальи Николаевны;

13. д.ф.-м.н., г.н.с. ФГБУН Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН Попова Владимира Николаевича.

В отзывах отмечено, что работа производит весьма благоприятное впечатление. Все основные результаты отражены в четко сформулированных защищаемых положениях. Автор использовала комплекс методов для изучения фазовых равновесий в исследуемых системах, что подтверждает достоверность полученных результатов, которые имеют как научную, так и практическую значимость. К несомненному достоинству работы можно отнести ее междисциплинарность: работа выполнена на стыке трех наук: минералогии, химии и физики. Результаты, полученные Симоновой Е.А., являются совершенно новыми и представляют большой интерес для специалистов, занимающихся ростом и исследованием кристаллов бората бария.

О высоком уровне исследований свидетельствует тот факт, что работа была поддержана грантом РФФИ. Научная и практическая значимость, проведенных исследований не вызывает сомнений. Результаты диссертационной работы опубликованы в российских и зарубежных рецензируемых журналах и представлены на конференциях.

Основные замечания и предложения по автореферату касаются следующего:

1. не указан концентрационный шаг при исследовании систем методом ДТА (д.х.н. Базарова Ж.Г. и к.х.н. Субанакоев А.К.);

2. не ясно с чем связано уменьшение коэффициента выхода кристаллов β - BaV_2O_4 (д.ф.-м.н. Шепелевич В.Г., к.ф.-м.н. Ермаков Р.П и к.ф.-м.н. Зайцев А.И.);

3. отмечено, что в автореферате не приведен спектр поглощения для соединения $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ (д.х.н Бубнова Р.С. и к.ф.-м.н. Ермаков Р.П);

4. указывается на отсутствие в автореферате данных чем обусловлена темно-сиреневая окраска кристаллов $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ (д.х.н Бубнова Р.С.);

5. отмечено, что желательным было бы более полно рассмотреть особенности процессов синтеза соединений (к.х.н. Бухтиярова М.В.);

6. не отмечено, каким образом проводился контроль качества, выращенных кристаллов (к.х.н. Бухтиярова М.В.);

7 в главе «Техника эксперимента и методы исследования» не приведены погрешности проведения измерений (к.х.н. Бухтиярова М.В. и к.х.н. Уралбеков Б.М.);

8. указывается на то, что следовало бы, привести сравнительные характеристики кристаллов, полученных из LiF , а также из известных растворителей (к.х.н. Уралбеков Б.М и к.ф.-м.н. Зайцев А.И.);

9. стабильны ли системы, в которых выращивали кристаллы β - BaV_2O_4 (д.ф.-м.н. Шепелевич В.Г.).

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что Р.К. Расцветаева и Б.И. Кидяров 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 (Кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва)) обосновывается 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 основы методов выращивания кристаллов β - BaV_2O_4 и фторидоборатов в тройной взаимной системе Li , Ba // VO_2 , F и четверной взаимной системе Li , Ba , V // O , F ;

установлена область оптимальных составов растворителей для воспроизводимого роста монокристаллов одного из важнейших нелинейно-оптических материалов УФ-диапазона – β - BaV_2O_4 ;

выявлен оптимальный растворитель (LiF), пригодный для выращивания объемных кристаллов β - BaV_2O_4 , обеспечивающий высокий коэффициент выхода и оптическое качество кристаллов;

доказано, что добавка фторида бария вызывает деградацию раствор-расплава и ухудшает качество кристаллов β - BaV_2O_4 .

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что доказаны следующие положения:

1. Системы $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) не являются квазибинарными. Интервалы кристаллизации β - BaV_2O_4 составляют 65 – 50 мол. % BaV_2O_4 , 70 – 52.5 мол. % BaV_2O_4 , 65 – 50 мол. % BaV_2O_4 для систем $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$, $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$, $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{KF}$, соответственно. В тройной системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{BaO} - \text{BaF}_2$ впервые

выращены кристаллы фазы $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ и расшифрована ее структура (ромб. с., $Pbam$, $a = 13.60119(16) \text{ \AA}$, $b = 13.65014(16) \text{ \AA}$, $c = 14.87279(15) \text{ \AA}$, $Z = 4$).

2. В тройной взаимной системе Li , $\text{Ba} // \text{VO}_2$, 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 нонвариантными точками.

3. Тройная взаимная система Li , $\text{Ba} // \text{VO}_2$, F перспективна для выращивания кристаллов бората бария ($\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$). Экспериментально установлено, что в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ ($7.44 \text{ г/кг} \cdot ^\circ\text{C}$), $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$ ($5.55 \text{ г/кг} \cdot ^\circ\text{C}$) и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ ($4.58 \text{ г/кг} \cdot ^\circ\text{C}$) от первого ко второму ростовому циклу происходит уменьшение коэффициента выхода кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$. Из числа изученных растворителей лучшим является LiF , тогда как добавка BaF_2 вызывает деградацию раствор-расплава. Преимущество растворителя LiF ($7.44 \text{ г/кг} \cdot ^\circ\text{C}$) перед NaF ($2.76 \text{ г/кг} \cdot ^\circ\text{C}$) состоит в более высоком коэффициенте выхода кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

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, а исследование кристаллических фаз – методами рентгеноструктурного анализа.

В диссертационной работе подробно **изложены** новые оригинальные результаты по фазовым равновесиям в тройной взаимной системе Li , $\text{Ba} // \text{VO}_2$, 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. **Построены** фазовые диаграммы систем $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$, $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$. **Установлено**, что в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$ образуется неизвестная ранее фаза $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$, кристаллы которой были выращены впервые, а её структура расшифрована. **Изучены** химические процессы и фазовые равновесия в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). **Построены** кривые ликвидуса пяти разрезов. В четверной взаимной системе Li , Ba , $\text{V} // \text{O}$, F выращены объемные кристаллы $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, обладающие эффектом избирательного поглощения (дихроизма) в видимой области спектра, пригодные для получения линейно-поляризованного света в оптико-электронных приборах.

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

построена фазовая диаграмма системы $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$. Доказано, что система $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$ является перспективной для роста кристаллов ВВО несмотря на узкий концентрационный интервал кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (65 – 50 мол. % BaV_2O_4) Коэффициент выхода кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в этой системе высок и составляет $7.44 \text{ г/кг} \cdot ^\circ\text{C}$.

Изучено фазообразование в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$. Установлено, что каждая из них пригодна для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$. Концентрационные интервалы 70–55 мол. % BaV_2O_4 и 65–55 мол. % BaV_2O_4 отвечают 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.

Разработаны методики и определены условия выращивания кристаллов нового фторидобората лития-бария $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, обладающего эффектом избирательного поглощения (дихроизма) в видимой области спектра.

