



**«Утверждаю»**

Директор ИГХ СО РАН доктор г-м. н.  
Перепелов А.Б.

25 марта 2022 г

## **ОТЗЫВ**

Ведущей организации на диссертационную работу Григорьевой Вероники Дмитриевны «Рост сцинтилляционных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  из расплава в условиях низких градиентов температур, их формообразование, оптические и болометрические свойства», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

### **Актуальность темы.**

Сложность экспериментов по регистрации редких радиационных событий накладывает более высокие требования к качеству кристаллов, используемых в этих проектах. Поэтому актуальность темы диссертационной работы В.Д.Григорьевой, направленной на разработку метода получения высококачественных монокристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  из расплава очевидна.

**Целью диссертационной работы** является развитие теории и практики роста кристаллов в условиях низких градиентов температуры и получение высокого качества низкофоновых кристаллов молибдатов с заданными свойствами, как рабочих элементов криогенных сцинтилляционных болометров, предназначенных для решения фундаментальных задач современной физики по регистрации редких событий.

### **Практическая значимость работы**

Болометрические элементы из выращенных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  успешно используются в пилотных вариантах международных проектов CUPID-Mo (преемник проекта LUMINEU) и AMoRE по изучению свойств нейтрино. Идея проектов основана на использовании большого количества болометрического изотопно-обогащенного материала в криогенных условиях подземных лабораторий GranSasso (Италия), Modane (Франция) и YangYang (Ю. Корея) для регистрации безнейтринного двойного бета-распада на ядре молибден-100.

Кристалл  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  признан коллаборациями CUPID-Mo и AMoRE основным кандидатом на осуществление крупномасштабных проектов по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада на ядре молибден-100.

### **Структура и основное содержание работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав с выводами, списка литературы и приложения. Общий объем работы 123 страницы. Диссертация содержит 45 рисунков и 15 таблиц. Список цитируемой литературы включает 120 наименований.

В диссертации сформулированы пять защищаемых положений.

**Введение** содержит обоснование актуальности выбранной темы диссертации, научную

новизну, поставленную цель работы, личный вклад автора и основные положения, выносимы на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор, состоящий из тринадцати разделов, и первые несколько разделов посвящены процессам бета распада, что, несколько неожиданно принимая во внимание, что в диссертации рассматриваются процессы роста кристаллов.

**Во второй главе** описывается экспериментальная часть диссертационной работы. В разделе 2.1 приводится описание ростовой установки. В разделе 2.2 приводится методология исследования кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . В разделе 2.3 подробно описывается методы очистки сырья для обеспечения соответствия выращиваемых кристаллов требованиям задач по поиску и регистрации редких событий к радиационной чистоте. Раздел 2.4 посвящен условиям твердофазного синтеза шихты для выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . В разделе 2.5 описываются эксперименты по выращиванию кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

**В третьей главе** приводятся результаты работы и их обсуждение. Раздел 3.1 посвящен выращиванию кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , в том числе обогащенных и обедненных изотопом молибдена-100. В разделе 3.2 описываются особенности формообразования кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . Раздел 3.3 посвящен выращиванию кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . В разделе 3.4 описываются особенности формообразования кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . В разделе 3.5 приводится примесный состав и радиационный фон кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . В разделе 3.6 приводится примесный состав и радиационный фон кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . В разделе 3.7 описываются результаты исследования оптических и люминесцентных свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

В этой главе и сформулированы все защищаемые положения

**Можно сделать некоторые замечания и вопросы, касающиеся защищаемых положений:**

- Первые три защищаемые положения касаются получения качественных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  для болометрических элементов. Эти три положения представляют основные результаты диссертации. Как неоднократно подчеркивалось в литературе, выращивание кристаллов - это искусство, и с этим трудно не согласиться. Но и научный подход к этой проблеме не менее важен и как показала Вероника Дмитриевна такой подход дает заметные результаты - были получены численные значения критерия Джексона для этих кристаллов, на основании их определен оптимальный механизм и оптимальное направление роста для эти соединений. Как результат были получены качественные кристаллы с заданными свойствами, которые успешно используются в пилотных вариантах международных проектов по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада на ядре молибден-100.

- Округленный фронт кристаллизации и гладкая цилиндрическая форма проявляются при выращивании кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  в направлении выращивания  $[010]$ . Для направления  $[010]$  критерий Джексона равен 10.5, в то время как для направления  $[100]$  он равен 7, а огранка происходит при росте в направлении  $[100]$ . Почему? Казалось бы, должно происходить наоборот.

- Для кристаллов с высоким критерием Джексона (выше 10) процесс выращивания на практике часто лимитирован послойным встраиванием атомов, а не теплоотводом, поэтому они хорошо растут и при низких градиентах, что дает возможность получения совершенных монокристаллов с малыми термическими напряжениями и низкой дефектностью. В этом случае при выращивании происходит огранка кристалла. Для

кристаллов с низким критерием Джексона (меньше 2) необходимо, прежде всего, думать о правильном теплоотводе, так как процесс встраивания атомов происходит быстро, а процесс кристаллизации лимитирован только теплоотводом, и форма кристалла обусловлена тепловыми условиями. Например, при выращивании монокристаллов  $\text{CaF}_2$  из расплава огранения не происходит, что соответствует низкому критерию Джексона (для  $\text{CaF}_2$  - 2,1), зато в природе эти кристаллы имеют огранку. Интересен случай промежуточных значений критерия Джексона рассмотренных в диссертации при выращивании кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , когда на практике можно реализовать тот или иной механизм роста кристалла, что автор и продемонстрировала. Ей удалось выбрать оптимальный и получить качественные кристаллы округлой формы при низком градиенте, при более высоком градиенте, по-видимому, можно было ожидать огранки кристалла.

- Четвертое защищаемое положение относится к исследованию оптических свойств кристаллов. Экспериментальные результаты оптических свойств подтверждают соответствие полученных кристаллов требованиям, предъявляемым к болометрическим элементам.

- Пятое защищаемое положение касается воспроизводимости выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  заданного размера и качества. Почему только этих кристаллов? В общем случае воспроизводимость - главный принцип научного метода.

### **Замечания общего характера по диссертационной работе.**

- В автореферате на Рис. 6 и 18 длина волны указана в нм, а надо в мкм. Тем более, что в диссертации эти рисунки имеет правильные оси.

- Довольно большое количество неправильных ссылок на литературу – например: стр. 33 «В работе группы к.т.н. О.П. Бариновой для образцов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  была зарегистрирована низкотемпературная люминесценция при 10 К [57]», а надо [59], стр. 40 «Джексоном для оценки склонности кристаллов к огранению с учетом различных кристаллографических направлений [94]..», а надо [96]. И дальнейшие ссылки этого параграфа во многом неправильные.

- Несколько небрежно описаны результаты дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в разделах «2.4.2. Синтез шихты  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ » и «2.4.1. Синтез шихты  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ », которые важны и были использованы для оценки критерия Джексона. Не были описаны ни условия регистрации, ни все кривые на рисунках. На подписи к Рис. 2.4.2.1 вдруг оказалось описание литературных данных, которые не представлены на этом рисунке, при этом с ошибочной ссылкой.

- На стр. 18 автореферата указано, что в диапазоне от 800 до 900  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются существенные различия в положении максимумов некоторых пиков в образцах с низким и высоким содержанием 100Мо (рис. 14). Однако эти отличия не превышают величину FWHM инструментальной функции прибора (4  $\text{см}^{-1}$  стр. 47). В таком случае не совсем корректным представляется вывод о существенном различии положений пиков.

- На стр. 94 диссертации упоминается, что «Температурная зависимость ФЛ хорошо описана в модели Мотта с двумя рекомбинационными каналами, одним излучающим и одним неизлучающим, из расслабленного возбужденного состояния [111]» Неясно, что означает термин расслабленное возбужденное состояние. При упоминании формулы Мотта правильнее было бы сослаться на первоисточник - на монографию N.F. Mott, R.W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*.

- На стр. 94 указано, что симметричность пика ТСЛ указывает на ее второй порядок. Это утверждение требует более убедительных доказательств. Возможно, что существует несколько близких по глубине ловушек, в этом случае пик ТСЛ будет также симметричным. Требуется проведение ступенчатого отжига, для определения природы пика ТСЛ. Более того из рис. 3.8.3.1 не очевидно, что пик симметричен, возможно и

присутствие рядом двух близких по пиков ТСЛ первого рода. Также при использовании выражения 3.8.3.2 необходимо оценивать начальную концентрацию электронных ловушек  $n_0$ , каким образом производилась эта оценка и какое использовалось значение при построении кривой на рис. 3.8.3.1

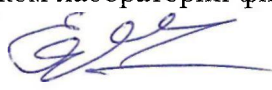
Перечисленные замечания не снижают ценность работы и не затрагивают основного содержания диссертации, а, скорее, указывают возможные направления дальнейшего развития этих исследований

### **Заключение.**

Диссертационная работа Григорьевой Вероники Дмитриевны выполнена на высоком научном уровне и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для физики и химии получения кристаллов с заданными свойствами. Диссертация написана ясным языком и хорошо оформлена. Автор хорошо ориентируется в области, в которой проводились исследования, а также в тех областях, для которых эти кристаллы предназначены. По теме диссертации опубликовано 18 научных статей в журналах, проиндексированных в международной базе данных Web of Science.

Автореферат диссертации и опубликованные работы автора отражают научную новизну и содержание работы.

Считаем, что диссертационная работа "Рост скнтилляционных кристаллов  $Li_2MoO_4$  и  $Na_2Mo_2O_7$  из расплава в условиях низких градиентов температур, их формообразование, оптические и болометрические свойства" по актуальности, научному уровню, объёму решаемых задач и завершённости исследований соответствует критериям, предъявляемым в отношении кандидатских диссертаций, которые установлены пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842) (ред. от 11.09.2021)), а ее автор, Григорьева Вероника Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовлен Ведущим научным сотрудником лаборатории физики монокристаллов  
Доктором физико - математических наук  А.В. Егранов  
Тел. 8-3952- 511466, e-mail- alegra@igc.irk.ru

Отзыв рассмотрен и одобрен в качестве отзыва ведущей организации на заседании Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН.

" 24 " марта 2022г. протокол №5.

Ученый секретарь совета, ИГХ СО РАН, к.х.н.  
Тел. сл. 8(3952) 511468 e-mail- irapr@igc.irk.ru



И.Ю. Пархомов



Ведущая организация:  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)  
664033 г. Иркутск, ул. Фаворского, д.1 "А" +7(3952)426600

