

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Трифонова Вячеслава Александровича «Условия выращивания низкоградиентным методом Чохральского, состав и свойства кристаллов литий-цинкового и литий-магниевого молибдатов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность темы диссертационной работы.

Начиная с 1961 года выращено, и изучено более 200 кристаллов простых, и сложных молибдатов, включая легированные переходными и редкоземельными элементами, как потенциальных акустооптических, пьезоэлектрических, нелинейно-оптических, электрооптических, люминесцентных, сцинтилляционных, лазерных, и сенсорных материалов для применения в оптоэлектронике. Эти работы проводятся в ведущих мировых научных центрах, включая Российскую Федерацию. Начиная с 2000 года эти кристаллы применяются в исследованиях по физике высоких энергий как детекторы элементарных частиц, в частности для изучения безнейтринного двойного β -распада. Поэтому изучение условий выращивания низкоградиентным методом Чохральского (LTG Cz), состава и свойств крупных и совершенных кристаллов литий-цинкового и литий-магниевого молибдатов» проведенное В.А. Трифоновым, является актуальным и имеет несомненный фундаментальный научный и практический интерес.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из списка сокращений, введения, пяти глав (обзор, экспериментальные методики и аппаратура, выращивание кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ (LZM и LMM), свойства кристаллов, обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы, включающего 234 наименования. Объем диссертации составляет 122 страницы, включая 111 иллюстраций, и 10 таблиц.

Во введении автор раскрывает актуальность темы, степень ее предыдущей разработанности, обосновывает ее научную новизну, практическую значимость, формулирует цель и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту. Здесь выделены 4 аспекта проблемы, которые прежде не были достаточно разработаны: изучение растворимости LZM и LMM в расплавах MoO_3 , Li_2MoO_4 , и других поли-молибдатов лития методом пробных затравок для выбора подходящего растворителя, оптимизация процессов выращивания, определение качества и дефектов структуры этих кристаллов, исследование характеристик кристаллов методами оптической спектроскопии, ЭПР, и фотолюминесценции.

В диссертационной работе выделено 5 пунктов **научной новизны**, включающих впервые установленные факты:
-растворимость LZM и LMM в расплавах MoO_3 , моно-, и поли-молибдатах лития;

- условия выращивания в расплавах Li_2MoO_4 методом LTG Cz чистых и легированных сантиметровых размеров совершенных кристаллов LZM и LMM;
- установлена нестехиометрия состава по длине кристаллов LZM и LMM;
- установлено, что люминесцентные свойства легированных кристаллов LZM и LMM обусловлены катионными вакансиями;
- по данным ЭПР определено электронное состояние и оценены с учетом литературных данных структурные положения ионов переходных металлов.

Пункты 2-5 научной новизне составляют основу **защищаемых положений диссертации**, которые достаточно полно отражены в опубликованных работах.

Для практической значимости диссертационной работы существенное значение имеют:

- разработка условий выращивания оптически однородных сантиметровых кристаллов LZM и LMM, в том числе легированных ионами семи переходных элементов (патент на способ выращивания кристаллов LMM);
- исследования свойств кристаллов LZM и LMM, важных для создания новых люминесцентных и сцинтилляционных материалов с возможностью целенаправленного управления их свойствами путем задания требуемого состава кристаллов.

Достоверность результатов диссертационной работы определяется воспроизводимостью свойств трехкратно выращенных кристаллов, и применением комплекса разнообразных физико-химических методов исследования, выполненных с использованием современного оборудования.

Она подтверждается также **апробацией результатов** на семи региональных, Российских и международных конференциях, школах-конференциях, конкурсах молодых ученых, и публикациями **шести рейтинговых работ** в российских и международных журналах, наряду с **патентом № 2487968**, бюллетень изобретений №20, 2013 г. на имя Трифонова В.А., Павлюка А.А.

Отмечен **личный вклад автора**, и соответствие темы диссертации заявленной специальности. **02.00.04- физическая химия.**

Первая глава диссертации посвящена структурированному на 4 раздела аналитическому описанию, включающему состав, структуру, ряд свойств (п.1.1), и условий выращивания (п.1.2) безводных функциональных кристаллов простых ($\text{M}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, где М – двух, или (трехвалентные металлы), или бинарных молибдатов ($\text{M}^1\text{M}^2(\text{MoO}_4)_z$, а также $\text{Me}^1\text{Me}^2\text{MoO}_4)_z$, где Me^1 – щелочные, а Me^2 - двухвалентные металлы, п.1.3). В завершение главы (п.1.4) проведен анализ данных и дана постановка задач работы.

В п.1.1. приведена таблица функциональных кристаллов молибдатов с указанием основных физических свойств кристаллов, либо их совокупности, и их возможных применений в оптоэлектронике, охватывающая сцинтилляционные, лазерные, сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические, электрооптические, и акустооптические свойства (полифункциональные кристаллы). Здесь выделены лазерные кристаллы со структурой шеелита ($\text{I4}_1/\text{a}$), тригональные, ромбические

(Pbcn, Pba2), моноклинные, триклинные кристаллы. Отмечены сцинтилляционные кристаллы простых молибдатов CaMoO_4 , SrMoO_4 , PbMoO_4 , CdMoO_4 со структурой шеелита ($I4_1/a$), ромбические кристаллы Li_2MoO_4 ($R\bar{3}$), триклинные кристаллы ZnMoO_4 ($P\bar{1}$). Нелинейно-оптические, электрооптические кристаллы для управления частотой излучения и его характеристиками, и пьезоэлектрические кристаллы являются нецентросимметричными, полярными и неполярными. Во второй разделе п.1.2 представлены методы, аппаратура и условия выращивания совершенных кристаллов из расплава, или раствора в расплаве. Здесь особо отмечен низкоградиентный по температуре метод Чохральского, разработанный в ИИХ СО РАН. Условия выращивания кристаллов молибдатов сведены в детальную таблицу 2. В разделе 1.3 описаны диаграммы плавкости систем Li_2MoO_4 - ZnMoO_4 , Na_2MoO_4 - ZnMoO_4 , в которых образуются бинарные кристаллы нестехиометричных молибдатов LZM, и $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{MoO}_4$, а также перечислены соединения в системах молибдатов калия, рубидия, цезия с молибдатами кальция, стронция, бария и свинца. Отмечены структуры, фазовые переходы и некоторые свойства этих молибдатов. В последнем разделе 1.4 проведен анализ изложенных данных и дана постановка задач работы.

Во второй главе описан синтез шихты из исходных реактивов, метод пробных затравок для изучения растворимости LZM и LMM в расплавах Li_2MoO_4 , и других полимолибдатов, детально описаны аппаратура и установка роста кристаллов, включая автоматическое измерение и управление температурой, вращением и вытягиванием затравочного кристалла в методе Чохральского. Здесь перечислены использованные современные методы исследования свойств кристаллов: рентгенофазовый анализ, химический анализ, термический анализ, травление кристаллов для оценки несовершенств кристаллов, определение оптических спектров пропускания, ЭПР, фотолюминесценции, болометрических и сцинтилляционных свойств кристаллов.

В третьей главе приведены результаты исследования по выбору растворителя для роста нелегированных и легированных кристаллов LZM и LMM. При этом легирование осуществлялось шестью ионами переходных элементов. В п.3.1.1 представлена температурная зависимость растворимости LZM в четырех растворителях, а в п.3.4- растворимости LMM в двух растворителях. Представлены триангуляционные разрезы и изотермы в тройной диаграмме Li_2MoO_4 - Zn_2MoO_4 - MoO_3 . Экспериментально установлено, что наилучшим растворителем при выращивании кристаллов LZM и LMM является Li_2MoO_4 . Здесь в п.3.2 и п.3.5 представлены на прекрасных цветных рисунках фотографии этих кристаллов, и их полированных срезов (Рис.25-33, 35-41, 45-64, 67), на которых четко видна их морфология, и включения инородной фазы. На Рис. 34, 42 и 66 даны схемы расположения граней, и конвективных потоков в расплаве, помогающие пониманию расположения фронта кристаллизации, формирования граней, и соответственно механизма захвата примесей другой фазы. Обсуждена

необходимость снижения скорости охлаждения расплава по мере роста кристаллов вследствие последовательного понижения в расплаве концентрации целевой фазы.

В четвертой главе изложены результаты изучения качества кристаллов LZM и LMM как методом химического травления поверхности (п.4.1), так и при исследовании спектральных, люминесцентных и ЭПР характеристик выращенных кристаллов, включая номинально чистые, и легированные ионами переходных металлов: Fe^{3+} ; Ce^{3+} ; Cr^{3+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} и Ti^{4+} (п.4.3, 4.5, Рис.82-108). Здесь также представлены цветные изображения микроскопических травленных поверхностей кристаллов LZM и LMM, четко иллюстрирующие расположение ямок травления, и дефектов в кристаллах (Рис.68-73, 76-81. п.4.1). В таблицах 7-10 представлены параметры элементарных ячеек, и содержание основных элементов по объему выращенных кристаллов LZM и LMM (п.4.2, 4.4). В п.4.6 кратко представлены болометрические и сцинтилляционные свойства кристаллов LMM.

В пятой главе в п.5.1 обсуждены условия роста кристаллов LZM в различных растворителях, и дополнительно более детально проверена растворимость LZM в расплаве Li_2MoO_4 . Дано сравнение данных по растворимости, полученных методом ДТА при плавлении исходных смесей (нагрев), с данными по кристаллизации методом пробных затравок, Рис.111. Небольшая разница в этих данных объяснена меньшей точностью метода ДТА, и отмечено, что метод пробных затравок более приемлем для оптимизации условий роста совершенных кристаллов. Обсуждены особенности роста нестехиометричных кристаллов LZM, и влияние нестехиометрии на рост кристаллов. Здесь же обсуждены данные по спектрам ЭПР, и оптические полосы поглощения в легированных кристаллах LZM, в сравнении с полосами люминесценции при температурах 77 К, и 300 К. В п.5.2 такой же анализ проведен для кристаллов LMM. В п.5.3 проведен сравнительный анализ характеристик выращенных кристаллов LZM и LMM.

Диссертация завершается **7-ю обобщающими выводами**, охватывающих содержание новизны работы, практической значимости, защищаемых положений, а также отмечено первое применение кристаллов LMM в качестве материала для создания криогенных сцинтилляционных болометров.

Замечания.

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

1. В аналитическом обзоре охвачены не все кристаллы молибдатов, а в основном только простые и бинарные, содержащие одно-, и разно-валентные катионы. Однако, полезные функциональные кристаллы имеются и среди бинарных молибдатов, содержащих другие анионы, например $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$, $\text{RbMoO}_3(\text{IO}_3)$, $\text{La}_4(\text{MoO}_4)_3(\text{ReO}_4)_6$, CoTeMoO_6 , CdTeMoO_6 , $\text{BaMo}_2\text{O}_5(\text{SeO}_3)_2$, $\text{BaMo}_4\text{P}_2\text{O}_{16}$, $\text{LiMoO}_2\text{AsO}_4$ (В.В. Атучин, Б.И. Кидяров, Н.В. Первухина. Классификация и соотношение «структура – свойство» для бинарных нелинейно-оптических кристаллов молибдатов / *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2007, Т.4, № 4, С.7-11.), а также отмеченный в ссылке [88]

$KSe[MoO_4]_2$. В диссертации не упомянуто применение молибдатов в качестве сенсоров, и в катализе некоторых органических реакций.

2. Поскольку нужные болометрические свойства обусловлены содержанием изотопа ^{100}Mo , то необходимо было дать ссылку, например, на содержание всех его изотопов, включая также упоминаемые в диссертации изотопы лития: Эмсли Джон. Элементы. 2-е изд. - М.: Изд-во «Мир», 1993. - 257 с.

3. При построении таблицы 1 автор не учитывает известные данные по взаимосвязи «структура - свойство» кристаллов молибдатов (п.1 замечаний, Б.И. Кидяров, В.В. Атучин. Универсальная система взаимосвязи структурно-физических свойств кристаллов / Изв. Вузов. Материалы электронной техники. 2007, № 2, С.72 - 76). Поэтому в таблице имеются centrosymmetric кристаллы, которые почему-то обладают нелинейно-оптическими, сегнетоэлектрическими, электрооптическими свойствами.

4. Оптические и люминесцентные свойства кристаллов являются основой при оценке возможности создания различного типа лазеров, однако в аналитическом обзоре эта связь не раскрывается. В тоже время упоминаемые в таблице и по тексту перестраиваемые по частоте лазеры могут быть созданы только при некоторых определенных указанных свойствах. Кроме того, перечисленные в таблице, и по тексту scintillation кристаллы со структурой шеелита являются также основой для создания высокоэффективных перестраиваемых по частоте Рамановских лазеров, впервые выявленных в работах члена-корреспондента РАН Тасолтана Басиева (Basiev TT; Sobol AA; Voronko YK; at al.. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers / Optical Materials. 2000. V.15, № 3. P.205 - 216). Отсутствует упоминание о создании лазеров с предельно малой частотой импульсов, до фемто-секунд (революция в лазерной физике).

5. В 2017 году опубликована работа с участием автора: P. Loiko, E.V. Vilejshikova, A.A. Volokitina, V.A. Trifonov, J.M. Serres, X. Mateos, N.V. Kuleshov, K.V. Yumashev, A.V. Baranov, A.A. Pavlyuk. Growth, structure, Raman spectra and luminescence of orthorhombic $Li_2Mg_2(MoO_4)_3$ crystals doped with Eu^{3+} and Ce^{3+} ions / Journal of Luminescence. 2017. V.188. P.154 - 161. В этой статье имеется ссылка на работу Басиева с соавторами, 1999 года.

6. Автор часто не указывает количественные данные по свойствам кристаллов, например по твердости, лучевой стойкости кристаллов, с.17. На с.10 не отмечено общее число публикаций автора, и не указан патент. В работе имеется заметное число пропусков слов, опечаток, стилистических неточностей (с.7, 18-19, 55-56.). В таблице 1 ссылки на литературу отсутствуют. Ссылки на работу [17] и [108], [21] и [109] даны на одну и ту же публикацию. Ссылка работу [39] относится к кристаллам боратов, в то время как по тексту на с.17 речь все же идет о кристаллах молибдатов.

Сделанные выше замечания касаются полноты описания, и большей четкости изложения материала, и совершенно не снижают общую положительную и

высокую оценку работы, выполненную на современном научном уровне и содержащей ряд новых результатов. Кроме общей актуальности работы четко прослеживается ее региональная составляющая: работы по синтезу, росту и исследованиям кристаллов молибдатов проводятся в нескольких группах и лабораториях ИНХ СО РАН, и особенно в Бурятском научном центре СО РАН.

Диссертация В.А. Трифонова 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. Автореферат и диссертация аккуратно оформлены, иллюстрированы большим числом рисунков, в том числе цветных, 10 таблицами. Основные научные положения диссертации полностью отражены в 6-ти ведущих рецензируемых научных журналах, в патенте, удовлетворяющих требованиям ВАК РФ, в материалах и тезисах докладов 7-ми 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, Трифонов Вячеслав Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

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. Ки

Ученый секретарь

к.ф.-м.н.



С.А. Аржанникова