

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.

### **1. Актуальность темы диссертационной работы**

Успешное развитие современного высокотехнологичного производства и приборостроения во многом обеспечивается за счет создания новых эффективных функциональных материалов в виде крупных монокристаллов, значительная часть которых относится к числу сложных оксидов. Среди них важное место занимают кристаллы молибдатов с лазерными, сцинтилляционными, сегнетоактивными и нелинейно-оптическими свойствами.

Выбранные в качестве объектов исследования в диссертационной работе Вячеслава Александровича Трифонова соединения  $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$  (LZM) и  $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$  (LMM) представляют интерес как перспективный материал для создания криогенных сцинтилляционных болометров, применяемых для поиска безнейтринного двойного бета-распада ядер  $^{100}\text{Mo}$ . Такие исследования принципиально важны для физики ядра и элементарных частиц, поскольку выявление событий безнейтринного двойного бета-распада может пролить свет на важные вопросы о природе и свойствах нейтрино.

Кроме того кристаллы сложных молибдатов широко исследуются на предмет получения новых люминесцентных и лазерных материалов, поэтому создание высококачественных кристаллов на основе молибдатов несомненно является актуальной задачей.

Цель работы заключается в развитии подходов и нахождении оптимальных условий выращивания оптически однородных кристаллов двойных молибдатов LZM и LMM сантиметровых размеров низкоградиентным методом Чохральского, их легирования ионами переходных металлов и исследовании люминесцентных и спектроскопических свойств полученных кристаллов.

### **2. Научная новизна диссертационной работы**

Автором для решения поставленных задач изучена растворимость двойных молибдатов LZM и LMM в расплавах полимолибдатов лития ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ) и  $\text{MoO}_3$ ; оптимизированы процессы выращивания

кристаллов LZM и LMM из различных растворителей путем подбора растворителя, оптимальных составов растворов-расплавов и условий выращивания номинально чистых и легированных ионами переходных металлов кристаллов выбранных соединений; проведены исследования спектральных характеристик выращенных кристаллов методами оптической спектроскопии, фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса.

Автором впервые низкоградиентным методом Чохральского из раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  выращены номинально чистые и легированные ионами переходных металлов кристаллы LMM сантиметровых размеров оптического качества. Экспериментально установлено отклонение выращенных кристаллов от стехиометрического состава, изучены дефекты кристаллической структуры LZM и LMM. Установлено, что особенности люминесцентных свойств кристаллов LZM и LMM, легированных ионами переходных металлов, обусловлены катионными вакансиями, а интенсивность люминесценции зависит от концентрации и зарядового состояния иона переходного металла; впервые на основании полученных данных ЭПР определены электронное состояние и структурные положения ионов переходных металлов в кристаллах LZM и LMM.

### **3. Практическая значимость диссертационной работы**

В результате выполнения диссертационной работы определены условия выращивания кристаллов LZM и LMM низкоградиентным методом Чохральского из растворов в расплавах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , которые могут быть использованы для получения оптически однородных кристаллов сантиметровых размеров, в том числе легированных ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ . Получен патент на способ выращивания кристаллов LMM № 2487968, бюллетень изобретения № 20 2013 г. По результатам исследований сцинтилляционного и болометрического откликов при низких температурах впервые показана возможность применения кристаллов LMM в качестве материала для криогенных сцинтилляционных болометров.

### **4. Достоверность и обоснованность и апробация результатов диссертационного исследования**

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы определяется воспроизводимостью свойств выращенных кристаллов (выращивалось по 2-3 кристалла каждого состава), применением комплекса различных физико-химических методов исследования, выполненных с использованием современного оборудования: рентгеновская дифрактометрия (Shimadzu XRD 7000S), термический анализ (STA 449 F1 Jupiter, NETZSCH), микропримесный анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с

индуктивно связанной плазмой iCAP 6500, (Thermo ScientificCorp.), спектральный и люминесцентный анализы Shimadzu UV – 3101 PC и Cary Eclipse (Varian), соответственно, исследования ЭПР на спектрометре Varian E-109. Также следует подчеркнуть, что исследования болометрических свойств кристаллов было выполнено в Центре ядерной физики и материаловедения (Университет Париж-юг XI, Университет Сакле, Орсе, Франция) с использованием криостата «Ulysse».

Научные положения, выносимые на защиту в диссертационной работе Трифонова В. А., достаточно полно отражены в опубликованных работах. Материалы диссертации прошли серьезную апробацию в отечественных и зарубежных изданиях в области проблем выращивания кристаллов и материаловедения. Полученные данные опубликованы в 6 публикациях в рецензируемых научных изданиях (3 – входят в международную базу научного цитирования Web of Science и 3 – опубликованы в рецензируемых российских журналах из списка, рекомендуемых ВАК РФ), а также были представлены на 7 российских и международных конференциях и получен патент на изобретение "Способ выращивания монокристаллов  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ ".

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа состоит из введения и пяти глав (литературный обзор, три главы экспериментальной части и обсуждение результатов), выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 236 наименований. Работа изложена на 122 страницах, содержит 10 таблиц и 111 рисунков.

**Во введении** отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, описаны научная новизна, практическая значимость и методология диссертационного исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации посвящена обзору литературы по теме работы и состоит из четырех подразделов, в которых последовательно рассмотрены основные функциональные свойства (лазерные, сцинтилляционные и другие) существующих кристаллов молибдатов; методы и условия выращивания функциональных кристаллов молибдатов; состав, строение, физические и функциональные свойства двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов.

Показано, что основным методом выращивания кристаллов молибдатов является метод Чохральского, а его низкоградиентная разновидность является наиболее перспективным методом выращивания высококачественных кристаллов молибдатов и других функциональных материалов. В конце первой

главы проведен обобщенный анализ литературных данных и на его основе выбраны объекты и задачи исследования.

**Во второй главе** приведены методики экспериментальных исследований, описаны методики синтеза исходных веществ, измерений растворимости и даны описание ростовой установки и методик исследования выращенных кристаллов. Однако детально описание используемых исходных веществ (ГОСТ, ТУ, информация о поставщике) для выращивания кристаллов, вспомогательных веществ для травления и материалов, используемых в ростовых установках, отсутствует.

**В третьей главе** приведены результаты исследований по выбору растворителя для выращивания и найденные в работе условия роста кристаллов LZM и LMM – как нелегированных, так и легированных ионами переходных металлов:  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Ce}^{3+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ . Экспериментально установлено, что наилучшим растворителем при выращивании LZM и LMM является  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

**В четвертой главе** даны результаты изучения структурного качества выращенных кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  с помощью химического травления поверхности, а также исследованы спектральные и функциональные характеристики выращенных кристаллов как номинально чистых, так и легированных ионами переходных металлов:  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Ce}^{3+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ .

**В пятой главе** проведено обсуждение полученных в диссертации результатов, проведен сравнительный анализ выращенных кристаллов.

## **5. Основные замечания и вопросы по работе**

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания.

- Стр. 40. Методика синтеза оксидных материалов без контроля за парциальным давлением кислорода в условиях отжига непригодна для синтеза и исследования фаз с учетом отклонений от стехиометрии.
- При исследовании фотолюминесценции необходимо обосновать выбор возбуждающего излучения. В работе не указано, при каких условиях возбуждались кристаллы и чем был обоснован данный выбор.
- При выращивании и исследовании легированных кристаллов автор указывает концентрацию легирующей примеси, которую вводил в исходную шихту. Какова была истинная концентрация примеси в кристалле? Каким было ее распределение по объему (длине) выращенных кристаллов? Насколько концентрации легирующих примесей отличались от концентраций неконтролируемых примесей, наследуемых из недостаточно чистых исходных реактивов?
- В Таблице 10 (стр. 88) приведены результаты определения элементного состава кристаллов с погрешностью (как она определялась в методической части не описано), а состав частей кристалла в формульных единицах приведен без учета

погрешностей. Автор проводит расчет, исходя из предположения о стехиометрическом соотношении Mo:4O в составе кристаллов. На этом базируется утверждение «Отклонение химического состава растущего кристалла от стехиометрического уменьшается по мере его роста, т.е. с уменьшением концентрации  $Li_2Mg_2(MoO_4)_3$  в растворе-расплаве в процессе выращивания». Сколько кислорода в кристаллах на самом деле и смещен ли состав в сторону избытка кислорода из приведенных данных с учетом оценки погрешностей - не ясно?

– В выводах по диссертационной работе пункт 5 гласит «По данным ЭПР определены электронные состояния введенных в кристаллы  $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$  и  $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$  примесных ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  и показано, что они входят в октаэдрические позиции M2 и M3.» С учетом того факта, что ион  $Ti^{4+}$ , будучи диагманитным, не фиксируется методом ЭПР, о чем автор справедливо пишет в разделе 4.3.4 (стр.85), не ясно, каким образом автор определяет его положение в структуре кристалла.

## 6. Заключение

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. Работа Трифонова Вячеслава Александровича «Условия выращивания низкоградиентным методом Чохральского, состав и свойства кристаллов литий-цинкового и литий-магниевого молибдатов» представляет собой завершенное научное исследование на актуальную тему, выполненное на высоком научном и техническом уровне. Сделанные в работе выводы и сформулированные защищаемые положения адекватны и достоверны. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения (см. раздел 4 отзыва). Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Содержание диссертационной работы Трифонова В. А. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в части «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» (пункт 7).

По своей, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Условия выращивания низкоградиентным методом Чохральского, состав и свойства кристаллов литий-цинкового и литий-магниевого молибдатов» полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям. В диссертации содержится решение задачи, имеющей важное

теоретическое и практическое значение, она вносит существенный вклад в физическую химию твердого тела в части механизмов сложных химических процессов, связанных с растворением и кристаллизацией. В связи с изложенным, автор диссертационной работы «Условия выращивания низкоградиентным методом Чохральского, состав и свойства кристаллов литий-цинкового и литий-магниевого молибдатов» Трифонов Вячеслав Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой химии и технологии  
кристаллов федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Российский химико-  
технологический университет имени  
Д. И. Менделеева»

И. Х. Аветисов

Аветисов Игорь Христофорович  
125047, г. Москва,  
Миусская площадь, д.9.  
Телефон: (495) 496-6177  
Факс: (495) 496-67-81  
E-mail: aich@rctu.ru

Подпись руки Аветисова И.Х. (достоверно)



(Аветисов)