



УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГМ СО РАН
д.м.н. Н.Н. Крук

2017 г.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3
Тел. +7(383)373-05-26, факс: 7(383)373-05-61
<http://www.igm.nsc.ru>; e-mail: science@igm.nsc.ru

Отзыв

официальной ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской
академии наук на квалификационную работу Трифонова Вячеслава Александровича
"Условия выращивания низкоградиентным методом Чохральского, состав и свойства
кристаллов литий-цинкового и литий-магниевого молибдатов",
представленную в качестве диссертации на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.04 - "физическая химия".

Кристаллы литий-цинкового и литий-магниевого молибдатов представляют интерес как перспективный материал для создания криогенных сцинтилляционных болометров, применяемых для поиска безнейтринного двойного бета-распада ядер ^{100}Mo , что в конечном итоге позволит решить фундаментальную задачу в области физики элементарных частиц – определение природы и свойств нейтрино.

Цель работы Трифонова В.А. заключается в развитии подходов к выращиванию низкоградиентным методом Чохральского (LTG Cz) оптически однородных кристаллов двойных молибдатов LZM и LMM ($\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$). Для достижения поставленной цели автор решает целый ряд задач: изучение растворимости двойных молибдатов LZM и LMM в расплавах полимолибдатов лития, выбор растворителя и состава раствора-расплава для устойчивой кристаллизации на затравку, оптимизация процессов выращивания чистых и допированных ионами переходных металлов кристаллов.

Автором впервые методом LTG Cz из раствора в расплаве Li_2MoO_4 выращены чистые и допированные ионами переходных металлов кристаллы LZM и LMM сантиметровых размеров оптического качества. В работе уделено большое внимание изучению дефектов кристаллической структуры LZM и LMM. Установлено, что особенности люминесцентных свойств кристаллов LZM и LMM, допированных 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. По результатам исследований люминесценции, сцинтилляционного и болометрического отклика при низких температурах впервые показана возможность применения кристаллов LMM в качестве материала для криогенных сцинтилляционных болометров.

Практическая значимость работы: найдены условия выращивания кристаллов LZM и LMM низкоградиентным методом Чохральского из растворов в расплавах Li_2MoO_4 , которые можно использовать для получения оптически однородных кристаллов этих соединений сантиметровых размеров, в том числе допированных ионами Fe^{3+} ; Ce^{3+} ; Cr^{3+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} ; Ti^{4+} . Получен патент на способ выращивания кристаллов LMM № 2487968 (бюллетень изобретения № 20, 2013 г.). Проведенные исследования свойств кристаллов LZM и LMM показывают возможность создания на их основе новых люминесцентных и сцинтилляционных материалов. Сильная зависимость интенсивности люминесценции кристаллов LZM и LMM от концентрации катионных вакансий, ионов переходных металлов и их зарядов позволяет управлять свойствами этих материалов путем направленного изменения химического состава.

Диссертация Трифонова В.А. состоит из введения и пяти глав (литературный обзор, три главы экспериментальной части и обсуждение результатов), выводов.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по теме работы и разделена на четыре блока, 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. Выбранными объектами исследования являются литий-цинковый и литий-магниевый молибдаты $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}$), принадлежащие к структурному типу ромбического $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, пространственная группа Pnma , $Z = 4$.

Во **второй главе** приведена метрологическая часть работы, описаны ростовая установка и методики исследования выращенных кристаллов.

В **третьей главе** приведены результаты исследований по выбору растворителя для выращивания и найденные в работе условия роста кристаллов LZM и LMM – как недопированных, так и допированных ионами переходных металлов: Fe^{3+} ; Ce^{3+} ; Cr^{3+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} и Ti^{4+} .

В **четвертой главе** даны результаты изучения оптического 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 рассмотрены спектроскопические характеристики кристаллов как недопированных, так и допированных ионами переходных металлов: Fe^{3+} ; Ce^{3+} ; Cr^{3+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} и Ti^{4+} .

В **пятой главе** проведено обсуждение полученных в диссертации результатов.

Объем представленных данных в диссертации позволяет признать задачи выполненными, а цель – достигнутой. Автором проанализировано большое количество материала по данной теме, однако, возможно, имеет смысл добавить в литературный обзор рисунки с основными структурными типами лазерных кристаллов. Экспериментальный материал, прежде всего полученные кристаллы, хорошо проиллюстрирован. Также автором сделаны предположения о механизме вхождения примесей в структуры кристаллов в случае с их допированием.

Защищаемые положения и выводы диссертации представляются обоснованными и достоверными. Вместе с тем хотелось бы высказать некоторые пожелания автору.

Автор рассматривает зависимость проявления граней от первоначальной ориентировки затравки в процессе выращивания, оставляя без внимания влияние различных примесей на изменение габитуса кристаллов. Особенный интерес данный подход может представлять в случае исследования механизма влияния примесей в ряду допированных кристаллов на

развитие простых форм при изменении вводимых в систему ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} . В дополнение к этому представляется логичным установить связь между дефектами в недопированных кристаллах LMM и LZM и их проявлением на спектрах фотолуминесценции. Данные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общую положительную оценку работы.

В целом работа В.А. Трифонова представляет собой законченное научное исследование, выполненное на достаточно высоком уровне. Диссертация и автореферат хорошо оформлены, содержат необходимые иллюстрации и ссылки на литературные источники. Автореферат достаточно информативен и отражает основное содержание и выводы диссертации. Полученные данные опубликованы в 6 публикациях в рецензируемых научных изданиях, а также были представлены на 7 российских и международных конференциях. По результатам выполненной работы получен патент на изобретение "Способ выращивания монокристаллов $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ ".

Все вышеизложенное позволяет заключить, что квалификационная работа "Условия выращивания низкоградиентным методом Чохральского, состав и свойства кристаллов литий-цинкового и литий-магниевого молибдатов" по актуальности, научной новизне, методическому уровню и практической значимости соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор В.А. Трифонов заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - "физическая химия".

Отзыв заслушан и одобрен в качестве официального на заседании Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН) 23 ноября 2017 года (протокол № 15 от 23.11.2017 г.).

Ведущий научный сотрудник
лаборатории роста кристаллов
доктор техн. наук
Тел. +7(383)3066388
e-mail: lisa@igm.nsc.ru

Л.И. Исаенко



РЯЮ

23.11.2017г.