

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Трифорова Вячеслава Александровича** «Условия выращивания низкоградиентным методом Чохральского, состав и свойства кристаллов литий-цинкового и литий-магниевого молибдатов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

**Актуальность.** Начиная с 1970-х годов в Институте неорганической химии СО АН СССР, используя низкоградиентные разновидности метода Чохральского, были успешно выращены крупные и совершенные монокристаллы  $MR(XO_4)_2$  ( $M = Li, Na, K$ ;  $R = Ln, Bi, Y$ ;  $X = Mo, W$ ), и другие сложные оксиды, например, крупные кристаллы практически всех технически значимых простых молибдатов двух- и трехвалентных металлов, а также монокристаллы двойных молибдатов щелочных и трехвалентных металлов. Для выращивания кристаллов двойного молибдата  $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$  (LZM), перспективного для получения криогенных сцинтилляционных болометров, необходимы детальные исследования физико-химических свойств соответствующих соединений, развитие методов и поиск условий выращивания их кристаллов. Поэтому логичен интерес диссертанта к дальнейшему изучению процессов выращивания кристаллов LZM и его структурного аналога  $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$  (LMM), с целью получения более крупных и качественных кристаллов этих соединений, как возможных сцинтилляционных и других функциональных материалов. Такие исследования принципиально важны для перспективных материалов при поиске безнейтринного двойного бета-распада ядер  $^{100}Mo$ , поскольку выявление событий двойного  $\beta$ -распада может пролить свет на важные вопросы о природе и свойствах нейтрино. Поставлена задача по дальнейшему изучению процессов выращивания кристаллов LZM и его структурного аналога LMM с целью получения более крупных и качественных кристаллов этих соединений, как возможных сцинтилляционных и других функциональных материалов. Актуальность работы представлена диссертантом логически обоснованно и не вызывает сомнения.

Диссертантом были проведены широкие и весомые исследования, компактно представленные в научной новизне и практической значимости. В результате проведенного исследования диссертантом достигнуты следующие **результаты, являющиеся научной новизной**: 1. Пробными опытами по кристаллизации определены растворители исследуемых молибдатов для роста кристаллов LZM и LMM; 2. Методом LTG из раствора в расплаве  $Li_2MoO_4$  выращены: недопированные и допированные ионами  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  оптически однородные кристаллы LZM сантиметровых размеров, и недопированные и допированные ионами  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  оптически однородные кристаллы LMM сантиметровых размеров; 3. Показано, что выращенные кристаллы LZM и LMM являются нестехиометрическими и их составы изменяются по длине кристаллов; 4. Установлено, что за люминесцентные свойства кристаллов LZM и LMM, допированных ионами переходных металлов, отвечают катионные вакансии, а интенсивность люминесценции зависит от концентрации и зарядового состояния иона переходного металла; 5. По данным ЭПР определены электронное состояние и структурные положения ионов переходных металлов в кристаллах LZM и LMM.

**Практическая значимость** очерчена тремя важными достижениями: 1. Найдены условия выращивания кристаллов LZM и LMM для получения оптически однородных кристаллов этих соединений сантиметровых размеров /получен патент на способ выращивания кристаллов LMM № 2487968 (бюллетень изобретения № 20, 2013 г./). 2. Изучение свойств кристаллов LZM и LMM показывают возможность создания на их основе новых люминесцентных и сцинтилляционных материалов. 3. 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. Эти достижения –

бесспорное свидетельство реальной практической значимости исследований Трифонова В.А.

**Положения, выносимые на защиту**, отражают суть представленной работы, соответствуют поставленным проблемам, цели и задачам, впечатляют не столько большим объёмом выполненной работы, сколько эффективностью исследований. Видно, что классический подход в исследованиях объектов автор успешно сочетает с принципиально новыми решениями проблем. 1. В результате изучения подходов и условий выращивания из раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  оптически однородных кристаллов (LZM), – как недопированных, так и допированных ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  (1 защищаемое положение) появляется возможность сравнивать получаемые образцы и делать фундаментальные выводы. 2. При изучении условий выращивания из раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  оптически однородных кристаллов (LMM) сантиметровых размеров – как недопированных, так и допированных ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  (2 защищаемое положение), были определены оптимальная растворимость  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  в расплавах и наиболее подходящий раствор в расплаве  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при концентрациях 30-50 мол.%. 3. По результатам ЭПР-спектроскопических, спектрально-люминесцентных и сцинтилляционно- болометрических исследований выращенных кристаллов LZM и LMM, в том числе допированных ионами переходных металлов (3 защищаемое положение): 1) определены электронные состояния примесных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , введённых в кристаллы LZM и LMM и показано, что они входят в октаэдрические позиции M2 и M3; 2) показано, что за люминесцентные свойства кристаллов LZM и LMM отвечают катионные вакансии, а интенсивность люминесценции зависит от концентрации и зарядового состояния иона переходного металла; 3) показана возможность применения кристаллов LMM в качестве материалов для криогенных сцинтилляционных болометров.

**Вопросы**, ни в коей мере не умаляющие достоинства диссертации: 1. Диссертант пишет: «В структуре  $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$  катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ) статистически распределены по позициям M1, M2, M3, а катионные вакансии находятся в позиции M3». Однако неясно, как именно, при каких статистических соотношениях, распределяются катионы по указанным позициям? 2. В качестве исходных реактивов использовался «дополнительно очищенный  $\text{MoO}_3$ ». Каким образом дополнительно очищался  $\text{MoO}_3$ ? 3. Какие свойства кристалла двойного молибдата LZM позволяют отнести его к перспективным материалам для криогенных сцинтилляционных болометров? Или выводы сделаны аналогично исследованию двумерного распределения сцинтилляционных и тепловых сигналов на кристалле LMM?

**Методология и методы** диссертационного исследования достаточно традиционны и современны. Воспроизводимость ростовых экспериментов, надёжность и точность использованных методик и оборудования, применение комплекса различных современных и хорошо известных физико-химических методов исследования – вот основной перечень гарантий достоверности. Полученные различными методами данные не противоречат друг другу, а основные результаты исследований представлены на российских и международных конференциях. Поэтому достоверность результатов данной диссертационной работы не вызывает сомнений.

Общая характеристика и основное содержание работы компактно представлены в автореферате диссертации. Представленная работа своевременна в свете тенденций поиска новых функциональных материалов и выполнена с использованием современного высокоточного оборудования; это гарантия высокой востребованности результатов работы как в теоретическом, так и в прикладном плане. Основные результаты диссертации опубликованы в 14 работах. Личный вклад соискателя в исследования подтверждается - как участием в публикациях, так и докладами на научных конференциях и совещаниях.

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне, представляет собой завершённое исследование, с чётко поставленными целями, достоверными результатами и

выводами. Поэтому, учитывая актуальность диссертационной работы, научную новизну полученных результатов, практическое значение, достоверность данных, широко апробированных в научной печати, на научных конференциях,- считаем, что диссертация Трифонова Вячеслава Александровича является завершённой научно-квалификационной работой, несомненно, соответствующей требованиям к кандидатским диссертациям, п.9 Положения о присуждении учёных степеней и соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия и отрасли – химические науки, по которой она представлена. Автор работы Трифонов Вячеслав Александрович достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заслуженный деятель науки РФ и РБ,  
главный научный сотрудник  
оксидных систем ФГБУН Байкальский институт  
природопользования СО РАН, д.х.н., профессор

Ж.Г. Базарова

Ведущий научный сотрудник лаборатории  
оксидных систем ФГБУН Байкальский институт  
природопользования СО РАН, д.ф.-м.н., доцент

Б.Г. Базаров

Базарова Жибзема Гармаевна, главный научный сотрудник, д.х.н., профессор  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт  
природопользования Сибирского отделения Российской академии наук  
670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, тел. +7(301)2-433362, e-mail:  
[jbaz@binm.ru](mailto:jbaz@binm.ru)

Базаров Баир Гармаевич, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., доцент  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт  
природопользования Сибирского отделения Российской академии наук,  
670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, тел. +7(301)2-433362, e-mail:  
[bazbg@rambler.ru](mailto:bazbg@rambler.ru),

05.12.2017 г., г. Улан-Удэ

Подписи Базаровой Ж.Г. и Базарова Б.Г. «ЗАВЕРЯЮ»  
Учёный секретарь БИП СО РАН, к.х.н.



Е.С. Пинтаева