

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Григорьевой Вероники Дмитриевны
**«Рост сцинтилляционных кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ из расплава в условиях
низких градиентов температур, их формообразование, оптические и
боллометрические свойства»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности: 1.4.4. - физическая химия

Актуальность темы. Поиск безнейтринного двойного бета-распада атомных ядер является одной из наиболее актуальных проблем физики ядра и элементарных частиц, поскольку эти исследования способны определить природу нейтрино, ее энергию и массу. Безнейтринный двойной бета-распад ядра теоретически предположен для 35 ядер, наиболее перспективными из которых считаются ядра молибден-100 (^{100}Mo), кадмий-116 (^{116}Cd), селен-82 (^{82}Se). Предпочтение отдается ядру ^{100}Mo в связи с его более высокой энергией перехода (3034 ± 6 кэВ). В настоящее время молибдаты двухвалентных металлов уже используются для создания сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений, как для технических, так и для научно-исследовательских целей, в том числе для поиска безнейтринного двойного бета-распада (PbMoO_4 , ZnMoO_4). Из-за чрезвычайной редкости события двойного бета-распада (период нейтринного полураспада ядра ^{100}Mo $T_{1/2}^{2\nu} = 7.12 \pm 0.10 \times 10^{18}$ лет), существенным недостатком двухвалентных металлов является наличие радиоактивных изотопов, и, как следствие, существование неустраняемого радиационного фона в сцинтилляционном кристалле, способного затруднить регистрацию двойного бета-распада. Другим важным параметром является содержание молибдена на единицу объема боллометрического элемента, увеличивающимся с переходом к легким щелочным катионам.

Поэтому выбор кристаллов был сделан в пользу Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ которые считаются благодаря высокому содержанию молибдена (55.2 масс.% для Li_2MoO_4 и 54.9 масс.% для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$), относительно низкой температуре плавления и низкому собственному радиационному фону.

Традиционные методы выращивания кристаллов из расплава с высоким градиентом температуры не позволяли достичь требуемых размера и качества кристаллов. Развиваемый в диссертационной работе подход к выращиванию кристаллов выгодно отличается от методов, широко используемых в мировой практике. Кардинальное уменьшение градиентов температуры на два порядка существенно изменяет условия и механизмы роста кристаллов, открывает возможности создания перспективных материалов для криогенных сцинтилляционных боллометров.

Целью работы Григорьевой В.Д. является развитие научных основ роста кристаллов в условиях низких градиентов температуры и на этой платформе получение предельно высокого качества низкофоновых кристаллов молибдатов с заданными свойствами, рабочих элементов боллометров, предназначенных для решения фундаментальных задач современной физики по регистрации редких событий.

Диссертация состоит из введения, трех глав с выводами и приложений. Список цитируемой литературы включает 120 наименований. Общий объем работы 122 страницы. Диссертация содержит 45 рисунков и 15 таблиц.

Во введении приведена актуальность исследований, проведенных в диссертационной работе. Сформулированы цель и основные задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, обосновывается достоверность полученных данных. Указаны основные методы исследования, личный вклад автора, список публикаций по теме диссертации и апробация научных результатов на конференциях.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертационного исследования: в том числе введены понятия безнейтринного двойного бета-распада, кристаллических сцинтилляторов, болометров, а также данные, объясняющие выбор объектов исследования и способа выращивания Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ низкоградиентным методом Чохральского, с использованием критерий Джексона.

Основные результаты работы, определяющие ее научную и практическую значимость и новизну:

1. Показана зависимость формообразования кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ от значения критерия Джексона. Предложена методика прогнозирования параметров процесса выращивания кристаллов новых соединений в условиях низких градиентов температуры по результатам оценки критерия Джексона.

2. Предложен подход к выращиванию методом LTG Cz кристаллов Li_2MoO_4 с низкими значениями критерия Джексона путем реализации нормального механизма роста на всей поверхности фронта кристаллизации. Достигнута высокая воспроизводимость результатов при выращивании пробной партии кристаллов длиной 120 мм.

3. Впервые методом LTG Cz были выращены и исследованы низкофоновые кристаллы Li_2MoO_4 , в том числе обогащенные и обедненные по изотопу молибден-100. Исследования, проводимые на базе ИНХ СО РАН, ИГиМ СО РАН и в зарубежных лабораториях (Modane и CSNSM, Франция; CUP, Ю.Корея), подтвердили высокое качество кристаллов Li_2MoO_4 и их соответствие требованиям проекта CUPID-Mo.

4. Кристалл $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ признан главным кандидатом для проведения исследований по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада международными проектами CUPID-Mo и AMoRE.

5. На примере выращивания кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, где величина критерия Джексона существенно зависит от кристаллографического направления, изучено формообразование кристаллов при росте на затравки различной ориентации. Показано, что для получения кристаллов высокого оптического качества следует выбирать направление выращивания с максимальным значением критерия Джексона. В случае более низкого значения с большей вероятностью реализуется смешанный механизм роста на фронте кристаллизации, что повышает вероятность появления неоднородностей и дефектов.

6. Предложенная методика выращивания кристаллов Li_2MoO_4 стала основой для выращивания болометрических кристаллов для практических целей и крупномасштабных исследований в области физики редких событий.

Достоверность полученных данных и сделанных по ним выводов обеспечивается использованием широкого комплекса методов анализа и современного оборудования, сертифицированного в соответствии с российскими и международными стандартами, а также сравнением с литературными данными; их воспроизводимостью. Работы были представлены в

виде устных и стендовых докладов на 11 международных и российских научных конференциях. 18 статей опубликованы в высокорейтинговых журналах. Полученные результаты обеспечили изготовление опытной партии кристаллов и участие российских научных групп в международных проектах по поиску нейтрино с ведущими лабораториями мира: LUMINEU (завершен), CUPID-Mo и AMoRE. Болومترические элементы, изготовленные из изотопно-обогащенных кристаллов $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$, уже более двух лет успешно исследуются в реальном эксперименте на установке EDELWEISS в подземной лаборатории Modane (Франция).

Новизна полученных результатов заключается в следующем: в ходе выполнения диссертационной работы:

- впервые выращены кристаллы $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и Li_2MoO_4 (в том числе, изотопно-обогащенные и изотопно-обедненные) в условиях низких и предельно низких градиентов температуры.

- изучены особенности формообразования кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и Li_2MoO_4 , характеризующихся существенным различием значений критерия Джексона, установлена взаимосвязь дефектообразования и формы фронта кристаллизации при росте в условиях низких и предельно низких градиентов температуры.

- определены простые формы граней, проявляющиеся в огранке кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в условиях низких градиентов температуры. В монокристаллах $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ подтверждено наличие двух плоскостей спайности (010) и (001), обнаружена третья плоскость спайности (021). Установлено, что при выращивании $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ выбор направления роста является критическим для получения монокристаллов высокого качества, оптимальным направлением является [001].

- установлены существенные различия в формообразовании кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ при выращивании их в условиях низких градиентов температуры, определены оптимальные параметры процесса и форма фронта кристаллизации с учетом величины значения критерия Джексона.

- разработаны методики воспроизводимого получения кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ с предельно высокими оптическими характеристиками низкоградиентным методом Чохральского для использования в криогенных болометрах. Впервые получены монокристаллы Li_2MoO_4 размером $\varnothing 56 \times 120$ мм и монокристаллы $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ размером $\varnothing 46 \times 90$ мм.

- проведено исследование оптических, спектроскопических, сцинтилляционных и болометрических свойств кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Научная и практическая ценность работы: полученные результаты способствуют развитию научных основ низкоградиентного метода Чохральского, расширению применимости метода и номенклатуры получаемых кристаллов. В ходе работы выявлено влияние структуры выращиваемых материалов и параметров ростового процесса, механизма кристаллизации на качество кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, определены оптические, люминесцентные и болометрические свойства, которые в полном объеме соответствуют требованиям экспериментов по регистрации редких радиационных событий. Разработаны методики получения кристаллов Li_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ размером достаточным для изготовления рабочих элементов криогенных болометров, высокого оптического качества и объемной однородности.

Болометрические элементы из выращенных кристаллов Li_2MoO_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 главным кандидатом на осуществление крупномасштабных проектов по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада на ядре молибден-100.

Замечания по работе:

1. При увеличении размера растущего кристалла Li_2MoO_4 наблюдается образование боковых наростов. Это частое явление существенно влияет на формирование крупных кристаллов высокого качества, механизм этого явления недостаточно ясно описан.

2. Не отражена связь между люминесценцией и сцинтилляциями. Чтобы отнести кристалл к группе сцинтилляторов, наличие люминесценции недостаточно. Люминесценция должна быть вызвана ионизирующим излучением, характеризоваться коротким временем затухания и регистрироваться при комнатной температуре. Если просто регистрируется фотолюминесценция – это люминофор.

3. При описании роста приводится размер тигля 70×130 мм, как из такого тигля выращен кристалл до 120 мм?

4. У кристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ лучшие световые характеристики, он менее гигроскопичен, чем Li_2MoO_4 , есть ли перспектива выращивания этих кристаллов большого размера?

Заключение

Высказанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку работы Григорьевой Вероники Дмитриевны. Диссертация написана ясным и технически грамотным языком, хорошо оформлена. При выполнении работы использован широкий набор физико-химических и спектроскопических методов, современное оборудование. Анализ приведенных экспериментальных данных подтверждает корректность защищаемых положений. Работа выполнена в рамках Государственных заданий, грантов фонда РФ (№ 18-12-00003, № 19-19-00095, № 21-19-00097), проектов LUMINEU, CUPID-Mo и AMoRE, в выполнении которых участвовал соискатель за время своей трудовой деятельности в ИНХ СО РАН.

Диссертационная работа актуальна, отличается новизной, содержит фундаментальные и практически значимые результаты. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Личный вклад автора и его высокая квалификация не вызывают сомнения. Тематика исследований соответствует специальности 1.4.4. - физическая химия.

Поэтому считаю, что диссертационная работа Григорьевой Вероники Дмитриевны «Рост сцинтилляционных кристаллов Li_2MoO_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 на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - физическая химия является законченным научным исследованием, по объему и научному уровню полученных в ней результатов работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям и соответствует «Положению ВАК о порядке присуждения ученых степеней», утвержденному постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842, с внесенными изменениями от 01.10.2018 года, а ее автор, Григорьева Вероника Дмитриевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4.

Официальный оппонент:

Исаенко Людмила Ивановна

ведущий научный сотрудник лаборатории роста кристаллов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии и
минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО
РАН),

доктор технических наук по специальности 05.27.01 – твердотельная электроника,
микроэлектроника и наноэлектроника; 05.27.06 – технология полупроводников и материалов
электронной техники

адрес: 630090 г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, д. 3,

тел. +7(383)306-63-88,

e-mail: lisa@igm.nsc.ru

23.03.2022

Подпись Исаенко Л.И. удостоверяю

Ученый секретарь ИГМ СО РАН,

кандидат геолого-минералогических наук,

адрес: 630090 г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, д. 3,

тел. +7(383)373-05-24,

сайт: www.igm.nsc.ru



Картозия Андрей Акакиевич