

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертацию Григорьевой Вероники

Дмитриевны

### **«РОСТ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ И $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ИЗ РАСПЛАВА В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУР, ИХ ФОРМООБРАЗОВАНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И БОЛОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА»**

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

#### **Актуальность диссертационной работы**

Материалы на основе сложных оксидов обладают уникальным набором физических свойств и широко применяются на практике, в том числе, в различных областях фундаментальных и прикладных научных исследований. К числу таких материалов принадлежат сцинтилляционные кристаллы молибдата лития  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и димолибдата натрия  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , применяемые в криогенных детекторах для поиска редких событий в физике элементарных частиц. К настоящему времени накоплен определенный опыт исследований в области выращивания сцинтилляционных кристаллов. Однако относится он, в основном, к традиционным методикам выращивания с высоким градиентом температуры в зоне кристаллизации. Следствием высокого градиента является формирование напряжений и многочисленных дефектов в растущем кристалле.

Автор работы впервые осуществил низкоградиентное выращивание кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , исключая основной источник структурных нарушений. Вместе с тем, само по себе использование низких температурных градиентов не гарантирует успешное решение проблемы, так как оно сопряжено с необходимостью разработки научных основ низкоградиентного метода выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  с высокой степенью совершенства структуры и воспроизводимыми

свойствами, что определяет актуальность темы диссертации Вероники Дмитриевны Григорьевой.

Тема диссертации отвечает основным направлениям фундаментальных научных исследований в РФ (2021 - 2030 годы):

1.3.2.2. Структурные исследования конденсированных сред, связь структуры и свойств;

1.3.3.3. Нейтринная физика, астрофизические и космологические аспекты ядерной физики и физики элементарных частиц.

Актуальность темы диссертации подтверждается участием автора в выполнении проектов РФФИ (№ 18-12-00003, № 19-19-00095) и международных проектов CUPID-Mo и AMoRE.

### **Объём и структура диссертации**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), изложена на 122 страницах, содержит 45 рисунков, 15 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и выводов, списка литературы из 120 наименований и приложения.

**Во введении** автор раскрывает актуальность темы, степень ее разработки, обосновывает ее научную новизну и практическую значимость, формулирует цели и задачи исследования, а также основные защищаемые положения.

**В первой главе** представлен обзор литературы, который включает анализ процесса бета-распада, описаны принцип работы и устройство сцинтилляционных и болометрических детекторов, а также основные свойства известных кристаллических сцинтилляторов. Представлена характеристика объектов исследования – молибдата лития и димолибдата натрия, дано описание низкоградиентного метода Чохральского и приведена формулировка критерия Джексона.

Во второй главе подробно рассмотрено используемое в работе оборудование и реактивы. Приводится информация о методах очистки прекурсоров и твердофазного синтеза шихты для выращивания кристаллов, описаны методики выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{\text{dep}100}\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и исследования их свойств. Эксперименты по выращиванию кристаллов проводились низкоградиентным методом LTG Cz на установке НХ620Н-М. Особо следует подчеркнуть, что низкоградиентный метод выращивания кристаллов из расплава, является новым оригинальным подходом, разработанным в ИНХ СО РАН (Новосибирск), показавшим впечатляющие результаты выращивания ряда уникальных кристаллов.

Физикохимические исследования проводились методами РФА и ДСК. Кристаллохимические характеристики кристаллов исследовались рентгеноструктурным методом, а также с помощью оптического микроскопа MIRA3 TESCAN и поляризационного микроскопа Carl Zeiss Axioskop 40. Содержание примесей в прекурсорах и выращенных кристаллах исследовались методами АЭС и энергодисперсионного анализа.

Впечатляет перечень используемого оборудования и лабораторий для исследования свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , включающий спектрометры Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, UV-2501 PC Shimadzu (в диапазоне от УФ до ближнего ИК), фурье-спектрометр Infracum 801 (в среднем ИК-диапазоне), болометрические свойства исследовались в подземных лабораториях Modane (Франция) и YangYang (Ю. Корея).

Третья глава диссертации посвящена исследованию процессов выращивания сложных оксидных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{\text{dep}100}\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  методом LTG Cz, изучению закономерностей формообразования в условиях низких градиентов температуры и их обсуждению на основе критерия Джексона.

Представлены результаты детального исследования по выбору условий синтеза и разработке технологии выращивания кристаллов молибдатов лития и натрия высокого оптического качества; изучению оптических,

люминесцентных и болометрических свойств монокристаллов; исследованию зависимости формообразования кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  от значения критерия Джексона. В отличие от сложившихся представлений о необходимости формирования полностью гранной формы фронта кристаллизации в методе LTG Cz автор доказал, что в ряде случаев для получения кристаллов с высокой степенью совершенства в условиях малых градиентов температуры целесообразно производить выращивание в кристаллографическом направлении, позволяющем реализовать атомно-шероховатую поверхность фронта кристаллизации и нормальный механизм роста. Данный подход был применен в работе В.Д. Григорьевой и дал возможность вырастить кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с требуемыми характеристиками.

Приведены результаты исследования оптических, спектроскопических, сцинтилляционных и болометрических свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , демонстрирующие высокий уровень достижений автора в решении практических вопросов. Например, кристалл  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  признан главным кандидатом для проведения исследований по поиску безнейтринного двойного бета-распада в рамках международных проектов CUPID-Mo и AMoRE.

### **Научная новизна исследований и полученных результатов**

К числу наиболее значимых результатов, отражающих новизну исследований, можно отнести следующее.

На основании результатов исследования закономерностей формообразования монокристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  с учетом критерия Джексона установлена взаимосвязь их кристаллохимических особенностей, дефектной структуры и формы фронта кристаллизации в ходе выращивания в условиях низких градиентов температуры; предложен новый подход к выращиванию сцинтилляционных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  с высокой степенью совершенства.

Определены простые формы граней, проявляющиеся в ограничении кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  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 кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  выбор направления роста определяет получение монокристаллов высокого качества, при этом оптимальным является направление [001].

Впервые получены монокристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  диаметром 56 мм, длиной 120 мм и кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  диаметром 46 мм, длиной 90 мм, доказана перспективность их использования для создания криогенных болометров.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Результаты проведенных исследований вносят вклад в развитие научных основ низкоградиентного метода Чохральского, являются физико-химической базой для создания низкоградиентной технологии выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , служат дальнейшему ее развитию и оптимизации.

Разработаны методики синтеза  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  из прекурсоров, предварительно прошедших глубокую очистку, в том числе, обогащенных, либо обедненных изотопом молибден-100; выращивания кристаллов в условиях низких градиентов температуры методом LTG Cz и их исследования с использованием комплексного подхода.

Болометрические элементы из выращенных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{\text{depl}100}\text{MoO}_4$  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. 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.

## **Достоверность полученных результатов**

Достоверность результатов не вызывает сомнений. Для решения поставленных задач применяли методы атомно-эмиссионной спектроскопии, оптической и сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, оптической спектроскопии, фото-, термо- и рентгенолюминесценции.

Достоверность результатов и выводов подтверждается корреляцией данных, полученных с помощью различных методов исследований, воспроизводимостью процесса выращивания и качества кристаллов, полученных в производственных условиях.

Тестирование болометрических и сцинтилляционных свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  в реальном эксперименте было проведено в сотрудничестве с международными группами и проектами по поиску нейтрино и темной материи в подземных лабораториях Modane (Франция) и YangYang (Ю. Корея).

Объем проведённых исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений.

## **Обоснованность положений, выносимых на защиту и выводов по работе**

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют её содержанию, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

## **Значение результатов диссертации для науки и производства**

Полученные в диссертационной работе результаты имеют важное теоретическое и практическое значение для выращивания сцинтилляционных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , применяемых в криогенных детекторах для поиска редких событий в физике элементарных частиц. Разработаны подходы, положенные в основу технологии изготовления опытных партий

сцинтилляционных болометров, успешно работающих в подземных лабораториях ведущих мировых научных центрах.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в Институте общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Государственном научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности, на Красноярском предприятии АО «Германий», в международных проектах CUPID-Мо и AMoRE по изучению свойств нейтрино, поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада.

Результаты исследования представляют несомненный интерес для специалистов других научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, занимающихся синтезом материалов на основе сложных оксидов и их использованием в различных областях фундаментальных и прикладных научных исследований.

При рассмотрении диссертации появились следующие вопросы и замечания.

1. Литературный обзор изложен формально. Вопросы, имеющие непосредственное отношение к теме диссертационного исследования представлены фрагментарно. Недостаточно отражены современное состояние проблемы формообразования кристаллов при выращивании из расплава, имеющийся опыт выращивания оксидных кристаллов в низкоградиентных условиях.

2. Физическая суть критерия Джексона раскрыта недостаточно, не рассмотрено, какие факторы (условия роста) и почему способствуют проявлению «тенденции к ограничению», а какие её подавляют.

3. Заявление автора о «кардинальном уменьшении градиента температуры на два порядка» требует пояснения, – от какого градиента идет отсчет? По используемым терминам «высокие градиенты температуры»,

«низкие», «ультра-низкие температурные градиенты» возникает вопрос о соответствующих границах между ними и изменении показателей качества кристаллов в этих границах.

4. В работе говорится о достижении «предельно высокого качества» кристаллов, о кристаллах «высокого оптического качества», «оптимального качества». Вопрос, – каковы основные критерии качества экспериментальных кристаллов, какие дефекты являются критичными для конкретного приложения кристаллов и каковы количественные критерии их оценки?

5. В разделе 3.2 «Особенности формообразования кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ » есть подраздел «Оптические свойства и точечные дефекты в кристаллах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ » (стр. 69). Важный раздел, вместе с тем, сведения по точечным дефектам практически не приводятся. Высказывается лишь предположение о том, что поглощение в области 360 нм в спектре пропускания кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (рис. 3.2.4) может быть связано с наличием кислородных вакансий. Конечно, они присутствуют в оксидном кристалле, так же, как, например, катионные вакансии. С точки зрения интерпретации свойств важно знать, какие дефекты являются доминирующими (отвечают за отклонение от стехиометрического состава), так как именно от этого фактора зависит изменение концентрации и неосновных дефектов, и свойств кристаллов в разных условиях. Видимо по этой причине отжиг кристаллов в среде воздуха не привел к ожидаемым автором изменениям в спектре пропускания.

### **Заключение**

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки работы.

Диссертация Вероники Дмитриевны Григорьевой «Рост сцинтилляционных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  из расплава в условиях низких градиентов температур, их формообразование, оптические и болометрические свойства» является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной задачи



выращивания сцинтилляционных кристаллов молибдатов лития и натрия, имеющей значение для развития научных основ низкоградиентной технологии выращивания оксидных кристаллов.

На соответствие работы уровню мировых достижений указывает тот факт, что болометрические элементы из выращенных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{\text{dep}100}\text{MoO}_4$  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.

По теме диссертации опубликовано 18 статей в рецензируемых международных журналах, входящих в список ВАК. Опубликованные статьи проиндексированы в международной базе данных Web of Science. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 11 тезисах докладов и сообщениях.

Представленная работа полностью соответствует требованиям п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертации, а её автор – Григорьева Вероника Дмитриевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой «Композиционные  
материалы и физико-химия  
металлургических процессов» Института  
цветных металлов и материаловедения  
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный  
университет»  
28.03.2022 г.

Подпись Шиманского А.Ф.  
Ученый секретарь Ученого  
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный  
университет»

  
Шиманский Александр Федорович

  
И.Ю. Макаrchук