

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО
ДИССЕРТАЦИИ ГРИГОРЬЕВОЙ ВЕРОНИКИ ДМИТРИЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20 апреля 2022 года № 8

О присуждении Григорьевой Веронике Дмитриевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «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» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) принята к защите 15.02.2022 г. (протокол заседания № 3) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Григорьева Вероника Дмитриевна, 11 октября 1991 года рождения, в 2015 году окончила магистратуру ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 05.04.01 «Геология». В период подготовки диссертации с августа 2015 г. по июнь 2019 г. Григорьева Вероника Дмитриевна обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории роста кристаллов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории роста кристаллов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук Шлегель Владимир Николаевич, работает в ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника Лаборатории роста кристаллов.

Официальные оппоненты:

Исаенко Людмила Ивановна, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории роста кристаллов, ФГБУН «Институт геологии и минералогии СО РАН», г. Новосибирск;

Шиманский Александр Федорович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой композиционных материалов и физико-химии металлургических процессов, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБНУ «Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Иркутск, в своем положительном отзыве, подписанном директором института, доктором геолого-минералогических наук Перепеловым Александром Борисовичем, составленным доктором физико-математических наук Еграновым Александром Васильевичем, указала, что диссертационная работа В.Д. Григорьевой на тему «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», представленная к защите на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему экспериментального материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно пунктам 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор, Григорьева Вероника Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании ученого совета ФГБУН «Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН» (протокол № 5 от 24 марта 2022 г.).

Соискатель имеет 35 опубликованных работ, в том числе 18 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 35 статей. Общий объем опубликованных работ составляет 156 стр. (19.5 печ. л.), личный вклад автора – 5 печ. л. Недостоверные сведения об опубликованных автором диссертации работах отсутствуют. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Недостоверные сведения об опубликованных автором диссертации работах отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Spassky D.A. Low temperature luminescence and charge carrier trapping in a cryogenic scintillator Li_2MoO_4 / Spassky D.A., Nagirnyi V., Aleksanyan E., Savon A.E., Barinova O.P., Kirsanova S.V., Grigorieva V.D., Ivannikova N.V., Shlegel V.N., Belsky A.N., Yelisseyev A.P. // Journal of Luminescence. – 2015. – V. 166. – P. 195–202.
2. Bekker T.B. Aboveground test of an advanced Li_2MoO_4 scintillating bolometer to search for neutrinoless double beta decay of ^{100}Mo / Bekker T.B., Coron N., Danevich F.A., Degoda V.Y., Giuliani A., Grigorieva V.D., Ivannikova N.V., Mancuso M., De Marcillac P., Moroz I.M., Nones C. // Astropart. Phys. – 2016. – V. 72. – P. 38-45.
3. Grigorieva V.D. Bolometric molybdate crystals grown by low-thermal-gradient Czochralski technique / Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Borovlev Y.A., Ryadun A.A., Bekker T.B. // Journal of Crystal Growth. – 2019. - V. 523. - 125144 (4 стр.).
4. Armengaud E. Development of ^{100}Mo -containing scintillating bolometers for a high-sensitivity neutrinoless double-beta decay search / Armengaud E., Augier C., Barabash A.S., Grigorieva V.D. et al. // European Physical Journal C. – 2017. – V. 77. – Is. 11. – 785 (25 стр.).
5. Shlegel V.N. Recent progress in oxide scintillation crystals development by low-thermal gradient Chochralski technique for particle experiments / Shlegel V.N., Borovlev Yu.A., Grigoriev D.N., Grigorieva V.D., Danevich F.A., Ivannikova N.V., Postupaeva A.G., Vasiliev Ya.V. // Journal of Instrumentation. – 2017. – V. 12. – Is. 8. – ArtID C08011 (10 стр.).
6. Alenkov V. First results from the AMoRE-Pilot neutrinoless double beta decay experiment / Alenkov V., Bae H.W., Beyer J., Boiko R.S., Boonin K., Buzanov O., Chanthima N., Cheoun M.K., Grigoryeva V.D., Makarov E.P., Shlegel V.N. // European Physical Journal C. – 2019. – V. 79. – Is. 9. – 791 (12 стр.).
7. Grigorieva V.D. $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ scintillating crystals: Growth, morphology and optical properties / Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Ivannikova N.V., Bekker T.B., Yelisseyev A.P., Kuznetsov A.B. // J. Cryst. Growth. – 2019. – V. 507. - P. 31–37.
8. Armengaud E. Precise measurement of $2\nu 2\beta$ decay of ^{100}Mo with Li_2MoO_4 low temperature detectors: Preliminary results / Armengaud E., Augier C., Barabash A.S., Grigorieva V.D., Shlegel V.N. et al. // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2165. – Article ID 020005 (4 стр.).
9. Armengaud E. The CUPID-Mo experiment for neutrinoless double-beta decay: performance and prospects / Armengaud E., Augier C., Barabash A.S., Bellini F., Bergé L., Billard J., Borovlev Y.A., Bourgeois C., Grigorieva V.D., Shlegel V.N. et al. // The European Physical Journal C. – 2020. – V. 80. – Is. 1. – 44 (15 стр.).

10. Ryadun A.A. Photoluminescence properties of perspective bolometric crystals $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ grown by low-thermal-gradient Czochralski technique / Ryadun A.A., Rakhmanova M.I., Grigorieva V.D. // Optical Materials. – 2020. – V. 99. - Article ID 109537 (7 стр.).
11. Armengaud E. Precise measurement of $2\nu\beta\beta$ decay of ^{100}Mo with the CUPID-Mo detection technology / Armengaud E., Augier C., Barabash A.S., Borovlev Yu.A., Grigorieva V.D., Makarov E.P., Shlegel V.N. et al. // European Physical Journal C. – 2020. – V. 80. – Is. 7. – 674 (10 стр.).
12. Musikhin A.E. Thermodynamic properties and phonon density of states of $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ using heat capacity measurements from 5.7 to 310 K / Musikhin A.E., Bespyatov M.A., Shlegel V.N., Grigorieva V.D. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 830. – Article ID 154592 (10 стр.).
13. Novoselov I. Preparation of Extra-pure Na_2CO_3 Powder with Crystallization Techniques for Low-Background Scintillation Crystal Growth / Novoselov I., Shlegel V.N., Grigorieva V.D. et al. // Inorganic Materials. – 2020. – V. 56. – Is. 8. – P. 867-874.
14. Nagorny S. Na-based crystal scintillators for next-generation rare event searches / Nagorny S., Rusconi C., Sorbino S., Beeman J.W., Bellini F., Cardani L., Grigorieva V.D., Pagnanini L., Nisi S., Novoselov I.I., Pirro S., Schäffner K., Shlegel V.N. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2020. – V. 977. - Article ID 164160 (6 стр.).
15. Grigorieva V.D. $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$ crystals grown by low-thermal-gradient Czochralski technique / Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Borovlev Yu.A., Bekker T.B., Barabash A.S., Kononov S.I., Umatov V.I., Borovkov V.I., Meshkov O.I. // Journal of Crystal Growth. – 2020. - V. 552. – 125913 (6 стр.).
16. Armengaud E. New Limit for Neutrinoless Double-Beta Decay of $\text{Mo}100$ from the CUPID-Mo Experiment / Armengaud E., Augier C., Barabash A.S., Bellini F., Bergé L., Billard J., Borovlev Y.A., Bourgeois C., Grigorieva V.D., Shlegel V.N. et al. // Physical Review Letters. 2021. – V. 126. – Is. 183. - Article number 181802 (7 стр.).

На диссертацию и автореферат диссертации поступило пять отзывов. Все отзывы положительные, все содержат замечания. Отзывы поступили от: **д.х.н. Е.В. Тарабанько**, главного научного сотрудника физико-химических методов исследования материалов ИХХТ СО РАН, **к.х.н. В.С. Шевченко**, старшего научного сотрудника лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН, **к.г.-м.н. А.Б. Кузнецова**, научного сотрудника лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН, **А.С. Петрова**, младшего научного ИФП СО РАН, **к.г.-м.н. К.А. Коха**, старшего преподавателя геолого-геофизического факультета НГУ. *Замечания к автореферату* носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. Замечания заключались в том, что физическая суть критерия Джексона раскрыта недостаточно; не указано, от каких градиентов температуры идет отсчет; не указано, каковы основные критерии качества экспериментальных кристаллов и какие дефекты являются критичными для конкретного приложения кристаллов; небрежно описаны результаты дифференциально-сканирующей калориметрии; указанные различия в положении максимумов некоторых пиков в образцах с низким и высоким содержанием ^{100}Mo не превышают величину FWHM инструментальной функции прибора; не отражена связь между люминесценцией и сцинтилляцией.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области роста и исследования свойств кристаллов, подтверждается наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации по данной тематике в профильных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

определены закономерности формообразования, подходы и условия выращивания кристаллов Li_2MoO_4 , в том числе изотопно-обогащенных и обедненных $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$, низкоградиентным методом Чохральского из расплава;

определены закономерности формирования, подходы и условия выращивания кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ низкоградиентным методом Чохральского из расплава;

доказан различный характер достижения высокого структурного совершенства кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, при нормальном механизме роста в первом случае и при послойном механизме роста с полностью ограниченным фронтом во втором;

доказана перспективность кристаллов Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, выращенных методом LTG Cz в качестве криогенных сцинтилляционных болометров;

достигнута высокая воспроизводимость выращивания кристаллов Li_2MoO_4 заданного размера и качества;

предложен способ прогнозирования оптимальных условий выращивания кристаллов новых соединений натрия из расплава в условиях низких градиентов температуры, основываясь на критерии Джексона;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

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;

на примере выращивания кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, где величина критерия Джексона существенно зависит от кристаллографического направления, *показано*, что формообразование и качество кристаллов существенно зависит от направления роста, и наличие анизотропии роста можно определить из структуры и значения критерия Джексона;

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.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

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;

доказано на основании проведенных оптических и болометрических исследований высокое качество кристаллов Li_2MoO_4 и их соответствие требованиям проекта CUPID-Mo;

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

предложена методика выращивания кристаллов Li_2MoO_4 , ставшая основой для выращивания болометрических кристаллов для практических целей и крупномасштабных исследований в области физики редких событий.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Достоверность результатов, представленных в данной работе, подтверждается их высокой воспроизводимостью, использованием оборудования, сертифицированного в соответствии с российскими и международными стандартами, согласованностью оптических и болометрических результатов, полученных на различном исследовательском оборудовании.

Личный вклад соискателя заключается в участии в постановке задач диссертации, разработке плана исследования, самостоятельной подготовке, проведении и оптимизации ростовых экспериментов методом LTG Cz, подготовке образцов для исследований оптических и болометрических свойств кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Автором лично

было проведено 80 опытов по выращиванию из расплава кристаллов молибдата лития Li_2MoO_4 и 100 опытов по выращиванию кристаллов димолибдата натрия $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Анализ полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем и соавторами.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: метод ДСК не может использоваться для подтверждения фазовой чистоты образца.

Соискатель Григорьева В.Д. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и пояснила, что метод ДСК дает только один пик плавления, при наличии же примесей других фаз этих пиков было бы несколько, фазовая чистота продуктов дополнительно подтверждалась методом рентгенофазового анализа.

На заседании 20 апреля 2022 г., протокол № 8, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное развитию научных основ низкоградиентного метода Чохральского, расширения его возможностей, разработку метода получения сцинтилляционных кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и Li_2MoO_4 , уже имеющих практическое применение в области физики редких событий, исследование их оптических и болометрических свойств, присудить Григорьевой Веронике Дмитриевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 (двадцати трех) человек, из них 11 (одиннадцать) докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 23 (двадцать три), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-корр. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

20 апреля 2022 г.



Подпись
ЗАВЕРЯЮ
ФЕДИНА В. П.
ПОТАПОВА А. С.
О. А. ГЕРАСЬКО
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИОХ СО РАН
04 2022