

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
Российской академии наук (ИК РАН)



В.М. Каневский

«06» октября 2015 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Голошумовой Алины Александровны «Новые кристаллы стронцийсодержащих галогенидов: поиск, выращивание и исследование их структуры и функциональных свойств», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Диссертационная работа Голошумовой А.А. посвящена поиску и получению новых функциональных кристаллов стронцийсодержащих галогенидов и установлению влияния их структурных особенностей на физические свойства (в частности нелинейно-оптические).

Кристаллы галогенидов представляют интерес как функциональные материалы для различного рода применений, поскольку обладают такими характеристиками как прозрачность в широкой области спектра и высокая устойчивость к оптическим повреждениям. На сегодняшний день эти соединения являются одними из самых востребованных и имеют множество применений: от медицины и экологии до военной промышленности и исследований в открытом космосе. В связи с этим актуальность темы работы не вызывает сомнений.

**Новизна и практическая значимость** работы представляется очевидной. Впервые синтезированы кристаллы двойных ( $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ ) и тройных ( $\text{SrPb}_3\text{Br}_8$ ,  $\text{SrMgF}_4$ ) стронцийсодержащих галогенидов методом Стокбаргера-Бриджмена. Показано, что введение в матрицу  $\text{SrI}_2$  ионов  $\text{PЗЭ}^{3+}$  позволяет сократить время затухания до 20-60 нс относительно  $\text{Eu}^{2+}$  (1200 нс), что позволит расширить области применения данного кристалла. Впервые синтезировано соединение состава  $\text{SrPb}_3\text{Br}_8$  в виде монокристалла, определена его кристаллическая структура, установлен диапазон прозрачности и ширина запрещенной зоны. Впервые для кристаллов  $\text{SrMgF}_4$  экспериментально установлено наличие фазового перехода, его температура, определены структуры низкотемпературной и высокотемпературной модификации, диапазон прозрачности, оценены коэффициенты нелинейности для обеих фаз. Показано, что кристаллы  $\text{SrMgF}_4$  могут использоваться в качестве нелинейно-оптического материала для преобразования когерентного излучения в ВУФ-УФ диапазоне.

Диссертация Голошумовой А.А. состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитированной литературы из 91 наименования. Общий объем диссертации составляет 117 страниц, включая 14 таблиц и 69 рисунков.

Во **Введении** автор доказывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, рассматривает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на различных международных и отечественных



конференциях, количестве опубликованных работ, указывает личный вклад в исследованиях, формулирует также основные защищаемые положения, которые раскрываются в последующих главах.

**Глава 1** посвящена анализу литературных данных по существующим минералам и искусственно выращенным кристаллам галогенидов и стронцийсодержащих соединений, в результате которого был сделан выбор объектов исследования, обладающих такими свойствами кристаллов, как высокая прочность, твердость, а также высокие температуры плавления. Несмотря на то, что содержание стронция в земной коре довольно велико  $\sim 3.4 \cdot 10^{-2}\%$ , число стронцийсодержащих минералов ограничено. Всего известно чуть более 25 таких минералов, причем собственно стронциевых минералов всего два (целестин  $\text{SrSO}_4$  и стронцианит  $\text{SrCO}_3$ ), а чаще всего стронций присутствует в виде примеси в различных кальциевых минералах. В магматических породах стронций находится в рассеянном состоянии благодаря изоморфизму с кальцием. В щелочных породах, отличающихся более высокими концентрациями стронция, последний входит в состав целого ряда акцессорных минералов. Для многих из них характерно изоморфное замещение стронция ионами редкоземельных элементов, которые легко входят в его позицию в структуре.

В качестве перспективных нелинейно-оптических кристаллов в работе рассматриваются кристаллы фторидов, так как они обладают такими свойствами, как стабильность, высокая устойчивость к оптическим повреждениям, прозрачность в широкой области спектра.

Рассмотрено влияние легирующих примесей на процессы роста. Заключительный раздел посвящен дефектам кристаллической структуры, причинам их возникновения и их влиянию на свойства кристаллов. Результаты литературного обзора изложены полно и хорошо иллюстрированы.

В **Главе 2** описаны процессы синтеза кристаллов  $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ ,  $\text{SrMgF}_4$ , а также методика исследования их физических свойств. Рассмотрены проблемы получения исследуемых кристаллов и пути их решения. Так, например, при выращивании кристаллов  $\text{SrMgF}_4$  в систему вводился фтор-агент, предотвращающий потери фтора и нарушение стехиометрии вследствие летучести фтора. При синтезе многокомпонентных соединений для достижения однородного распределения элементов дополнительно применялось плавление во вращающемся контейнере. Для  $\text{SrMgF}_4$  описана разработанная методика диссертантом постростового отжига, позволяющая повысить оптическое качество выращенных кристаллов. Для исследования структуры полученных кристаллов использовались методы порошковой и монокристалльной дифрактометрии (РФА и РСА) при различных условиях. Для оценки перспективности практического использования выращенные кристаллы методами адсорбционной/люминесцентной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, газовой хромато-масс-спектрометрии, оптической микроскопии, поляризационно-оптические исследования и др.

В **Главе 3** описаны результаты проведенных исследований, сделаны выводы о возможности практического применения полученных кристаллов стронцийсодержащих галогенидов. В ходе работы были отработаны методики синтеза и выращивания методом Стокбаргера-Бриджмена кристаллов  $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Nd}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}/\text{Na}$ ,  $\text{SrMgF}_4$ , получены кристаллы  $\text{SrPb}_3\text{Br}_8$ . Было установлено, что введение в матрицу  $\text{SrI}_2$  иона  $\text{PZn}^{3+}$  позволяет значительно сократить время затухания. Для обеспечения интенсивной люминесценции



при легировании  $\text{SrI}_2$  ионами  $\text{PЗЭ}^{3+}$  необходимо присутствие содопанта - компенсатора заряда, в качестве которого может выступать ион  $\text{Na}^+$ .

Во второй части главы описано получение и исследование тройных соединений в системе  $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$ . Кристаллическая структура  $\text{SrPb}_3\text{Br}_8$  характеризуется пространственной группой  $Pnma$ , кристаллы этого состава прозрачны от  $\approx 360$  нм, ширина запрещенной зоны составляет 3.20 эВ, плотность равна  $6.242 \text{ г/см}^3$ .

Последний раздел Главы 3 посвящен результатам исследований кристаллов  $\text{SrMgF}_4$ . Приведена методика получения и постростового отжига  $\text{SrMgF}_4$ , позволяющая получать кристаллы высокого оптического качества. С использованием комплекса методов было установлено, что кристаллы  $\text{SrMgF}_4$  при температуре около 480 К претерпевают несобственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода. Структура низкотемпературной фазы описывается симметрией  $P2_1$ , высокотемпературной -  $Cmc2_1$ . Кристаллы  $\text{SrMgF}_4$  прозрачны от 0.122 до 11.8 мкм. Согласно оценке из первых принципов на основе данных об электронной структуре коэффициент нелинейности для низкотемпературной фазы превышает аналогичную величину для ближайшего аналога – кристалла  $\text{BaMgF}_4$ . Сделан вывод о том, что кристаллы  $\text{SrMgF}_4$  при условии реализации периодической структуры могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для преобразования излучения в ВУФ-УФ диапазоне.

В заключительной части работы Голошумова А.А. приводит основные результаты и выводы.

**Основными результатами** диссертационной работы Голошумовой А.А. являются следующие:

В основу работы положены результаты 29 экспериментов по синтезу и выращиванию кристаллов  $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ ,  $\text{SrMgF}_4$ , проведенных диссертантом совместно с коллегами из лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН, а также результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, адсорбционной/люминесцентной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, оптической микроскопии и др. методами.

- Проведен анализ литературных данных по существующим минералам и синтетическим соединениям галогенидов и стронцийсодержащих фаз, выбраны потенциально перспективные сцинтилляционные ( $\text{SrI}_2:\text{PЗЭ}$ ,  $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ ) и нелинейно-оптические ( $\text{SrMgF}_4$ ) материалы.

- Отработана методика синтеза исходных компонентов и выращивания кристаллов  $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ ,  $\text{SrMgF}_4$ .

- Показано, что при получении кристаллов  $\text{SrI}_2$ , легированных неизоэлектронными ионами  $\text{PЗЭ}^{3+}$ , для увеличения коэффициента вхождения  $\text{PЗЭ}$  в кристаллы необходимо введение содопанта – компенсатора заряда. В этом качестве может выступать ион  $\text{Na}^+$ .

- Установлено, что введение в матрицу  $\text{SrI}_2$  ионов  $\text{PЗЭ}^{3+}$  позволяет сократить время затухания до 20-60 нс (при 8К и 293К, соответственно) по сравнению с  $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$  (1200 нс при 298К).

- В системе  $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$  получен двойной бромид состава  $\text{SrPb}_3\text{Br}_8$ . Кристаллы  $\text{SrPb}_3\text{Br}_8$  прозрачны от  $\approx 360$  нм. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  составляет 3.20 эВ.



- Методом Стокбаргера-Бриджмена выращены кристаллы  $\text{SrMgF}_4$  с диапазоном прозрачности  $\text{SrMgF}_4$  0.122 – 11.8 мкм. Разработана методика постростового отжига, позволяющая повысить оптическое качество материала. Установлено, что кристаллы  $\text{SrMgF}_4$  при температуре  $\approx 480\text{K}$  претерпевают несобственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода. Низкотемпературная фаза описывается симметрией  $P2_1$ , высокотемпературная -  $Cmc2_1$ . Установлено также, что кристаллы  $\text{SrMgF}_4$  при условии реализации периодической структуры являются перспективными материалами для преобразования излучения в ВУФ-УФ диапазоне.

Следует отметить ряд вопросов и замечаний, возникающих при прочтении диссертационной работы.

1) Из приведенных результатов исследования системы  $\text{SrBr}_2$  -  $\text{PbBr}_2$  не вполне ясно, является ли  $\text{SrPb}_3\text{Br}_8$  самостоятельным соединением или же имеет место образование твердого раствора (Глава 2). Автор не объясняет также отсутствие в образцах  $\text{SrPb}_3\text{Br}_8$  воды, которая дает полосы поглощения на спектрах пропускания кристаллов.

2) Таблица 1.1. Названия некоторых минералов даны с ошибками: ферморрит вместо ферморита, стронциогильгардит вместо стронциохильгардита, бревшерит вместо бревстерита. Формула ярлита приведена как  $\text{NaF}(\text{SrF}_2)_3(\text{AlF}_3)_3$ , однако она совершенно другая:  $\text{Na}_2\text{Sr}_{14}\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{F}_{64}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_4$ , а сам минерал, следовательно, кислородсодержащий. На стр. 12 (Глава 1) ошибка содержится и в формуле нейборита –  $\text{NaMgF}_6$  вместо  $\text{NaMgF}_3$ .

3) В Главе 3, где описывается структура  $\text{SrMgF}_4$  говорится, что «правильная» структура образуется при более высокой температуре. Что такое «правильная» или «неправильная» структура, если речь идет не об оценке ее достоверности?

4) В Главе 1 на стр 12 автор относит структуры галита и сильвина к координационным структурам, а нейборита – к каркасным. Что имеется в виду под координационным типом структуры? На каких принципах основана использованная диссертантом систематика?

Приведенные в отзыве замечания не являются критическими и не влияют на общее благоприятное впечатление от содержания, изложения и оформления диссертации. Диссертационная работа А.А. Голошумовой включает исследования, проведенные в период с 2009 по 2015 гг. и направлена на решение фундаментальной проблемы - разработку физико-химических и кристаллохимических основ воспроизводимого выращивания кристаллов стронцийсодержащих галогенидов с заданными свойствами, а также исследования структурно-генетических закономерностей «состав-структура-свойство». Несомненным достоинством работы является использование метода монокристалльного рентгеноструктурного анализа для характеристики шести соединений. Среди них  $\text{SrMgF}_4$ , для которого структура исследована в двух вариантах – при 123 и 523 К с фиксацией точки фазового перехода из моноклинной в ромбическую.

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы в научных учреждениях и образовательных организациях таких, как Институт физики твердого тела РАН, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Институт спектроскопии РАН, Научно-исследовательский институт материалов электронной техники (г. Калуга), Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Южный федеральный университет, МИСиС, МГУ им. М.В. Ломоносова, ЛОМО, Нижегородский государственный



университет, МГТУ им. Э.Н. Баумана, Томский государственный университет, Томский государственный архитектурно-строительный университет.

Полученные соединения, пока не найденные в природе, пополняют базу данных неорганических соединений. Комплексная работа относится к междисциплинарным, что обусловлено ее кристаллографической и физико-химической направленностью, тесной связью с минералогией, материаловедением, кристаллофизикой и рядом других смежных областей.

### **Заключение**

Диссертационная работа «Новые кристаллы стронцийсодержащих галогенидов: поиск, выращивание и исследование их структуры и функциональных свойств» по актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно «Положению о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Диссертационная работа Голошумовой А.А. «Новые кристаллы стронцийсодержащих галогенидов: поиск, выращивание и исследование их структуры и функциональных свойств» заслушана и обсуждена на Объединенном научном семинаре ИК РАН 06.10.2015г. (протокол № 48).

### **Отзыв составили:**

Главный научный сотрудник  
лаборатории рентгеновских методов анализа  
и синхротронного излучения  
Института кристаллографии РАН  
доктор геолого-минералогических наук  
Тел.: 8-499-135-3400, e-mail: rast@ns.crys.ras.ru



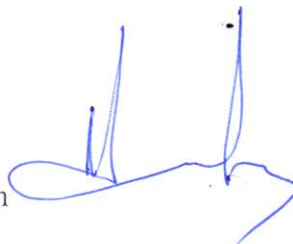
Расцветаева Р.К.

И.о. главного научного сотрудника  
лаборатории (Центр) ростовых технологий,  
синтеза и выращивания кристаллов  
Института кристаллографии РАН  
доктор физико-математических наук  
Тел.: 8-499-135-2010, e-mail: yupisarev@yandex.ru



Писаревский Ю.В.

Научный сотрудник  
лаборатории рентгеновских методов анализа  
и синхротронного излучения  
Института кристаллографии РАН  
кандидат геолого-минералогических наук  
Тел.: 8-499-135-3400, e-mail: aks.crys@gmail.com



Аксенов С.М.