

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Голошумовой А. А. «Новые кристаллы стронций содержащих галогенидов: поиск, выращивание и исследование их структуры и функциональных свойств» представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Важной целью исследования минералов является познание процессов, которым они подвергаются на протяжении всей своей геологической истории под влиянием термодинамических факторов окружающей среды. Задача такого познания трудна по причине длительности превращений и невозможностью экспериментально воспроизвести эти процессы. Обычно исследование фокусируется на детальном изучении сложной микроструктуры с привлечением комплекса диагностических методов и установлении особенностей структурного и химического сложения минералов. Однако представления минералогии и геохимии значительно расширяются, когда к исследованиям подключаются еще и исследования синтетических кристаллов, родственных природным. В этом случае с расширением набора методов диагностики, измеряющих, в том числе, и специфические свойства кристаллов, появляется понимание общей картины химической связи с ее отражением в реальном поведении минералов в условиях термически активируемых процессов, в описании фактических механизмов превращений и оценки их скоростей. Такие исследования вне рассмотрения минералов по отдельности способствуют развитию общих концепций их поведения.

Представленная к защите работа является логическим продолжением и развитием прежних работ этой группы, изучающей синтетические галогенидные кристаллы, имеющие как природные аналоги, так и привлекательные функциональные свойства. Синтетические кристаллы данной диссертации не имеют прямых аналогов в природе, но это нельзя отнести к недостатку работы, потому что, применяя к ним развитую ранее методологию и изучая их свойства, значимые для практики, можно экстрагировать также и данные, имеющие отношение к общей концепции формирования галогенидных минералов, полезные для развития генетической минералогии.

К основному достижению работы следует отнести решение научно-обоснованной проблемы роста объемных кристаллов трех разных групп Sr-содержащих соединений: $\text{SrF}_2\text{-Ln}$, где Ln –редкоземельный металл (РЗМ), SrMgF_4 , Sr_3PbBr_8 , с выходом на новое качество состояния выбранных объектов. Наличие качественных объемных кристаллов открывает возможность более глубокого изучения структурных, химических, термических, оптических и люминесцентных свойств, что в свою очередь реализуется в очевидное доказательство их пригодности в качестве сцинтилляционных и нелинейно-оптических материалов.

Строение диссертации отражает ее суть, заложенную в самом названии. Во-первых, работа излагается с позиций демонстрации прямой связи выбранных объектов с уже известными природными и синтетическими галоидными соединениями. Из минералогии взят фактор ожидаемой изоморфной совместимости стронций-содержащих минералов с РЗМ, со стороны синтетических объектов, базисом служила доказанная способность РЗМ быть эффективными активаторами сцинтилляционных свойств галоидных матриц. Во-вторых, с самого начала акцент делается на рассмотрение симметрии внутреннего строения кристаллов выбранных объектов, обеспечивающей набор искомых физических свойств, и возможность модифицирования структуры, действуя внешними факторами, и используя это в качестве средства оптимизации свойств до функционального уровня. Очевидно, что решение такой задачи актуально и важно, поскольку конечные результаты реализуются новыми знаниями в

развитие разных аспектов минералогии, и в то же время приближают сложно-галоидные кристаллы к их использованию в виде материалов.

Достаточно жесткая конкретика в постановке работы, направленная на улучшение оптических и других характеристик изучаемых объектов, как и поиск компромиссных сочетаний функциональных свойств, делает трудным ее выполнение и требует квалификации автора в различных областях науки и умения в выполнении эксперимента. И уже содержание первой главы диссертации подтверждает квалификацию автора. В обзоре литературы затронуты разные аспекты геологии (минералы-прототипы), кристаллографии (связь внутренней симметрии кристаллов со свойствами), термодинамики (фазовые равновесия), химии (гигроскопическая и химическая нестабильность матриц), технологии роста кристаллов (физический и физико-химический аспект кристаллизации) и кристаллофизики (методы измерения и интерпретация оптических, люминесцентных, нелинейно-оптических свойств). Показана общность всех группы соединений: при различии в свойствах, они все могут быть выращены из расплава, при этом оптимизация процесса кристаллизации, как и приготовление качественной исходной шихты, различны для разных групп, что и являются предметом детального изучения в диссертации.

Вторая глава демонстрирует экспериментальный путь получения объемных кристаллов, всю последовательность этапов, и необходимые средства диагностики продуктов, применяемые на каждом этапе. Общая для всех соединений проблема гигроскопичности и парообразования потребовала от экспериментатора особо сосредоточиться на предкристаллизационных процедурах получения стартовой шихты, свободной от воды и окси-соединений, и на отработке режима кристаллизации в обеспечении заданной стехиометрии выходных кристаллов. При перечислении методов диагностики и ростовой техники, используемых в работе, внимание автора обращено на их технические и метрологические возможности, которые были способны прецизионно и надежно измерять искомые свойства получаемых кристаллов.

Третья глава сосредоточена на отработке метода выращивания и диагностики кристаллов. Совокупность сведений Таблицы 3.1 показывает, что автор считает первостепенно важным контролировать условия подвижного равновесия на границе раздела кристалл-расплав и характер градиентного распределению температуры в расплаве, которые и должны обеспечить оптимальные условия роста, сводящиеся к достижению наибольшего по размеру, бесцветного и высоко прозрачного участка в объеме выросшего кристалла. Что это действительно достигнуто, подтверждается фотографиями 2.8, 2.10, 3.1, 3.12, 3.16. Однако более детальная оценка качества кристаллов проведена с использованием широкого фронта измерений их оптических, люминесцентных и нелинейно-оптических свойств.

Тестирование серии кристаллов твердых растворов типа $\text{SrI}_2 \cdot \text{Eu}^{2+}$, $\text{SrI}_2 \cdot \text{Nd}^{3+}$, $\text{SrI}_2 \cdot \text{Pr}^{3+}$, $\text{SrI}_2 \cdot \text{Pr}^{3+} \cdot \text{Na}^+$ проведено по набору основных свойств, присущих сцинтилляционным материалам, и достигнутые значения свойств реально демонстрируют перспективность их практического применения. Следует отметить, что новое качество получаемых кристаллов позволило впервые получить для них спектры пропускания, которые, являясь высоко чувствительными к обнаружению несовершенств, выявили дефектность матрицы, объемную нелинейность распределения РЗМ, паразитные примеси воды и ОН групп. Этими измерениями открывается возможность выхода на новый этап диагностики кристаллов на предмет их дефектных состояний и на более глубокое понимание их как материалов. В то же время показано, что гидратация этих кристаллов, как по скорости взаимодействия влаги с поверхностью, так и по глубине пространственного взаимодействия, есть быстро идущий процесс, и что практическое применение этих объектов возможно лишь в условиях их надежной изоляции от влажности.

Интересная информация получена при изучении системы $\text{SrBr}_2 \cdot \text{PbBr}_2$, где была обнаружена нестехиометрия PbBr_2 , как компонента системы, и образование нового двойного химического соединения состава SrPb_3Br_8 . Кристаллы этого соединения обладали подходящими оптическими свойствами, и были способны преобразоваться в новый тип

сцинтиллятора после введения в них соответствующих ионов РЗМ. К сожалению, вне исследования остался важный вопрос, касающийся природы двойного соединения. По одним данным эксперимента, его состав можно рассматривать как кристаллохимический предел нестехиометрии $PbBr_2$, и тогда это интересный факт формирования конгруэнтно плавящейся бертоллидной фазы. По другим, растет бикристалл, что означает, что двойное соединение обособлено от $PbBr_2$ компонента. Но тогда она должна иметь отчетливо выраженную дифференциацию катионов, что не следует из приводимых в работе структурных данных. Видимо, требуется уделить больше внимание по выяснению природы этой фазы, перед определением областей ее практического применения.

Имеются элементы новизны и в технологии выращивания кристаллов $StrMgF_4$. Отметим, что это соединение плавится инконгруэнтно, имеет чрезвычайно малое поле стабильности на Т-х диаграмме, и плавление сопровождается процессом парообразования. Однако и при таком неблагоприятном сочетании свойств, автору удалось получить 10 мм прозрачные, структурно совершенные участки кристаллов, изучить их спектроскопическими, рентгеновскими, поляризационно-оптическими методами, и экстрагировать новые и интересные знания разной направленности. Во-первых, кристаллы обладали улучшенными величинами нелинейно-оптических свойств, во-вторых, измерены количественные характеристики сегнето-эластичного фазового перехода, найдены факторы, меняющие структурное устройство фаз до и после перехода, и характеристики свойств для каждой из форм. Для этих кристаллов в полной мере получило развитие методов диагностики на предмет обнаружения и установления природы протяженных дефектов. В этом эксперименте обнаружен эффект дендритного роста кристаллов, который всегда интересен для технологии полупроводниковых, как возможность получить тонкие пластины кристалла, добившись кристаллизации только первичной ветви дендрита.

Однако, при большом объеме выполненного эксперимента и значимости результатов, следует обратить внимание на некоторые недостатки работы. Они возникли по разным причинам, где-то из-за скудности изложения, где-то из-за неполноты осмысления, где-то из-за некачественного представления печатного материала.

1. Первая глава непозволительно емкая (45%), переполнена учебным материалом (части разделов 1.2.1, 1.2.2, 1.3), исключение которого не ведет к потере полезной информации, которая, как раз, в обзоре представлена в очень дозированной форме. Это касается данных о природе твердых растворов, гетеровалентном изоморфизме, механизмах компенсации зарядов, процессах парообразования, отсутствие которых чувствительно сказываются при обсуждении полученных собственных результатов. В обзоре присутствует некоторый перекокс интереса автора больше в сторону рассмотрения свойств, а не состава и структуры, и этот фактор тоже стал источником неопределенности при характеристике состояния выращенных кристаллов.
2. Отсутствует завершенность в представлении процесса гидролиза, идущего при низких, нормальных и повышенных температурах, где бы были показаны вариации состава и локализация гидролизированных продуктов, с указанием их допустимого (критического) уровня, не искажающего измеряемые свойства. В разрозненном виде эти данные в тексте присутствуют, но от их систематизации заметно бы выиграли выводы диссертации.
3. В работе полностью отсутствуют данные о реальном составе кристаллов и пространственной химической однородности легированных объектов. Приводятся лишь качественные сравнительные характеристики, опосредованные измерением оптических свойств. Поэтому остаются сомнения в реальности приводимых автором данных о стехиометрии сложных соединений и уровне допирования бинарных иодидов стронция. Поскольку эти данные принципиальны, как для доказательства совершенства кристаллов, так

и для объяснения вариации функциональных свойств, их отсутствие следует считать недостатком работы.

4. При оптимизации процесса роста кристаллов недостаточно акцентировать внимание только на физических аспектах кристаллизации, не рассматривая физико-химические. Что последние также принципиальны, демонстрирует раздел 3.3 на примере роста кристаллов SrMgF_4 . Именно такой информации, доказывающей надежность и воспроизводимость разработанных режимов кристаллизации, не хватает для остальных объектов.

5. Нельзя согласиться с автором с отнесением объектов SrI_2 РЗМ к твердым растворам замещения. При взаимодействии двух разных бинарных соединений SrI_2 и PrI_3 работают другие закономерности образования гетеровалентных твердых растворов и механизмов компенсации заряда. Автору следовало бы, хотя бы из общих представлений, обсудить возможные структурные изменения, имеющие место в изучаемых твердых растворах. Это необходимо и для выяснения структурных мест локализации ионов натрия, чтоб объяснить эффект возрастания растворимости празеодима в матрице иодида стронция в присутствии натрияевого содопанта.

6. Имеются недостатки по стилю изложения и оформления материала диссертации. Неинформативны подписи практически ко всем рисункам – дается лишь общее название без дополнительных пояснений, что затрудняет их восприятие. Изложение текста местами зашкаливает своей шероховатостью (стр. 52, 54, 60, 66, 69, 94), в тексте встречаются опечатки, разная форма цитирования литературы, использование разных систем обозначения величин (стр. 34, 53, 58). Это обидно, работа с весомым содержанием должна иметь и хорошую форму.

Если же оценивать работу по ее сути, то выращенные качественные объемные кристаллы трех групп соединений с измеренными и улучшенными свойствами являются доказательством того, что автор проявил себя грамотным исследователем-ростовиком, специалистом, владеющим различными средствами диагностики, и является квалифицированным специалистом в области таких наук, как кристаллография, кристаллофизика и материаловедение. Последнее очевидно, если учесть, что свойства выращенных кристаллов удовлетворяют требованиям их практического использования. В работе получено новое знание относительно физико-химических и кристаллохимических сведений формирования кристаллов, их химической стабильности, что является полезными сведениями и для минералогии. По этим составляющим можно утверждать, что по объему и характеру выполненного эксперимента, по освоению разнородных методов, по кругу решаемых задач, и по значимости конечных выводов, диссертация Голошумовой А. А. является квалификационно завершенным исследованием и отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Сам автор заслуживает искомой им степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 - минералогия, кристаллография. Содержание реферата и опубликованных статей полно отражают содержание диссертации.

8 октября 2015 г.

Главный научный сотрудник, д.х.н.

Васильева Инга Григорьевна

Васильева

Васильева И.Г.

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

пр. Ак. Лаврентьева, 3 Новосибирск 630090,

e-mail kamarz@niic.nsc.ru

Подпись *Васильева И.Г.*
заверяю _____
Ученый секретарь ИИХ СО РАН
" 08 " 10 2015 г.

