

*На правах рукописи*



Шендрик Роман Юрьевич

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  
И МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ  
В ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ**

**1.3.8 – Физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание учёной степени доктора  
физико-математических наук**

**Иркутск – 2026**

Работа выполнена в лаборатории физики монокристаллов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

**Научный консультант:** **Раджабов Евгений Александрович**, доктор физико-математических наук.

**Официальные оппоненты:** **Полисадова Елена Федоровна**, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий;

**Махов Владимир Николаевич**, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, высококвалифицированный главный научный сотрудник лаборатории взаимодействия излучения с веществом;

**Пустоваров Владимир Алексеевич**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры Экспериментальной физики.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)

**Защита диссертации состоится** «24» апреля 2026 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.2.306.01 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет» по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» и на сайте: <https://isu.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук, доцент



**А. Э. Растёгин**

## Общая характеристика работы

Объект исследования и актуальность темы. Сцинтилляторы – это материалы, преобразующие энергию поглощённого ионизирующего излучения во вспышки света. В настоящее время они находят широкое применение в дозиметрии, гамма-спектроскопии, медицинской томографии, досмотровых сканерах в аэропортах, детекторах на ускорителях и других областях [1].

Настоящая работа посвящена исследованию неорганических галоидных сцинтилляторов, в изучении и разработке которых за последние десятилетия достигнут значительный прогресс.

В истории исследования сцинтилляторов и развитии представлений о механизмах, приводящих к сцинтилляциям, можно выделить пять этапов. Первый этап был связан с открытием рентгеновских лучей. На втором этапе были открыты наиболее используемые в настоящее время сцинтилляторы NaI–Tl и CsI–Tl. На третьем этапе были открыты многие оксидные сцинтилляторы, начались методические работы по исследованию механизмов передачи энергии и процессов образования радиационных дефектов [2]. Был достигнут значительный прогресс в исследовании экситонов и радиационных дефектов в сцинтилляторах на основе щелочно-галоидных кристаллов [3]. Третий этап завершился открытием наиболее эффективного в настоящее время коммерческого сцинтиллятора LaBr<sub>3</sub> – Ce.

Четвёртый этап был посвящён в основном разработке галоидных соединений, активированных лантаноидами (Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>), например, был открыт эффективный коммерческий сцинтиллятор SrI<sub>2</sub>–Eu<sup>2+</sup>, а также показано, что другие кристаллы щелочноземельных галоидов со структурой SrI<sub>2</sub>–Eu<sup>2+</sup> (*Pnma* пространственная группа) обладают высоким световым выходом. Помимо работ по поиску «ярких» сцинтилляторов, велись исследования по поиску сцинтилляторов для специальных применений – например, материалов с высокой температурной стабильностью для гамма-каротажа.

На пятом этапе ведутся исследования и поиск сцинтилляторов, которые были бы совместимы с современными полупроводниковыми фотоприемниками, чувствительность которых находится в более красной области спектра по сравнению с классическими фотоэлектронными умножителями, а также быстрых сцинтилляторов для времяпролетной томографии и детекторов на установках нового поколения для физики высоких энергий [1, 4, 5].

Несмотря на большое количество открытых материалов, преобладающая стратегия масштабного синтеза различных соединений и оценка их сцинтилляци-

онных свойств становится менее эффективной при увеличении числа возможных составов и условий синтеза. Большое значение в настоящее время уделяется характеристике «качества» импульсов [4], которая равна отношению светового выхода к времени затухания свечения в сцинтилляторе. Таким образом, от сцинтилляторов нового поколения требуется не только высокий световой выход, но и малое время затухания свечения.

Затягивание сцинтилляций зачастую связано с радиационно-наведенными дефектами в сцинтилляторах. Поэтому требуется комплексный подход, сочетающий синтез и выращивание новых материалов и глубокое исследование механизмов передачи энергии от решётки к активатору, природы и механизмов образования радиационных дефектов и экситонных возбуждений. Такой подход успешно применялся для щелочно-галогидных кристаллов, но для щёлочноземельных сцинтилляторов использовался ограниченно. Результаты данной работы имеют большое значение для совершенствования сцинтилляционных свойств щёлочноземельных галогидов.

Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования свойств существующих сцинтилляторов и поиска новых материалов для медицины, рентгеновских сканеров и гамма-спектроскопии.

**Цель работы** – установить механизмы дефектообразования и переноса энергии в материалах, содержащих галогены.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Исследование процессов передачи энергии в кристаллах щёлочноземельных фторидов и механизмов кросс-люминесценции в  $\text{BaF}_2$ .
- Изучение экситонов и механизмов дефектообразования в кристаллах щёлочноземельных галогидов со смешанным анионным составом.
- Установление процессов передачи энергии от первичных возбуждений на примесные центры в смешанных щёлочноземельных галоидах.
- Исследование процессов дефектообразования и механизмов собственной люминесценции в каркасных алюмосиликатах с внекаркасными галоген-анионами.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

- Установлены фундаментальные механизмы, связанные с резонансной передачей энергии от экситонов на ионы активатора, а также роль экситонов в процессах радиационного дефектообразования в материалах, содержащих ионы галогенов.

- Впервые обнаружен новый механизм сверхбыстрой люминесценции в кристаллах  $BaF_2-LaF_3$ , связанной с излучательной рекомбинацией электронов основной зоны бария и дырок основной зоны лантана.

### **Практическая значимость:**

- Обнаружены новые перспективные сцинтилляторы, излучающие в красной области спектра, а также быстрые сцинтилляторы для времяпролётной томографии.
- Разработано веб-приложение «АрДИ» для автоматической обработки спектральных данных [6, 7] (получено авторское свидетельство № 2025613555 от 28 мая 2025 года).

### **Методология и методы исследования**

Объектами исследования в данной работе выступали монокристаллы щёлочноземельных галоидов (фториды Ca, Ba, Sr; иодиды и бромиды Ba и Sr), а также минералы групп канкринита и скаполита с галоген-анионами (F, Cl) в структурных полостях.

Для исследования образцов использовались общепринятые экспериментальные методы, такие как спектроскопия оптического поглощения в широком интервале температур от 7 до 600 К для изучения центров окраски, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), люминесценция при широком диапазоне энергий от внутрицентрового до межзонного возбуждения. Ряд научных установок для исследований был разработан и собран непосредственно автором. При выращивании кристаллов и их исследовании использовалось оборудование ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН, квантово-химические расчеты проводились на оборудовании ЦКП «Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН» ИДСТУ СО РАН. Также были проведены исследования на синхротронах MAX IV в г. Лунд, Швеция и DESY в г. Гамбург, Германия.

## Положения, выносимые на защиту:

1. В кристаллах щелочноземельных фторидов наиболее эффективным механизмом передачи энергии на ионы трехвалентных лантаноидов является резонансный перенос энергии от экситонов. Конкурирующий с этим процесс безызлучательного распада экситонов ухудшает сцинтилляционные свойства, вызывая увеличение длительности свечения.
2. Сверхбыстрая люминесценция с постоянной затухания 150 пикосекунд в кристаллах  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  связана с излучательными переходами между основными зонами  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$ .
3. В кристаллах щелочноземельных галоидов с пространственной группой *R<sub>h</sub>ta* существуют два типа автолокализованных экситонов, представляющих собой F–H пары. Экситон *типа А*, образуемый парой  $\text{F}(\text{I})\text{-(I}_2\text{)}^-$ , обуславливает резонансную передачу энергии на примесные ионы  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$ . Экситоны *типа В*, представленные двумя близкими конфигурациями  $\text{F}(\text{I})\text{-(BrI)}^-$  и  $\text{F}(\text{Br})\text{-(IBr)}^-$ , ответственны за перенос энергии на ионы  $\text{Sm}^{2+}$ .
4. Безызлучательный распад экситонных возбуждений вблизи карбонатного и галоген-анионов в полостях каркасных силикатов приводит к образованию пар дефектов. Электронной ловушкой является F-подобный центр, а дырочной – карбонатный анион-радикал  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ .

Совокупность защищаемых положений определяет принципиальные признаки предложенной физической модели процессов переноса энергии от экситонов на центры свечения и механизмов дефектообразования при межзонном возбуждении, а также сверхбыстрой люминесценции, связанной с основными переходами.

### Личный вклад автора

Диссертация обобщает результаты многолетних (более 18 лет) исследований автора, проведённых в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН. Экспериментальные исследования выполнялись непосредственно автором на оборудовании ИГХ СО РАН и на синхротроне MAX IV (г. Лунд, Швеция). Измерения по просьбе автора на синхротроне DESY были выполнены В. Нагирным, на синхротроне MAX IV измерения проводились совместно с К. Черненко, В. Панкратовым и В. Панкратовой, обработка и интерпретация данных проводилась непосредственно автором.

Образцы для исследований были любезно предоставлены коллегами из ИГХ СО РАН, ряд образцов был выращен по просьбе автора под его методическим руководством. Минералы, использованные в работе, были любезно предоставлены автору коллегами из Института геохимии им. А.П. Виноградова, Геологического факультета МГУ и Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН. Теоретические модели разрабатывались совместно с коллегами из ИГХ СО РАН.

Научные результаты, основные положения, вынесенные на защиту, и общие выводы диссертации сформулированы лично автором.

### **Апробация работы**

Результаты, полученные в работе, использовались при создании учебного пособия «Введение в физику сцинтилляторов» в двух частях [8, 9], которое используется широким кругом читателей в России и за рубежом, в том числе для преподавания различных связанных со сцинтилляторами дисциплин.

Основные результаты работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: *International Conference on Scintillating Materials and their Applications (SCINT)* в 2007 г. в г. Уинстон-Салем (США), 2009 г. в г. Чеджу (Южная Корея), в 2011 г. в г. Гиссен (Германия), в 2017 г. в г. Шамони (Франция), в 2019 г. в г. Сендаи (Япония); на конференциях *International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (Lumdetr)* в 2012 в г. Галле (Германия), в 2015 в г. Тарту (Эстония) и в 2018 г. в г. Прага (Чехия), *Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010)* г. Печ, *The Phosphor Safari and The Sixth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (PS-IWASOM'17)* в 2017 г. в г. Гданск, *International Conference on Luminescence (ICL)* в 2014 г. в г. Вроцлав, *8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8)* в г. Вроцлав в 2019 г., *Международный Феофиловский Симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов* в 2007 г. в г. Иркутск, 2013 г. в г. Казань, в 2010 г. в г. Санкт-Петербург, в 2018 г. в г. Екатеринбург, в 2022 г. в г. Москва, *Национальная кристаллохимическая конференция* 2021 г. в г. Терскол, *Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов* в г. Санкт-Петербург в 2024 г., *Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике* в 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018, 2019, 2023 и 2025 г., *семинар НИИЯФ МГУ «Астрофизика космических лучей и физика космоса»* в 2023 г. в г. Москва, *Третий Байкальский материаловедческий форум* в 2018 г. в г. Улан-Удэ, а также на семинарах лаборатории физики монокристаллов ИГХ СО РАН.

Результаты, представленные в работе, были опубликованы в 34 рецензируемых публикациях, входящих в наукометрические базы данных Web of Science, Scopus и Белый список. Было получено одно авторское свидетельство на программу ЭВМ № 2025613555 от 28 мая 2025 года.

Полный перечень публикаций указан в разделе «Заключение» диссертационной работы и представлен в списке литературы.

Степень достоверности полученных результатов диссертационного исследования подтверждена совокупностью применяемых в работе апробированных физических методов, выбором адекватных теоретических моделей, систематическим характером экспериментальных исследований с применением современного научного оборудования и поверенных средств измерений, воспроизводимостью полученных результатов и анализом погрешностей измерений.

Основные результаты диссертационной работы были получены и прошли экспертную оценку в рамках реализации проектов: № 0350-2014-0001 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (исполнитель), № 0350-2016-0024 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (исполнитель), № 0284-2021-0004 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (исполнитель), Грант РНФ № 17-72-10084 (руководитель), Грант РНФ № 18-72-10085 (ответственный исполнитель).

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, перечня иллюстраций и таблиц, а также списка литературы. Диссертация содержит 318 страниц, иллюстрируется 141 рисунком, включает 15 таблиц с нумерацией в пределах соответствующих глав и 509 библиографических ссылок со сквозной нумерацией.

## **Краткое содержание диссертации**

Введение содержит исторический обзор открытия сцинтилляторов и методологии исследования процессов, которые в них протекают. Также во введении приводится общая характеристика работы, обоснование постановки задачи и краткая аннотация диссертации.

Первая глава посвящена исследованию процессов переноса энергии в кристаллах щелочноземельных фторидов –  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , активированных ионами лантаноидов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ . Несмотря на то, что такие фториды исследуются уже более шестидесяти лет, систематического исследования их сцинтил-

ляционных свойств до настоящей работы не проводилось. В настоящей работе систематически изучаются основные сцинтилляционные свойства кристаллов, активированных трехвалентными ионами церия и празеодима в различных концентрациях, такие как абсолютный световой выход и выход рентгенолюминесценции, кривые затухания люминесценции при рентгеновском и межзонном возбуждении, температурная зависимость светового выхода. Было обнаружено, что эти материалы интересны как перспективные сцинтилляторы для применения в геофизике при гамма-каротаже. Наибольший световой выход среди всех исследованных кристаллов наблюдался у беспримесного фторида церия. Среди активированных кристаллов наибольший световой выход был обнаружен в кристаллах фторида церия, активированных 0.3 мол.%  $\text{Ce}^{3+}$ .

Активация щелочноземельных фторидов редкоземельными ионами приводит к уменьшению экситонной люминесценции и появлению характерных полос 5d-4f переходов. Для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  они лежат в области 310–325 нм, а для  $\text{Pr}^{3+}$  – в области 220–260 нм. Концентрации ионов активатора выше 1 мол.% вызывают тушение люминесценции.

При анализе временных характеристик выявлено несколько компонент затухания люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  при возбуждении рентгеновским излучением: «быстрая» (около 130 нс) связана с резонансным переносом энергии от автолокализованных экситонов, а «медленные» (десятки-сотни микросекунд) обусловлены участием электронных и дырочных ловушек.

Расчёты радиусов диполь-дипольного взаимодействия показали, что эффективность переноса энергии от экситонов к ионам  $\text{Ce}^{3+}$  максимальна при критическом расстоянии порядка 13–15 Å, что соответствует концентрации около 0.3 мол.% активатора. Это подтверждает, что основной механизм передачи возбуждения – экситонный, реализующийся через диполь-дипольное взаимодействие. Вклад реабсорбции незначителен, так как световой выход практически не зависит от толщины образца.

Помимо быстрого резонансного механизма переноса энергии от автолокализованных экситонов, существует еще механизм, ответственный за появление медленных компонент в кривой затухания свечения, далее он будет называться «задержанным». «Задержанный» перенос энергии связан с безызлучательным распадом экситона вблизи иона  $\text{Ce}^{3+}$ . В результате безызлучательного распада образуется пара дефектов: электрон локализуется на ионе лантаноида  $\text{Ce}^{2+}$ , а дырка на близлежащих фторах.

Было проведено детальное исследование ионов двухвалентного церия в кристаллах фторида стронция и кальция. Кристаллическое поле расщепляет

$4f^15d^1$  состояние так, что по энергии оно становится ниже, чем  $4f^2$ , поэтому в спектре поглощения наблюдаются не  $4f-5d$  переходы, а  $4f^15d^1-4f^2$ . При температурах выше 77 К эти линии начинают существенно уширяться. В работе было установлено, что уширение происходит в результате двухфононного Рамановского механизма. Впервые были обнаружены ионы  $Ce^{2+}$  в кристаллах фторида стронция и измерен спектр их поглощения.

Для подавления «задержанного» механизма передачи энергии в кристаллах, активированных ионами церия, была предложена концепция инженерии ширины запрещенной зоны, путем соактивации кристаллов ионами индия ( $In^{3+}$ ). Ширина запрещенной зоны кристаллов фторида стронция при таком легировании уменьшалась на 2 эВ, что приводило к подавлению образования  $Ce^{2+}$ , так как после соактивации положение основного и возбужденного состояний ионов  $Ce^{2+}$  оказывается близко или даже лежит в зоне проводимости. Таким образом, происходит уменьшение количества электронных ловушек и уменьшается вклад медленных компонент в затухание свечения. Увеличение абсолютного светового выхода и подавление пиков при комнатной температуре в кривых термостимулированного высвечивания показали относительную успешность такого подхода.

В кристаллах, активированных ионами  $Pr^{3+}$ , наблюдается аналогичный процесс переноса, однако его кинетика и температурная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции отличаются. Спектры с временным разрешением показали наличие быстрой компоненты (4–8 нс), нормальной (20–30 нс) и медленной (до 300 нс). Было установлено, что экситонный механизм передачи энергии в таких кристаллах малоэффективен из-за несоответствия между энергией off-центровых автолокализованных экситонов и уровнями  $4f-5d$  переходов в ионах  $Pr^{3+}$ . Тем не менее передача энергии возможна от on-центровых экситонов при больших концентрациях активатора (более 1 мол.%). Однако при данных концентрациях происходит концентрационное тушение  $5d-4f$  люминесценции ионов  $Pr^{3+}$  в щелочноземельных фторидах. Медленные компоненты в затухании люминесценции ионов  $Pr^{3+}$  также вызваны безызлучательным распадом автолокализованного экситона вблизи иона активатора. В результате такого распада образуется электронная ловушка –  $Pr^{2+}$  и дырочный  $V_k$ -подобный центр. В данной работе было впервые экспериментально показано, что центры  $Pr^{2+}$  существуют в кристаллах щелочноземельных фторидов, а также были получены их спектры поглощения. Модель «задержанного» переноса энергии была подтверждена экспериментально с помощью изучения кривых термостимулированной люминесценции и температурных зависимостей рентгенолюминесценции.

Таким образом, в работе впервые комплексно описаны механизмы переноса возбуждения и взаимодействия экситонов с редкоземельными ионами в щелочноземельных фторидах. В целом, кристаллы  $\text{SrF}_2$  оказались наиболее эффективными сцинтилляторами среди исследованных фторидов, сочетая высокий световой выход и температурную стабильность светового выхода. Полученные результаты дают представление о фундаментальных механизмах миграции возбуждений и могут быть использованы при создании новых сцинтилляторов, например, для рентгеновских детекторов.

Вторая глава посвящена изучению нового типа сверхбыстрой люминесценции, которая появляется после активации кристаллов фторида бария ионами лантана. Исследование направлено на выяснение природы этой быстрой компоненты и механизмов её возникновения.

Кросс-люминесценция – излучательная рекомбинация между электронами валентной и дырками основной зоны, образованной катионами. Впервые такая люминесценция была открыта в кристаллах фторида бария в 1980-х годах. Затухание кросс-люминесценции составляет порядка 600 пс, что делает материалы, где она наблюдается, перспективными быстрыми сцинтилляторами [10]. В главе приводится обзор материалов, в которых была обнаружена кросс-люминесценция.

Однако применение сцинтилляторов с кросс-люминесценцией ограничивается тем, что, помимо быстрой кросс-люминесценции, во многих материалах наблюдается медленное экситонное свечение, которое перекрывается с кросс-люминесценцией. Чтобы подавить медленную компоненту, применялись различные способы – режекционные фильтры, метаматериалы и т.п.

Во фториде бария самым эффективным способом оказалась соактивация кристаллов ионами лантана или кадмия. В результате такой активации происходит эффективное тушение экситонной люминесценции. Вместе с тем проведенные в работе исследования показали, что с ростом концентрации активатора в интегральной кривой затухания кросс-люминесценции появляется и увеличивается вклад сверхбыстрой компоненты, постоянная затухания которой лежит в области 90–200 пс (рис. 1).

Для выяснения природы сверхбыстрой компоненты регистрировались спектры свечения и возбуждения с временным разрешением. Измерения проводились при возбуждении синхротронным излучением на линии FinEstBEAMs синхротрона MAX IV, в г. Лунд, Швеция. Для обработки спектров была создана программная библиотека и веб-приложение для работы со спектральными данными – ArDI, а также получено авторское свидетельство на программу ЭВМ на

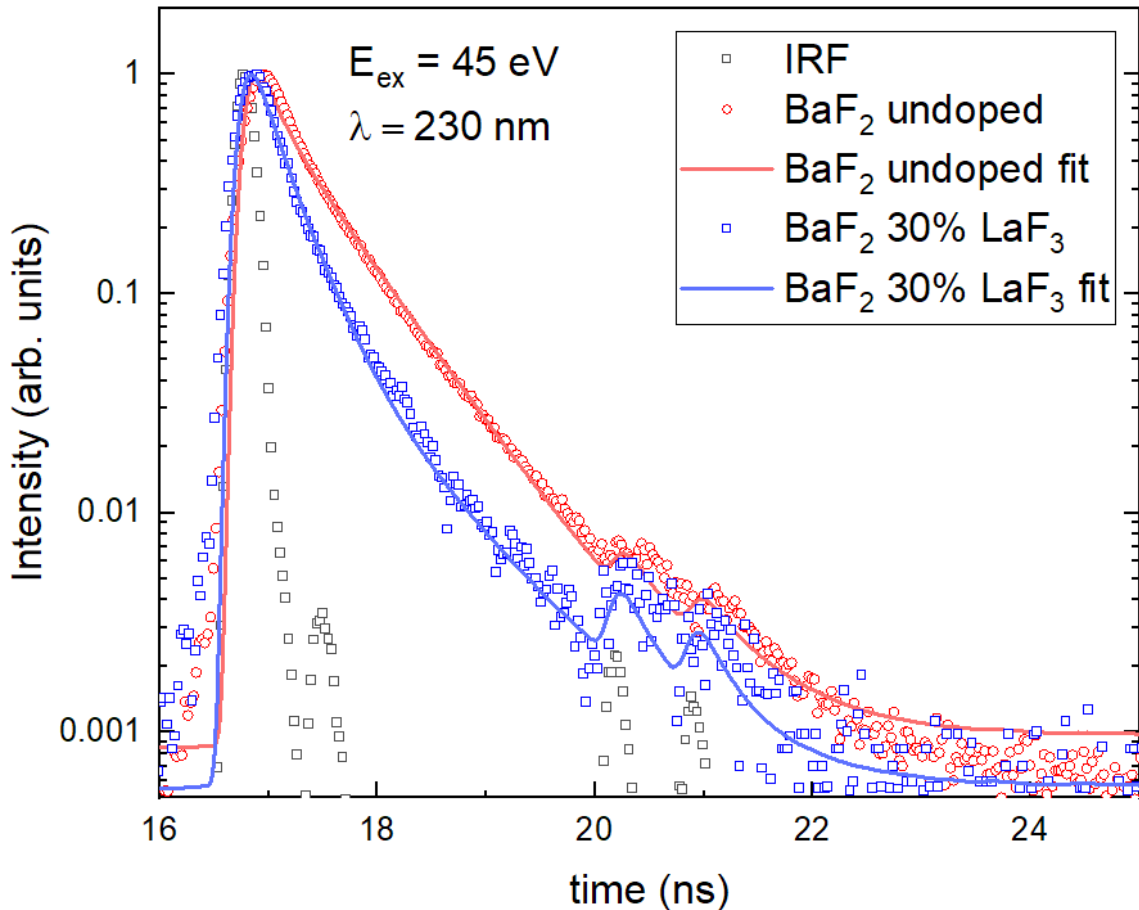


Рисунок 1 – Кривые затухания кросс-люминесценции ( $\lambda=230$  нм) при возбуждении 45 эВ, измеренные в номинально беспримесном и активированном 30 мол.%  $\text{LaF}_3$  кристаллах  $\text{BaF}_2$  [11].

нее. При возбуждении в области энергий 50 эВ и выше в затухании люминесценции отчётливо видны две компоненты: обычная (650 пс) и сверхбыстрая (150 пс). С ростом концентрации лантана доля сверхбыстрой компоненты увеличивается.

Анализ спектров показал, что сверхбыстрая люминесценция смещена в область меньших энергий (4.7–5.0 эВ) по сравнению с обычной (5.5 эВ) (рис. 2а). Её порог возбуждения оказался примерно на 6 эВ выше, что указывает на иной, по сравнению с кросс-люминесценцией, механизм ее появления (рис. 2б). Квантово-химические расчёты подтвердили образование в кристалле отдельной «подзоны» лантана, расположенной ниже основной зоны бария. При этом энергетическая щель между основной зоной, образованной катионами  $\text{La}^{3+}$ , и основной зоной, образованной  $\text{Ba}^{2+}$ , меньше, чем щель между основной зоной, образованной  $\text{Ba}^{2+}$ , и валентной зоной, что делает возможным излучательную

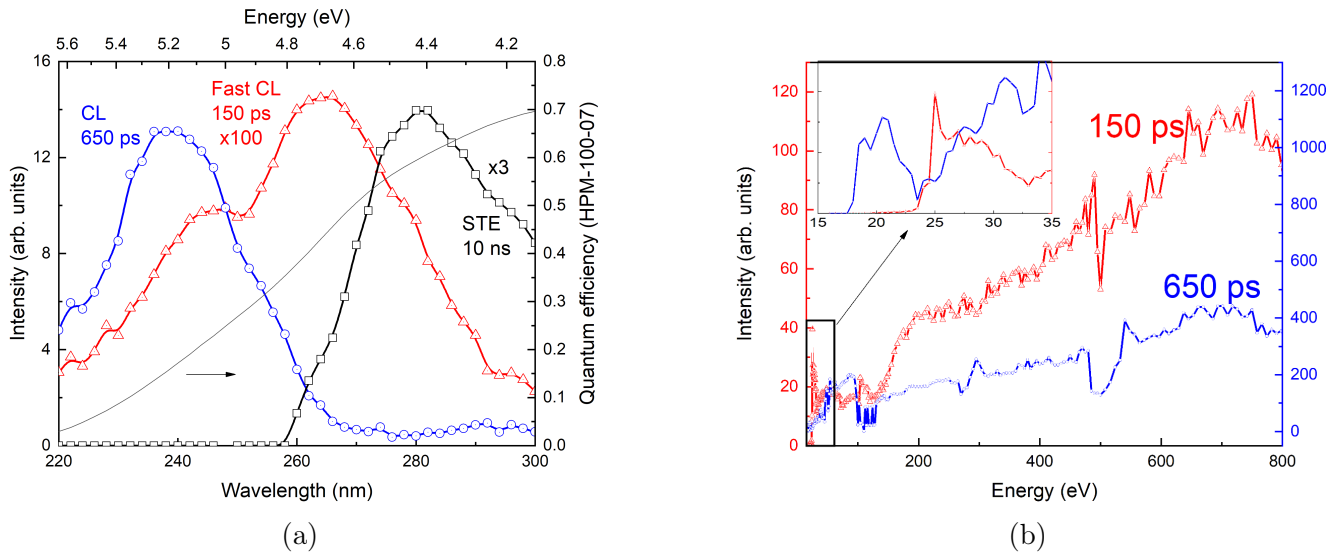


Рисунок 2 – Спектры кросс-люминесценции с временным разрешением, измеренные при комнатной температуре в кристалле  $\text{BaF}_2$ -30 мол.%  $\text{LaF}_3$  при возбуждении синхротронным излучением с энергией 45 эВ, а также кривая чувствительности фотоприемника (а) и спектры возбуждения 650 пс компоненты в кристаллах  $\text{BaF}_2$ -30 мол.%  $\text{LaF}_3$ , регистрируемой на длине волны 230 нм, и 150 пс компоненты, регистрируемой на длине волны 260 нм (б).

рекомбинацию электронов и дырок между остовными зонами бария и лантана.

Таким образом, в  $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$  возможны два типа рекомбинаций: между остовой зоной бария и валентной зоной (обычная кросс-люминесценция) и между остовными зонами бария и лантана (остовно-остовная люминесценция). Вторая и обуславливает появление сверхбыстрой компоненты в спектрах свечения (рис. 3). Поскольку ширина остовой зоны лантана меньше, чем у бария, релаксация дырок происходит быстрее, что и может объяснять меньшую постоянную времени затухания.

Таким образом, был обнаружен новый механизм люминесценции, связанный с излучательными рекомбинациями между глубокими остовными уровнями.

Проведённые измерения времен совпадений (СТР) показали, что кристаллы, представляющие собой твердые растворы  $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$ , обладают выдающимися временными характеристиками. Без дополнительной обработки они дают СТР около 60-80 пс, а после полировки и улучшения светосбора – всего 24 пс. Это значительно лучше, чем у современных сцинтилляторов на основе  $\text{LYSO-Ce}$ , которые применяются в медицинских времяпролётных томографах.

Такое быстродействие делает кристаллы  $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$  перспективными сцинтилляторами для времяпролётной позитронно-эмиссионной и компьютерной

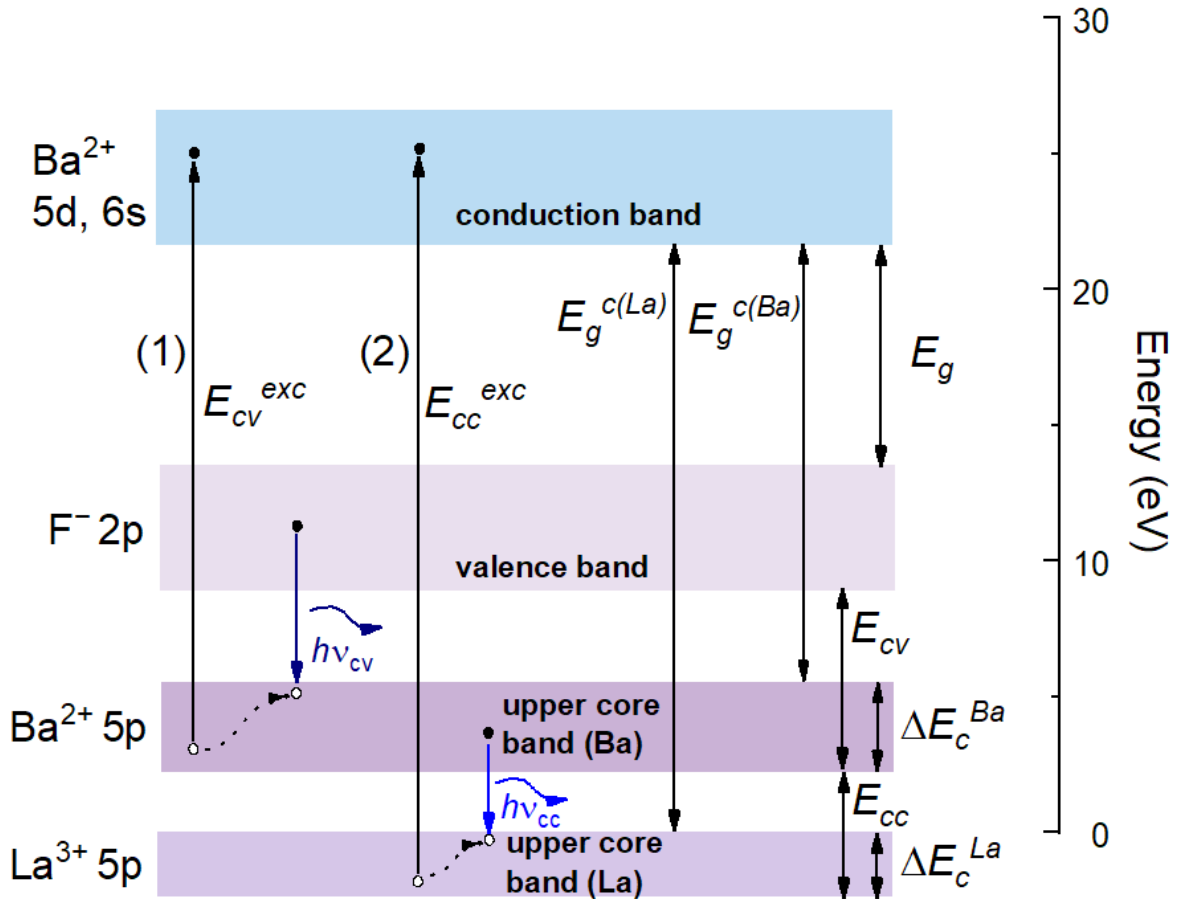


Рисунок 3 – Модель, объясняющая появление 150 пс компоненты в затухании кросс-люминесценции в кристаллах  $\text{BaF}_2\text{--LaF}_3$

томографии (TOF-PET и TOF-CT). В этих технологиях точность измерения времени напрямую определяет пространственное разрешение и дозовую нагрузку пациента. Кристаллы с CTR ниже 30 пс могут повысить чувствительность томографов в несколько раз и снизить дозовую нагрузку на пациентов.

В третьей главе исследуются кристаллы щелочноземельных галоидов со смешанным анионным составом. В этих кристаллах, активированных ионами европия, наблюдаются одни из самых высоких световых выходов, однако процессы дефектообразования и экситоны в таких матрицах до сих пор детально не исследованы.

Нами изучался процесс радиационного дефектообразования в кристаллах  $\text{BaBrI}$ . Исследовались радиационные дефекты, возникающие при облучении. Установлено, что в кристаллах  $\text{BaBrI}$  образуются два типа F-центров, связанных с вакансиями брома или йода, которые захватили электрон –  $\text{F}(\text{Br})$  и  $\text{F}(\text{I})$ ,

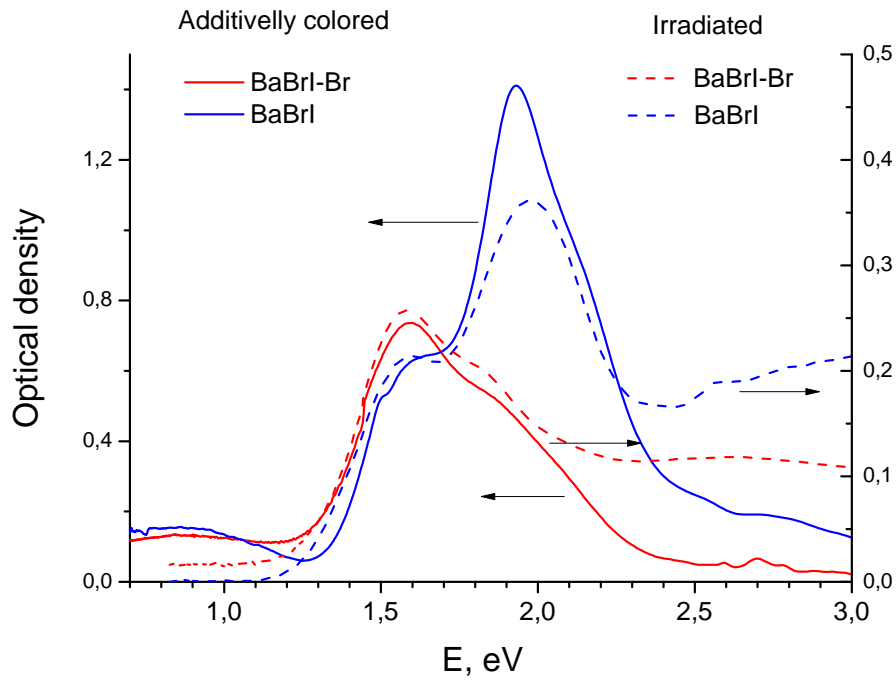


Рисунок 4 – Спектры поглощения аддитивно окрашенных (сплошные линии) и облученных УФ-излучением (птриховые линии) кристаллов BaBrI стехиометрического состава (синий) и состава BaBrI-Br с избытком брома (красный).

которые отвечают за появление полос поглощения в области 1.95 и 1.55 эВ (рис. 4).

Наряду с F-центрами в кристаллах образуются дырочные центры: H-центры и  $V_k$ , возникающие при термической и радиационной обработке. Наиболее устойчивыми оказались центры  $I_2^-$ ,  $IVr^-$  и  $BrI^-$ , способные превращаться друг в друга при нагревании. H-центр представляет собой анион молекулярного типа, например  $I_2^-$ , где один из галогенов находится в междуузельной позиции. В случае таких центров смешанного анионного состава, например  $IVr^-$ , первым указывается галоген, находящийся в узле, а вторым в междуузлии. Переходы в таких центрах соответствуют полосам поглощения в диапазоне 2.4–3.9 эВ. С ростом температуры наблюдается постепенное преобразование H-центров в более сложные конфигурации, сопровождающееся изменением спектров поглощения. Эти процессы объясняют температурные зависимости интенсивности люминесценции и появление пиков термостимулированной люминесценции.

Эксперименты показали антикорреляцию между образованием F-центров и интенсивностью экситонной люминесценции: при охлаждении образование дефектов уменьшается, а свечение усиливается. Такой эффект указывает на

экситонный механизм дефектообразования, при котором автолокализованный экситон распадается на пару F-центр и H-центр.

В работе было обнаружено два типа экситонов, которые были условно обозначены как *тип А* и *тип В*. Экситоны первого типа – *тип А*, представляют собой близкорасположенную  $F(I)-I_2^-$  пару. Люминесценция таких экситонов проявляется при низких температурах, ее максимум находится в области 3.9–4.1 эВ в зависимости от кристалла. Постоянная затухания, измеренная при температуре 77 К, составляет 1 мкс.

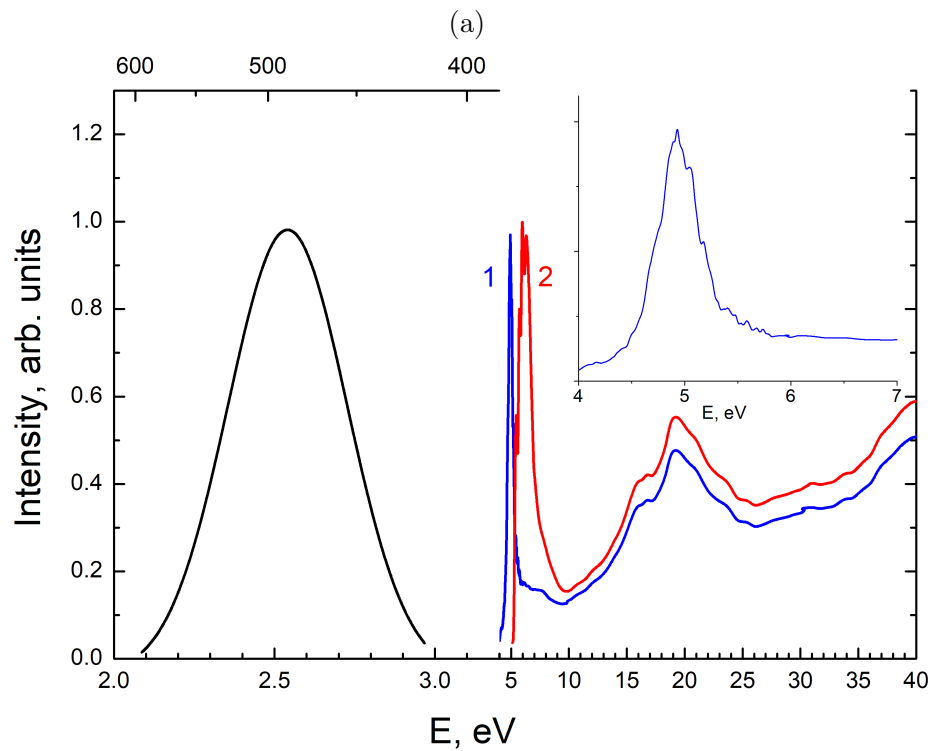
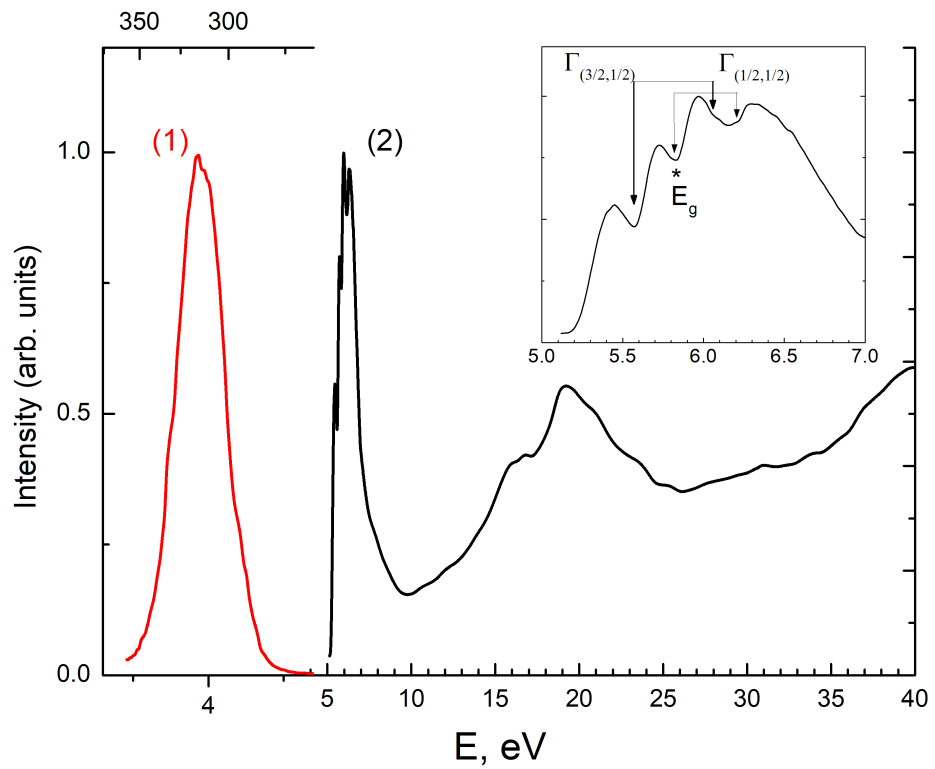
Экситоны второго типа, называемые *типом В*, представляют собой две близкие по энергии конфигурации максимально тесных пар  $F(I)-BrI^-$  и  $F(Br)-IBr^-$ , экспериментально определенный барьер между этими конфигурациями составляет 0.12 эВ, что близко к расчетному значению 0.1 эВ. Люминесценция, связанная с экситонами *типа В*, имеет максимум в области 2.5 эВ и наблюдается при комнатной температуре. Постоянная затухания свечения составляет 5 мкс.

В результате исследований была установлена связь между экситонной люминесценцией и радиационными дефектами. Показано, что спектры излучения определяются типом F–H пар, а энергетические барьеры миграции дырок влияют на стабильность и интенсивность свечения. Проведённые квантово-химические расчёты подтвердили экспериментальные данные о конфигурации центров и энергиях переходов.

Четвертая глава посвящена исследованию спектроскопических свойств кристаллов  $BaBrI$ , активированных ионами редкоземельных элементов  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ , а также изучению механизмов переноса энергии от матрицы к центрам люминесценции. Работа направлена на понимание взаимосвязи между структурой, составом и оптическими характеристиками кристаллов, представляющих интерес как сцинтилляционные материалы.

В первом разделе рассмотрены результаты по кристаллам  $BaBrI$ , активированным ионами  $Ce^{3+}$ . Ионы церия требуют зарядовой компенсации, в результате чего формируются центры двух типов. Спектры люминесценции показывают наличие дублетных полос в области 364 и 392 нм, а также широкой полосы при 500 нм. Наблюдаемые полосы в спектре свечения соответствуют двум типам центров (рис. 6). Центры первого типа связаны с компенсацией избыточного заряда междоузельными анионами галогенов, тогда как центры второго типа обусловлены ионами церия, заряд которых компенсируется анионами кислорода, занимающими позицию йода или брома.

Полосы люминесценции в области 364 и 392 нм соответствуют 5d-4f переходам в ионах  $Ce^{3+}$ , тогда как широкая полоса люминесценции в области



(b)

Рисунок 5 – Спектры люминесценции (1) и возбуждения (2) автолокализованных экситонов в кристалле BaBrI при 10 К (синхротронное возбуждение): (a) автолокализованные экситоны типа А, представляющие собой пары  $F(I)-I_2^-$ ; (b) автолокализованные экситоны типа В, представляющие собой  $F(I)-BrI^-$  или  $F(Br)-IBr^-$ .

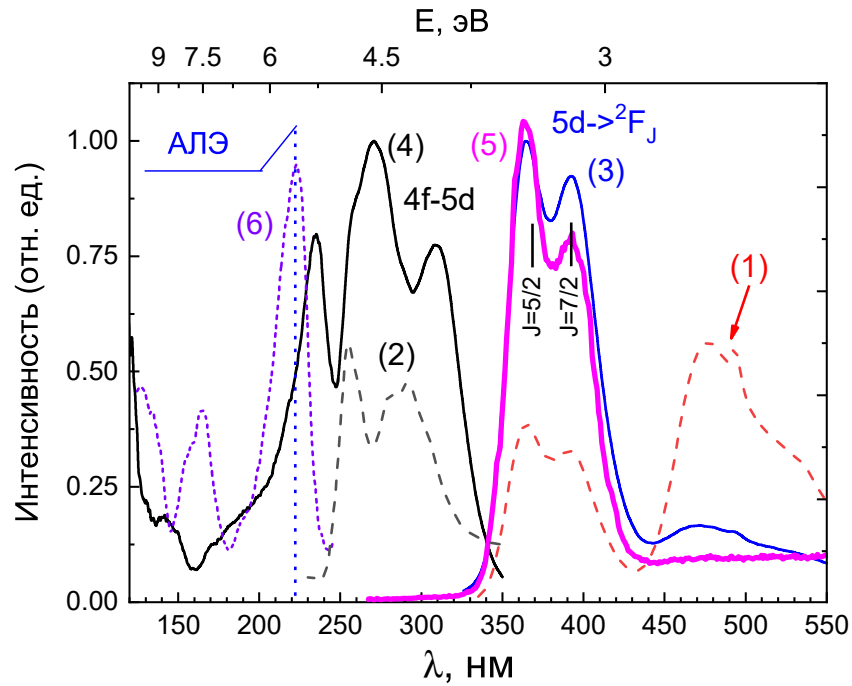


Рисунок 6 – Спектры фотолюминесценции (1) и возбуждения (2) кристаллов BaBrI, активированных  $5 \cdot 10^{-4}$  мол. % в сравнении со спектрами фотолюминесценции (3) и возбуждения (4) кристаллов, активированных  $10^{-3}$  мол. % CeBr<sub>3</sub>. Возбуждение фотолюминесценции проводилось в низкоэнергетической полосе в области 300 нм. Кривая (2) была измерена на длине волны свечения 500 нм. Для сравнения на кривой (6) приведен спектр возбуждения экситонов *типа А*, измеренные при 77 К.

500 нм связана с переходами со смешанных 5d- состояний церия и 2p-состояний кислорода на основное состояние 4f церия. Кривые затухания включают быструю компоненту около 28 нс и медленную около 230 нс. При рентгеновском возбуждении наблюдается свечение только первого типа центров, оцененный по интегральной интенсивности рентгенолюминесценции световой выход достигает примерно 15 тысяч фотонов на МэВ. В работе было установлено, что имеет место резонансная передача энергии от экситонов *типа А* на цериевые центры. Вместе с тем имеет место и безызлучательный распад экситона с образованием  $\text{Ce}^{2+}$  и дырочного  $V_k$ -подобного центра, так же, как это происходит в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных ионами церия. В итоге кристаллы BaBrI–Ce могут быть перспективными быстрыми сцинтилляторами.

Во втором разделе подробно описана люминесценция кристаллов, активированных ионами  $\text{Eu}^{2+}$ . Она соответствует 5d-4f переходам и проявляется в области 410–415 нм. Впервые были получены спектры поглощения, связанные с переходами 4f-5d в ионах  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллах BaBrI, BaClI и SrBrI. Также проводилось исследование температурного тушения люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$ , что

позволило определить положение  $5d$  возбужденного состояния иона  $\text{Eu}^{2+}$  относительно дна зоны проводимости в кристаллах  $\text{BaBrI}$  и  $\text{SrBrI}$ .

На основании перекрытия спектров поглощения, связанных с  $4f$ - $5d$  переходами в ионах  $\text{Eu}^{2+}$  и спектров свечения экситонов *типа А*, показано что имеет место резонансная передача энергии от автолокализованных экситонов *типа А* на  $\text{Eu}^{2+}$  центры. Интенсивность рентгенолюминесценции не зависит от толщины образца, что свидетельствует о незначительном вкладе реабсорбции в этот процесс. Наличие в спектре возбуждения  $\text{Eu}^{2+}$  пиков, соответствующих экситонным состояниям в спектре возбуждения (рис. 7), также подтверждает резонансный экситонный механизм передачи энергии.

Третий раздел посвящен люминесценции ионов  $\text{Sm}^{2+}$  в кристаллах  $\text{BaBrI}$ . Эти кристаллы интересны для изучения смешения возбужденных состояний  $4f^6$  и  $4f^5 5d^1$ , а также перспективны для создания сцинтилляторов, излучающих в красной области спектра. В  $\text{BaBrI-Sm}^{2+}$  наблюдается интенсивная широкая полоса люминесценции в красной области, связанная с переходами  $5d$ - $4f$ , и перекрывающиеся с ней узкие полосы, связанные с  $4f$ - $4f$  переходами. При комнатной температуре в спектре доминирует широкая полоса при 690 нм ( $5d$ - $5f$  переходы) и узкие линии в области 687–950 нм – соответствующие переходам  $^5D_0$ - $^7F_J$ . При охлаждении широкая полоса исчезает, и интенсивность линий возрастает, что указывает на термическое перераспределение заселенностей уровней (рис. 8). В области температур ниже 70 К появляется дополнительная  $4f$ - $4f$  люминесценция с терма  $^5D_1$ . Кривые затухания показывают две компоненты: быструю (18 нс), связанную с  $5d$ - $4f$  переходами, и медленную (1–4 мс), обусловленную  $4f$ - $4f$  излучением. Анализ температурных зависимостей позволяет описать поведение возбужденных уровней в рамках модели Толстого–Феофилова, учитывающей отклонения от больцмановского равновесия.

Конфигурационная диаграмма возбужденных состояний показывает близкое расположение уровней  $4f^5 5d^1$  и  $4f^6 [^5D_1]$ , что объясняет наблюдаемые особенности люминесценции. При рентгеновском возбуждении сохраняется двухкомпонентная структура затухания, а световой выход достигает 90% от  $\text{CsI-Tl}$ . Спектры возбуждения показывают, что передача энергии на ионы  $\text{Sm}^{2+}$  осуществляется преимущественно от экситонов *типа В*, представляющих пары  $F$ - $H$  центров ( $F(I)$ - $(BrI)^-$ ) (рис. 9). Радиус Форстера для таких экситонов составляет около 71 Å, что обеспечивает эффективный резонансный перенос даже при низких концентрациях активатора. Таким образом,  $\text{BaBrI-Sm}^{2+}$  демонстрирует высокую эффективность возбуждения и значительный потенциал в качестве красного сцинтиллятора и люминесцентного термометра.

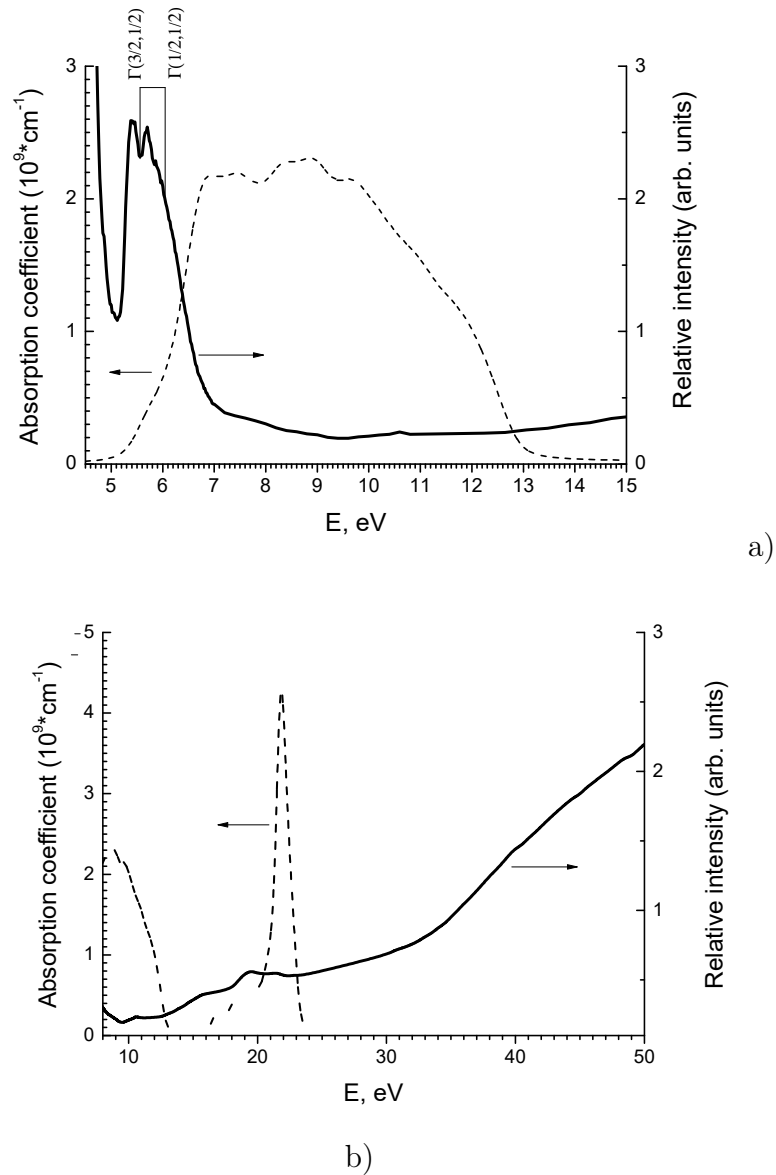


Рисунок 7 – Спектры возбуждения люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , измеренные на длине волны 415 нм (2.99 эВ) при температуре 10 К. Рассчитанный спектр поглощения показан штриховой линией. Для удобства спектры разделены на два диапазона: (а) 4.5–15.0 эВ - область внутри-центрового и экситонного возбуждения и (б) 8–50.0 эВ область размножения электронных возбуждений [12]

Следующий раздел посвящен люминесценции ионов  $\text{Yb}^{2+}$  в кристаллах  $\text{BaBrI}$ . Эти ионы имеют полностью заполненную  $4f$  оболочку, и их свечение обусловлено переходами между состояниями  $4f^{13}5d^1$  и  $4f^{14}$ . В спектрах люминесценции наблюдается две полосы, соответствующие спин-разрешенным и спин-запрещенным переходам. При комнатной температуре люминесценция проявляется в области 417–460 нм, при этом ее максимум зависит от длины волны возбуждения. Световой выход для кристаллов со следовыми концентра-

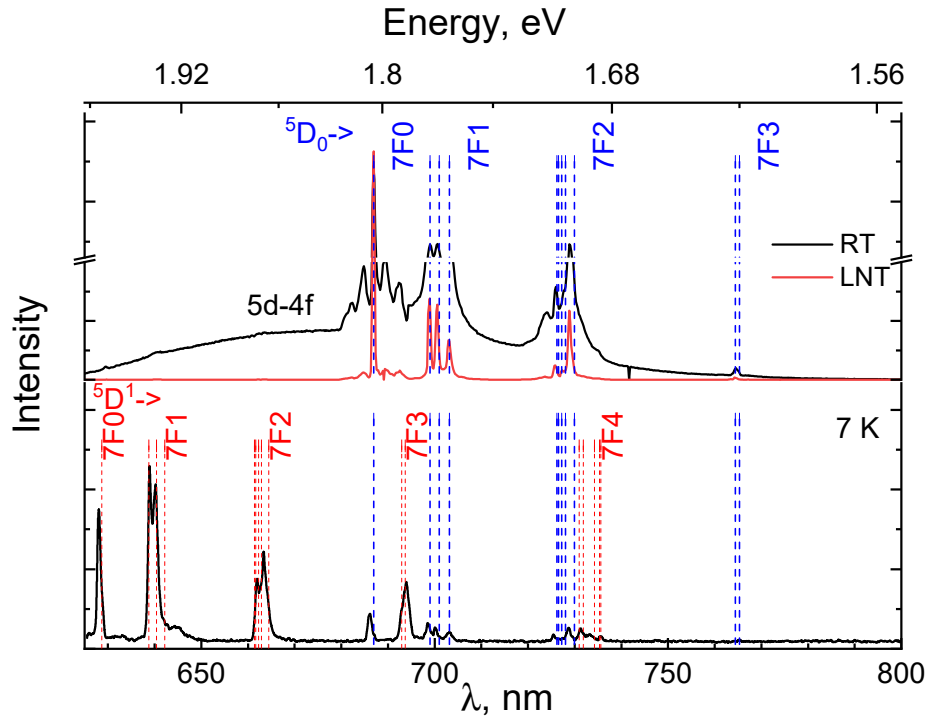


Рисунок 8 – Спектры люминесценции ионов  $\text{Sm}^{2+}$  в кристаллах  $\text{BaBrI}$ , измеренные при температурах 298, 77 и 7 К при возбуждении лазером 450 нм.

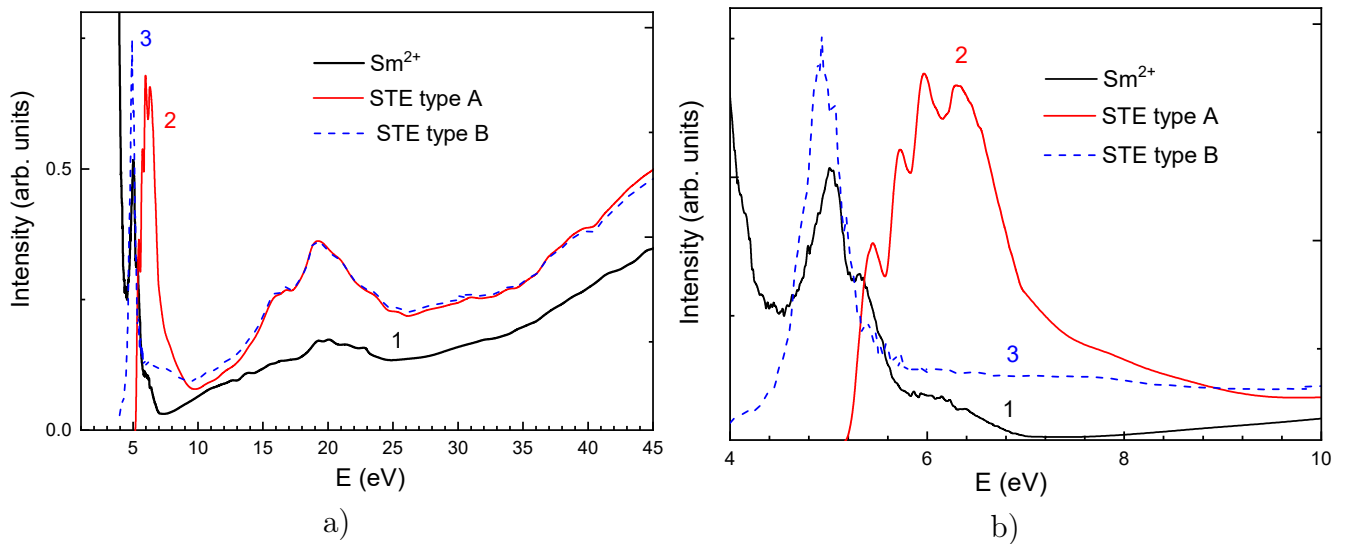


Рисунок 9 – Спектры возбуждения люминесценции ионов  $\text{Sm}^{2+}$ , измеренные на длине волны 650 нм при комнатной температуре (кривая 1), в сравнении со спектрами возбуждения экситонов типа А (кривая 2) и типа В (кривая 3). Для удобства спектры разделены на два диапазона: (а) 4–45 эВ и (б) 4–10 эВ - область экситонного возбуждения

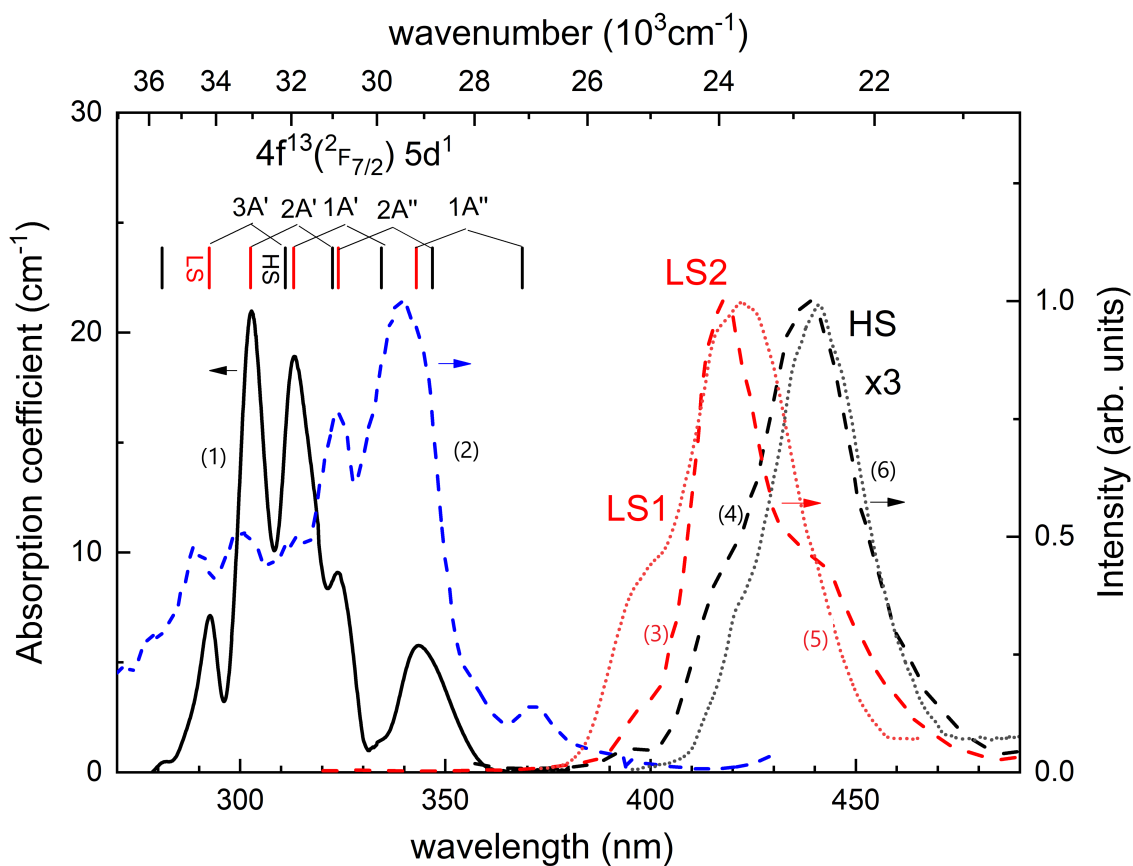


Рисунок 10 – Спектры поглощения (черная сплошная кривая 1), возбуждения на длине волны 430 нм (сплошная синяя кривая 2), люминесценции при возбуждении в полосах низкоспиновой (LS) 295 и 340 нм (штриховая красная кривая 3), люминесценции при возбуждении в полосах высокоспиновой (HS) люминесценции ( $\lambda_{exc}=375$  нм, штриховая черная кривая 4). Пунктирными кривыми 5 и 6 показаны спектры люминесценции с временным разрешением, измеренные при импульсном возбуждении  $\lambda_{exc}=337$  нм, красная кривая 5 показывает спектр, измеренный в интервале до 5 мкс, синяя кривая 6 – в интервале от 0.5 до 1 мс. Все спектры были измерены при температуре 7 К.

циями  $\text{Yb}^{2+}$  составляет около 20000 фотонов на МэВ, увеличиваясь до 70000 при росте концентрации. Время затухания спин-разрешенной люминесценции при комнатной температуре составляет около 90 нс, а спин-запрещенной – порядка сотен микросекунд, что свидетельствует о наличии двух каналов излучения. При охлаждении длительность увеличивается, а структура спектра становится более выраженной (рис. 10).

Анализ спектров возбуждения показал, что для низких концентраций  $\text{Yb}^{2+}$  передача энергии осуществляется не через экситонный, а через рекомбинационный механизм, включающий последовательный захват горячего электрона и дырки с последующей излучательной рекомбинацией. При повышении кон-

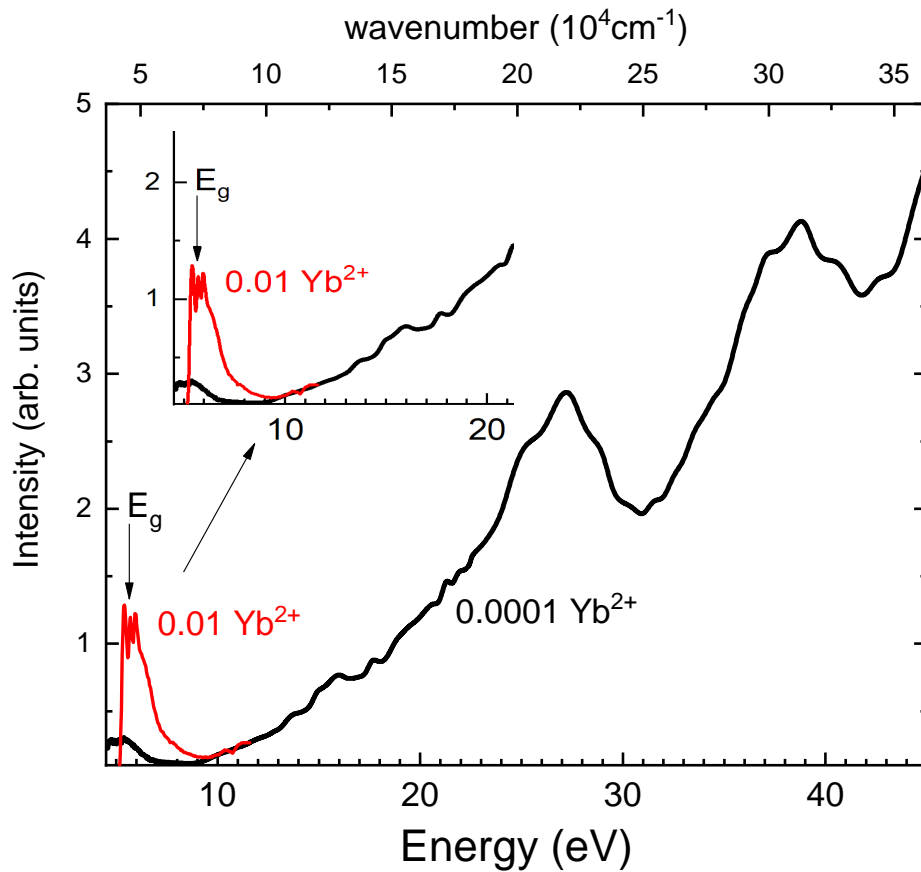
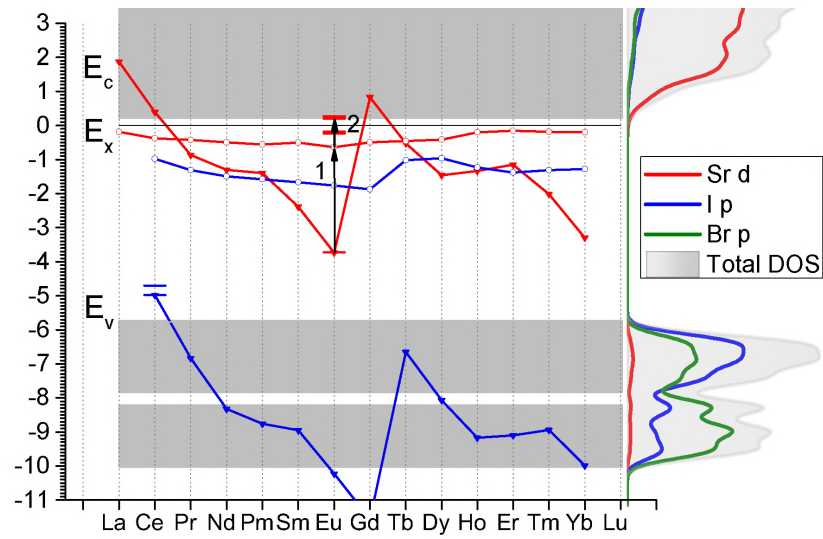


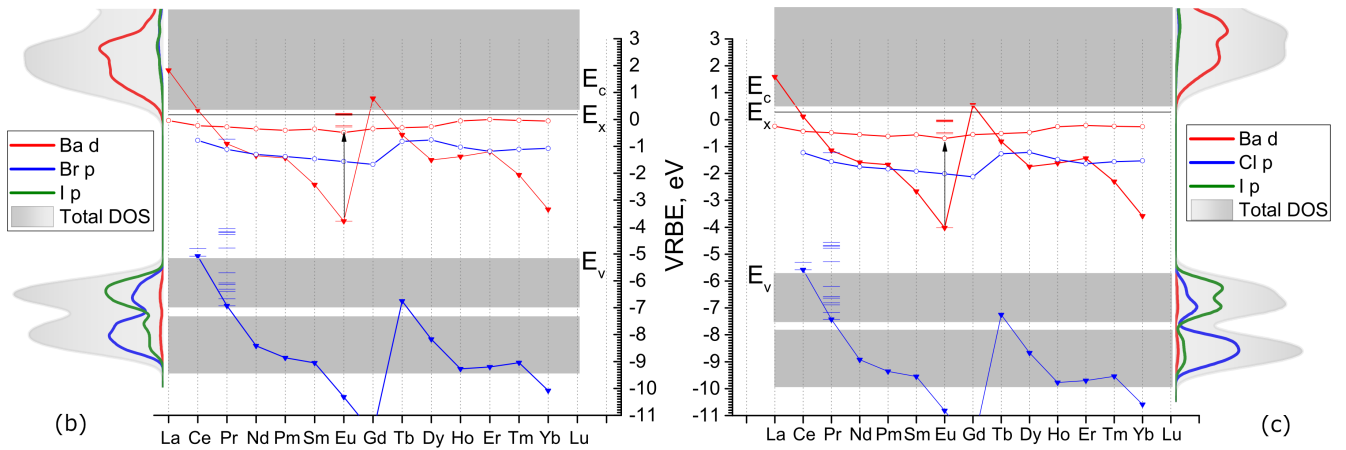
Рисунок 11 – Спектры возбуждения 5d-4f люминесценции ионов  $\text{Yb}^{2+}$  в кристаллах  $\text{BaBrI}$ , активированных следовыми количествами  $\text{Yb}^{2+}$  (не более 0.0001 мол.%) и 0.01 мол.%  $\text{Yb}^{2+}$

центрации активатора начинает преобладать экситонный канал возбуждения путем резонансной передачи возбуждения от экситонов *mina A* (рис. 11). Эффективность рекомбинационного механизма может быть связана с положением 5p-состояний  $\text{Yb}^{2+}$ , близких к порогу образования катионных экситонов. В целом, кристаллы  $\text{BaBrI-Yb}^{2+}$  характеризуются высоким световым выходом, но из-за длительных времен затухания подходят скорее для интегральных детекторов, которые могут применяться в рентгеновских системах неразрушающего контроля (интроскопах), а не в быстродействующих сцинтилляторах.

На основании полученных экспериментальных данных были построены VRBE-диаграммы (Vacuum Referred Binding Energy) для кристаллов  $\text{BaBrI}$ ,  $\text{BaClI}$  и  $\text{SrBrI}$ , позволяющие определить положение 4f- и 5d-уровней лантаноидов относительно зонных краев. Используя модель Доренбоса и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны, энергии 4f-5d переходов и барьеров тушения, удалось определить положение возбужденных уровней и энергетические зазоры между ними и зоной проводимости (рис. 12).



(a)



(b)

(c)

Рисунок 12 – На диаграмме показаны энергии связи электронов для двухвалентных (красный) и трёхвалентных (синий) ионов лантаноидов относительно уровня вакуума в SrBrI (a), BaBrI (b) и BaClI (c). Зигзагообразная красная кривая с треугольниками соединяет энергии основного состояния  $4f^n$  двухвалентных ионов лантаноидов. Красная кривая с кружками соответствует их низшим состояниям  $4f^{n-1}5d^1$ . Синяя зигзагообразная кривая с треугольниками относится к энергиям основного состояния  $4f^n$  трёхвалентных ионов лантаноидов, а синяя кривая с кружками – их состояниям  $4f^{n-1}5d^1$ . Стрелка 1 обозначает энергию перехода  $4f-5d$ , а стрелка 2 показывает зазор между низшим состоянием  $4f^65d^1$  и дном зоны проводимости, оценённый по температурному тушению люминесценции, связанной с  $5d-4f$  переходами в ионах  $\text{Eu}^{2+}$ . По краям диаграммы представлены рассчитанные плотности электронных состояний (DOS).

В заключении главы подчеркивается, что в кристаллах  $\text{BaBrI}$  реализуются два механизма переноса энергии – быстрый резонансный от экситонов *типа А* и более медленный «задержанный», связанный с участием ловушек. Экситоны *типа А* представляют собой пары  $\text{F(I)}-(\text{I}_2)^-$  и эффективно передают энергию ионам  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$ , тогда как экситоны *типа В*, представляющие пары  $\text{F(I)}-(\text{BrI})^-$  и  $\text{F(Br)}-(\text{IBr})^-$ , преимущественно передают энергию на ионы  $\text{Sm}^{2+}$ . Кристаллы  $\text{BaBrI}$ , активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , демонстрируют быстрый отклик и могут использоваться в качестве быстродействующих сцинтилляторов. Кристаллы, активированные ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , обеспечивают высокий световой выход, а кристаллы  $\text{BaBrI}$  с  $\text{Sm}^{2+}$  могут являться перспективными сцинтилляторами, излучающими в красной области спектра. Кристаллы с  $\text{Yb}^{2+}$  обладают высоким интегральным выходом и могут применяться для регистрации рентгеновского излучения. Проведенные исследования позволили построить полную энергетическую картину уровней лантаноидов в смешанных галогенидах и выявить взаимосвязь между типом экситонных состояний, механизмами передачи энергии и параметрами сцинтилляций. Таким образом, глава завершает цикл исследований по установлению закономерностей люминесценции редкоземельных ионов в кристаллах  $\text{BaBrI}$  и закладывает основу для разработки новых эффективных сцинтилляционных материалов с прогнозируемыми оптическими свойствами.

В пятой главе исследуются механизмы дефектообразования в микропористых алюмосиликатных материалах, содержащих анионы галогенов во внекаркасных позициях. Рассматривается, что высокая радиационная стойкость этих соединений обусловлена особенностями алюмосиликатного каркаса. При этом наличие в полостях анионов галогенов, координированных катионами щелочных и щелочноземельных металлов, создаёт условия для возникновения радиационных дефектов. Отмечается, что распад экситоноподобных возбуждений в подобных комплексах приводит к образованию центров окраски. В качестве примеров рассматриваются минералы мейонит ( $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{CO}_3$ ) и канкринит ( $(\text{Na}, \text{Ca}, \square)_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3, \text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), а также близкий по структуре к микропористым материалам минерал фторкарлтонит  $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Канкринит и мейонит являются представителями семейства фельдшпатоидов. В структуре этих минералов имеются полости и каналы, в которых могут размещаться анионы галогенов, карбонатные анионы. Канкринитоподобные материалы перспективны для иммобилизации радиоактивных отходов. Их структурные особенности обеспечивают высокую химическую устойчивость и способность удерживать анионы.

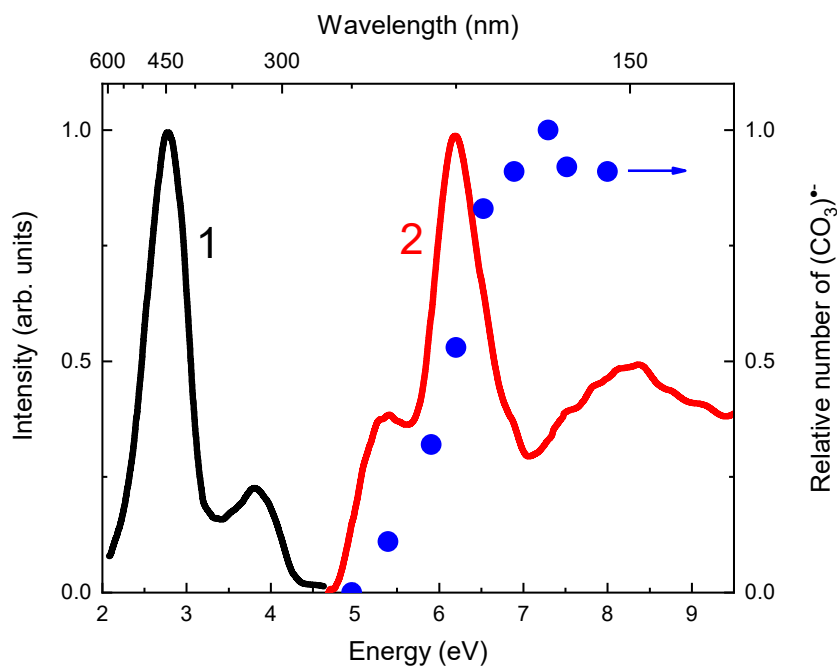


Рисунок 13 – Спектры люминесценции (кривая 1) при возбуждении 6 эВ (кривая 2), измеренные при 80 К. Чёрные точки показывают эффективность создания радикала  $(\text{CO}_3)^{\bullet-}$  при 300 К.

При воздействии ионизирующего излучения в канкрините и скаполите образуются радиационно-наведенные центры окраски. Электронные дефекты аналогичны F-центрам в щелочноземельных галогенидах. Дырочными же ловушками выступают карбонатные анион радикалы  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . Исследование спектров создания центров окраски показывает, что они образуются в результате распада экситоноподобных состояний вблизи ионов галогенов (рис. 13). Образовавшиеся в результате такого распада дырочные центры  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  имеют полосу поглощения в красной области спектра, что приводит к появлению синей окраски у исследуемых образцов.

Впервые в канкрините, меойните и фторкарлтоните была исследована собственная люминесценция. Было обнаружено, что собственная люминесценция связана с излучательным распадом экситоноподобных состояний вблизи анионов галогена, карбонатных анионов и тетраэдров алюминия и кремния в меойните (рис. 14).

Собственная люминесценция впервые была нами зарегистрирована в канкрините. В работе [13] люминесценция в области 2–3 эВ соответствует распаду электронных возбуждений алюмосиликатном каркасе. Полоса люминесценции в кварце при 2.7 эВ связана с автолокализованными экситонами [14]. Полосы лю-

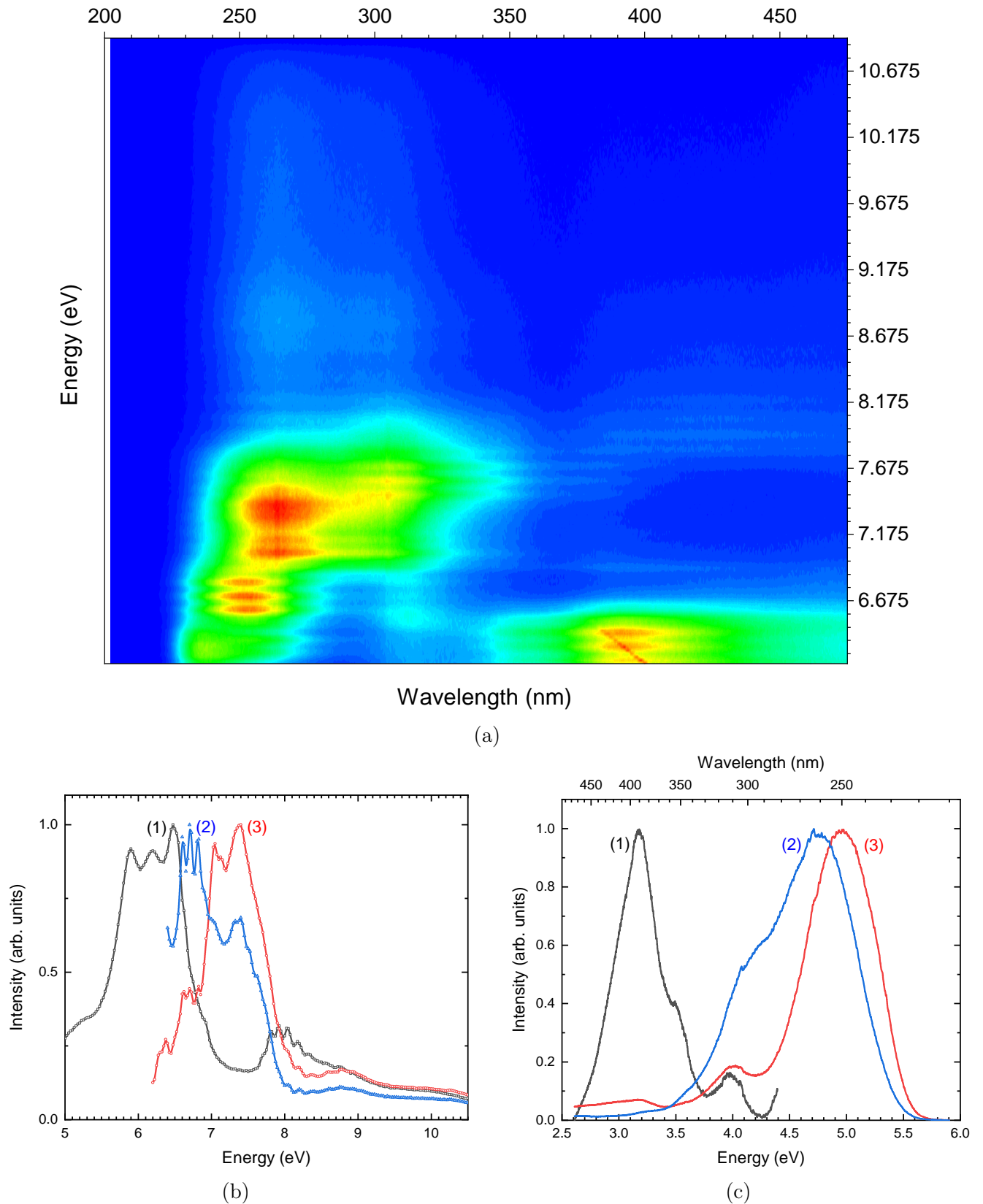


Рисунок 14 – 3D-спектр люминесценции и спектры возбуждения скаполита, измеренные при 10 К. Спектры возбуждения собственной люминесценции, зарегистрированной при 3.1 эВ (кривая 1), 4.5 эВ (кривая 2) и 5.0 эВ (кривая 3), показаны на вставке b. Спектры излучения при возбуждении 6.0 эВ (кривая 1), 6.7 эВ (кривая 2) и 7.8 эВ (кривая 3) показаны на вставке с.

минесценции в содалитоподобных материалах находятся в диапазоне 2.8–4.2 эВ и приписываются радиационному распаду электронных возбуждений в полостях содалитового каркаса [15].

В мейоните полоса с максимумом при 3.1 эВ возбуждается в области 6.0 эВ. Спектр возбуждения содержит плечо при 5.25 эВ, три интенсивные полосы при 5.9, 6.2 и 6.5 эВ, а также более слабые полосы около 8 эВ. Эти полосы могут быть отнесены к электронным возбуждениям комплексов  $(\text{Na}_x\text{Ca}_{4-x}\text{CO}_3)^{(6-x)+}$  с  $x$  от 1 до 3. Аналогичная собственная люминесценция наблюдалась в канкрините и фторкарлтоните. Фундаментальное поглощение  $\text{CaCO}_3$  находится в области 6–7 эВ. Фотолиз комплексов  $(\text{CO}_3)^{2-}$  происходит в области 6 эВ [16].

Другие полосы собственной люминесценции при 4.0 и 4.6 эВ (рис. 14 а, кривая 2) возбуждаются при 6.5 эВ (рис. 14 б, кривая 2). Спектры возбуждения показывают провалы при 6.65 и 6.75 эВ, обусловленные экситонными переходами в анионных комплексах  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  [17].

Люминесценция при 5.0 эВ возбуждается в диапазоне 6.9–8 эВ. Радиационный распад электронного возбуждения вблизи комплексов  $(\text{Na}_4\text{Cl})^{3+}$  приводит к люминесценции 5.0 эВ. В аналогичном энергетическом диапазоне наблюдается собственная люминесценция в хлорсодержащих материалах [18].

Мейонит относится к минералам группы скаполита, показано, что если в скаполите недостаточно карбонатных анионов, то его окраска меняется и становится пурпурной, по-прежнему механизм окраски вызван безызлучательным распадом экситона вблизи аниона галогена, но сопровождается он образованием пары F-центра и дырочного центра, где дырка также локализуется на соседнем ионе галогена. В работе была построена цветовая диаграмма окраски мейонита в зависимости от соотношения анионов галогена и карбоната. Полученные расчетные данные хорошо совпадают с окраской образцов скаполита, исследованных в данной работе, а также из литературных источников (рис. 15).

В заключении подведены итоги работы и представлены основные научные выводы, вытекающие из совокупности исследований. Полученные в работе результаты и теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. Проведенные исследования и сформулированные в диссертации научные положения соответствуют направлениям исследований, перечисленных в паспорте научной специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния, в частности разделам 1, 3, 4, 6, 7.

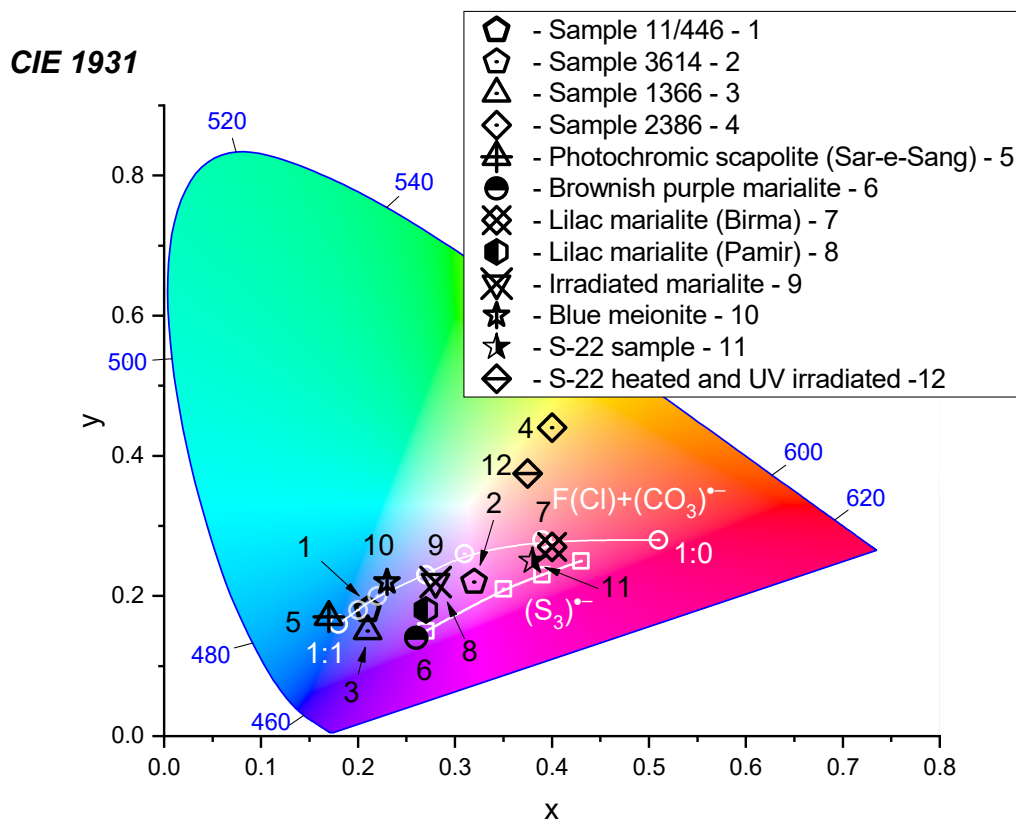


Рисунок 15 – Диаграмма цветности в цветовом пространстве для минералов группы скаполитов из различных источников (чёрные символы): 1 – образец 11/446; 2 – образец 3614; 3 – образец 1366; 4 – образец 2386; 5 – скаполит из [19]; 6 – скаполит из [20]; 7, 8 и 9 – скаполиты из [21]; 10 – скаполит из [22]; 11 – образец S-22; 12 – образец S-22, отожжённый при 950 °C и облучённый УФ-лампой (256 нм). Белые линии показывают расчётные тренды для различных соотношений между CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> и F-центрами: 1:0 соответствует цвету скаполита только с F-центрами, 1:1 – с равными концентрациями CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> и F-центров. Также показан расчётный тренд цвета скаполитов, содержащих радикальные анионы S<sub>3</sub><sup>•-</sup> в различных Na/Ca координациях.

## Основные результаты работы

1. Установлены фундаментальные механизмы переноса возбуждения и дефектообразования в исследованных галогенсодержащих материалах:

1.1 В кристаллах щелочноземельных фторидов CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub> наиболее эффективным механизмом передачи энергии на ионы активатора Ce<sup>3+</sup> является резонансный экситонный механизм. Именно наличие такого механизма обуславливает относительно высокий световой кристаллов, активированных ионами церия.

1.2 В кристаллах CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>, активированных ионами Pr<sup>3+</sup>, экситонный механизм малоэффективен и имеет место последовательный электрон-дырочный захват на ионах празеодима. Это приводит к низкому

световому выходу таких кристаллов.

- 1.3 Показано, что распад автолокализованных экситонов вблизи трехвалентных лантаноидов в этих фторидах приводит к образованию стабильных двухвалентных ионов лантаноидов, которые, выступая в роли электронных ловушек, в паре с дырочными центрами приводит к затягиванию сцинтилляций в данных кристаллах. Для подавления образования двухвалентных ионов была реализована стратегия управления шириной запрещённой зоны в кристаллах фторида стронция.
2. Наличие излучательных остожно-остовных рекомбинаций обуславливает появление «сверхбыстрой» компоненты затухания кросс-люминесценции с постоянной времени порядка 150 пс, что делает кристаллы  $\text{BaF}_2\text{--LaF}_3$  перспективными для применения в качестве детекторов во времяпролетной томографии (TOF-PET).
3. В щелочноземельных галоидах смешанного анионного состава  $\text{BaBrI}$  имеют место три конфигурации автолокализованных экситонов, которые относятся к двум типам, причем экситоны *типа А* представляют собой  $\text{F(I)}\text{--}(\text{I}_2)^-$  пару, а экситоны *типа В* представляют собой пары  $\text{F(I)}\text{--}(\text{BrI})^-$  и  $\text{F(Br)}\text{--}(\text{IBr})^-$ .
4. Передача возбуждения от экситонов на двухвалентные ионы активатора в кристаллах  $\text{BaBrI}$  зависит от типа экситона: для ионов  $\text{Sm}^{2+}$  она существенно более эффективна от экситонов *типа В*, в то время как для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$  преобладает резонансный перенос от экситонов *типа А*.
5. На основании экспериментальных данных установлены VRBE-диаграммы расположения уровней ионов двух- и трехвалентных лантаноидов для кристаллов  $\text{SrBrI}$ ,  $\text{BaBrI}$  и  $\text{BaClI}$ .
6. В каркасных алюмосиликатах групп скаполита и канкринита установлен экситонный механизм создания дефектов: безызлучательный распад экситонных возбуждений приводит к образованию F-подобного центра (электронной ловушки) и дырочного центра — радикал-аниона  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ , и дырочного центра, радикал-аниона  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ .
7. Кристаллы  $\text{BaBrI}$ , активированные ионами  $\text{Sm}^{2+}$ , излучающие в красной области спектра, являются перспективными рентгеновскими люминофорами, совместимыми с лавинными фотодиодами.

8. Кристаллы  $\text{BaBrI}$ , активированные ионами  $\text{Yb}^{2+}$ , являются перспективными рентгеновскими люминофорами, совместимыми с кремниевыми фотоэлектронными умножителями.

## Благодарности

Я хотел бы выразить искреннюю благодарность и глубокое уважение моему научному консультанту Евгению Александровичу Раджабову. Его многолетнее наставничество, сотрудничество и вдохновляющие дискуссии оказали неоценимое влияние на эту работу. Я благодарен Владимиру Панкратову, Кириллу Черненко и Виктории Панкратовой за проведение измерений на синхротроне МАХ IV и совместное обсуждение результатов, а также Виталию Нагирному и Сергею Омелькову за помощь в проведении измерений на синхротронах DESY и МАХ-IV и временные измерения. Отдельную благодарность хочется выразить [Петру Александровичу Родному] за плодотворные дискуссии. Хотелось бы тепло поблагодарить моих коллег по лаборатории физики монокристаллов: [Александра Васильевича Егранова] за многолетние дискуссии и методическую помощь; Александра Иосифовича Непомнящих за плодотворное обсуждение работы; Николая Попова, Александру Мясникову и Александра Богданова за проведение квантово-химических расчетов; Татьяну Гармышеву за организационную и методическую поддержку; Дмитрия Софича за техническую помощь в экспериментах, а также Антона Русакова, Артема Васильковского, Виктора Филипповича Ивашечкина и Владимира Козловского за выращивание исследуемых кристаллов. Отдельное спасибо я выражаю Екатерине Каневой за кристаллохимические исследования и за то вдохновение, которое она передала мне в изучении минералов. Огромная благодарность Игорю Викторовичу Пеккову, Никите Владимировичу Чуканову и Татьяне Александровне Радомской за предоставление минералов для исследования и содержательное обсуждение результатов. Особую признательность я выражаю моему первому научному руководителю [Валерию Владимировичу Пологрудову], который когда-то открыл для меня мир науки.

## Работы, опубликованные по теме диссертации

**A1.** ArDI: Machine-Learning-Driven Raman Phase Analysis for Decoding Complex Mineral Assemblages in Fluid Inclusions / Smirnov S., **Shendrik R.**, Myasnikova A., Plechov P. // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2025, doi: 10.1002/jrs.70047.

**A2.** Ultrafast core-to-core luminescence in BaF<sub>2</sub>–LaF<sub>3</sub> single crystals / **Shendrik R.**, Radzhabov E., Myasnikova A., Pankratova V., Sarakovskis A., Nepomnyashchikh A., Bogdanov A., Gavrilenko V., Kaneva E., Sofich D., Garmyheva T., Pankratov V. // *Scientific Reports*. 2025. Vol. 15, No. 1. P. 26558.

**A3.** Intrinsic luminescence and radiation defects in scapolite / **Shendrik R.**, Kaneva E., Pankratova V., Pankrushina E., Radomskaya T., Gavrilenko V., Loginova P., Pankratov V. // *Chemical Physics Letters*. 2024. Vol. 838. P. 141081.

**A4.** Nature of Scapolite Color: Ab Initio Calculations, Spectroscopy, and Structural Study / **Shendrik R.**, Chukanov N. V., Bogdanov A., Myasnikova A., Pankrushina E., Zolotarev A. A., Babkina A., Popova E., Vigasina M. F., Aksenov S. M., Ilyin G., Pekov I. V. // *Minerals*. 2024. Vol. 14, No. 9. P. 937.

**A5.** Fine structure of 4f–5d absorption spectra of MeF<sub>2</sub>–Yb<sup>3+</sup> in the vacuum ultraviolet region under synchrotron excitation / Radzhabov E., **Shendrik R.**, Pankratov V., Chernenko K. // *Optical Materials*. 2023. Vol. 135. P. 113235.

**A6.** Crystal-chemical characterisation and spectroscopy of fluorcarletonite and carletonite / Kaneva E., Bogdanov A., Radomskaya T., Belozeroва O., **Shendrik R.** // *Mineralogical Magazine*. 2023. Vol. 87, No. 3. P. 356–368.

**A7.** Isomorphism and Mutual Transformations of S-Bearing Components in Feldspathoids with Microporous Structures / Chukanov N. V., Shchipalkina N. V., **Shendrik R. Y.**, Vigasina M. F., Tauson V. L., Lipko S. V., Varlamov D. A., Shcherbakov V. D., Sapozhnikov A. N., Kasatkin A. V., Zubkova N. V., Pekov I. V. // *Minerals*. 2022. Vol. 12, No. 11. P. 1456.

**A8.** Kaneva E. Radiation defects and intrinsic luminescence of cancrinite / Kaneva E., **Shendrik R.** // *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 243. P. 118628.

**A9.** Kaneva E. Fluorcarletonite – A New Blue Gem Material / Kaneva E., Radomskaya T., **Shendrik R.** // *Journal of Gemmology*. 2022. Vol. 38, No. 4. P. 376.

**A10.** Vacuum ultraviolet silicon photomultipliers applied to BaF<sub>2</sub> cross-luminescence detection for high-rate ultrafast timing applications / Gundacker S., Pots R. H., Nepomnyashchikh A., Radzhabov E., **Shendrik R.**, Omelkov S., Kirm M., Acerbi F., Capasso M., Paternoster G., Mazzi A., Gola A., Chen J., Auffray E. // *Physics in Medicine & Biology*. 2021. Vol. 66, No. 11. P. 114002.

**A11.** Luminescent properties of BaBrI:Sm<sup>2+</sup> scintillation crystals / Sofich D., **Shendrik R.**, Rusakov A., Shalaev A., Myasnikova A. // *AIP Conference Proceedings*. 2021. Vol. 2392, No. 1. P. 040004.

**A12.** Relationships between the Structural, Vibrational, and Optical Properties of Microporous Cancrinite / **Shendrik R.**, Kaneva E., Radomskaya T., Sharygin I., Marfin A. // *Crystals*. 2021. Vol. 11, No. 3. P. 280.

**A13.** Myasnikova A. Optical properties of SrF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystals codoped with In<sup>3+</sup> / Myasnikova A., **Shendrik R.**, Bogdanov A. // *RSC Advances*. 2020. Vol. 10, No. 24. P. 13992–13997.

**A14.** Rupasov A. Growth of BaBrI Crystals by the Czochralski Method / Rupasov A., Shalaev A., **Shendrik R.** // *Crystal Growth & Design*. 2020. Vol. 20, No. 4. P. 2547–2552.

**A15.** **Shendrik R.** F-Centers in BaBrI Single Crystal / **Shendrik R.**, Popov N., Myasnikova A. // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2020. Vol. 67, No. 6. P. 946–951.

**A16.** Luminescence of divalent lanthanide doped BaBrI single crystal under synchrotron radiation excitations / Shalaev A., **Shendrik R.**, Rusakov A., Bogdanov A., Pankratov V., Chernenko K., Myasnikova A. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2020.

Vol. 467. P. 17–20.

**A17.** Optical absorption spectra of X-ray irradiated alkaline earth fluoride crystals doped with divalent rare-earth ions studied by thermal bleaching. / Sizova T., Radzhabov E., **Shendrik R.**, Egranov A., Myasnikova A. // *Radiation Measurements*. 2019. Vol. 125, P. 25–28.

**A18.** Role of electron and hole centers in energy transfer in BaBrI crystals / **Shendrik R.**, Myasnikova A., Rupasov A., Shalaev A. // *Radiation Measurements*. 2019. Vol. 122. P. 17–21.

**A19.** Люминесценция кристаллов BaBrI, активированных ионами Се / **Шендрик Р. Ю.**, Ковалев И. И., Русаков А. И., Сокольников Ю. В., Шалаев А. А. // *Физика Твёрдого Тела*. 2019. Т. 61, № 5. С. 930–933.

**A20.** Выращивание и исследование сцинтилляционных свойств кристаллов BaBrI, активированных ионами самария / Шалаев А. А., **Шендрик Р. Ю.**, Русаков А. И., Сокольников Ю. В., Мясникова А. С. // *Физика Твёрдого Тела*. 2019. Т. 61, № 12. С. 2396–2399.

**A21.** Luminescence of BaBrI and SrBrI single crystals doped with  $\text{Eu}^{2+}$  / Shalaev A. A., **Shendrik R.**, Myasnikova A. S., Bogdanov A., Rusakov A., Vasilkovskiy A. // *Optical Materials*. 2018. Vol. 79. P. 84–89.

**A22.** Optical and structural properties of  $\text{Eu}^{2+}$  doped BaBrI and BaClI crystals / **Shendrik R.**, Shalaev A. A., Myasnikova A. S., Bogdanov A., Kaneva E., Rusakov A., Vasilkovskiy A. // *Journal of Luminescence*. 2017. Vol. 192. P. 653–660.

**A23.** Раджабов Е. А. Образование водородных Н-центров при аддитивном окрашивании кристаллов щелочно-земельных фторидов / Раджабов Е. А., Егранов А. В., **Шендрик Р. Ю.** // *Оптика и спектроскопия*. 2017. Т. 122, № 6. С. 939–944.

**A24.** Spectroscopy of divalent rare earth ions in fluoride crystals / **Shendrik R.**, Myasnikova A. S., Radzhabov E. A., Nepomnyashchikh A. I. // *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 169. P. 635–640.

**A25.** Luminescence of photochromic centers in calcium fluoride crystals doped with  $\text{Lu}^{3+}$  ions / **Shendrik R.**, Myasnikova A. S., Sizova T. Yu., Radzhabov E. A. // *Radiation Measurements*. 2016. Vol. 90. P. 127–131.

**A26.** Instability of some divalent rare earth ions and photochromic effect / Egranov A. V., Sizova T. Yu., **Shendrik R. Yu.**, Smirnova N. A. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016. Vol. 90. P. 7–15.

**A27. Shendrik R.** Absolute Light Yield Measurements on  $\text{SrF}_2$  and  $\text{BaF}_2$  Doped With Rare Earth Ions / **Shendrik R.**, Radzhabov E. // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2014. Vol. 61, No. 1. P. 406–410.

**A28.** Двухвалентные ионы церия и празеодима в кристаллах щелочно-земельных фторидов / **Шендрик Р. Ю.**, Мясникова А. С., Егранов А. В., Раджабов Е. А. // *Оптика и спектроскопия*. 2014. Т. 116, № 5. С. 845–851.

**A29. Shendrik R.** Scintillation properties of pure and  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{SrF}_2$  crystals / **Shendrik R.**, Radzhabov E. A., Nepomnyashchikh A. I. // *Radiation Measurements*. 2013. Vol. 56. P. 58–61.

**A30. Шендрик Р. Ю.** Сцинтилляционные свойства кристаллов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$  / **Шендрик Р. Ю.**, Раджабов Е. А., Непомнящих А. И. // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39, № 13. С. 6–16.

**A31. Shendrik R.** Energy Transfer Mechanism in Pr-Doped  $\text{SrF}_2$  Crystals / **Shendrik R.**, Radzhabov E. // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2012. Vol. 59, No. 5. P. 2089–2094.

**A32. Shendrik R.** Temperature Dependence of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  Emission in  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , and  $\text{BaF}_2$  / **Shendrik R.**, Radzhabov E. // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2010. Vol. 57,

№. 3. P. 1295–1299.

**A33. Shendrik R.** Time-resolved spectroscopy of 5d–4f transitions in Pr-doped alkali-earth fluorides / **Shendrik R.**, Radzhabov E., Nagirnyi V. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 15, No. 1. P. 012083.

**A34.** Pologrudov V. V. Transfer and Trapping of Electrons in the Crystals  $\text{CaF}_2\text{-O}$  and  $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$  by the Low-Energy Impurity Excitation / Pologrudov V. V., **Shendrik R. Y.** // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2008. Vol. 55, No. 3. P. 1111–1113.

**A35. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025663615 РФ.** ArDI / Смирнов С. З., Плечов П. Ю., **Шендрик Р. Ю.**, Мясникова А. С., Чачанагова О. И.; Заявитель и патентообладатель: ИГХ СО РАН, дата государственной регистрации в реестре программ для ЭВМ 28.05.2025. Иркутск. 2025.

#### Список цитируемой литературы

1. Lecoq, P. Scintillation detectors for charged particles and photons / P. Lecoq // Particle physics reference library: Volume 2: detectors for particles and radiation. — 2020. — Pp. 45–89.
2. Dorenbos, P. The quest for high resolution  $\gamma$ -ray scintillators / P. Dorenbos // *Optical Materials: X*. — 2019. — Vol. 1. — P. 100021.
3. Лущик, Ч. Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик. — Наука, 1989.
4. Guidelines for the Selection of Scintillators for Indirect Photon-Counting X-ray Detectors / J. J. Van Blaaderen, C. van Aarle, D. Leibold и др. // *Chemistry of Materials*. — 2025. — Vol. 37, no. 5. — Pp. 1716–1740.
5. Needs, trends, and advances in inorganic scintillators / C. Dujardin, E. Auffray, E Bourret-Courchesne и др. // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. — 2018. — Vol. 65, no. 8. — Pp. 1977–1997.
6. ArDI: Machine-Learning-Driven Raman Phase Analysis for Decoding Complex Mineral Assemblages in Fluid Inclusions / S. Smirnov, R. Shendrik, A. Myasnikova, P. Plechov // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 2025.
7. **Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2025663615** Российская Федерация. ArDI / Смирнов С. З., Плечов П. Ю., Шендрик Р. Ю., Мясникова А. С., Чачанагова О. И., ; заявитель и патентообладатель Иркутск, ИГХ СО РАН. — № 2025663615; заявл. 24.02.2025; дата государственной регистрации в реестре программ для ЭВМ 28.05.2025. — 2025. — 1 с.
8. Шендрик, Р. Ю. Введение в физику сцинтилляторов – 1 / Р. Ю. Шендрик. — 2013.
9. Шендрик, Р. Ю. Введение в физику сцинтилляторов – 2 / Р. Ю. Шендрик, Е. А. Раджабов. — 2014.
10. Khanin, V. Recent advances in the study of core-valence luminescence (cross luminescence). Review / V. Khanin, I. Venevtsev, P. Rodnyi // *Optical Materials*. — 2023. — Vol. 136. — P. 113399.
11. Ultrafast core-to-core luminescence in  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  single crystals / R. Shendrik, E. Radzhabov, A. Myasnikova и др. // *Scientific Reports*. — 2025. — Vol. 15, no. 1. — P. 26558.
12. Luminescence of divalent lanthanide doped  $\text{BaBrI}$  single crystal under synchrotron radiation excitations / A Shalaev, R Shendrik, A Rusakov и др. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2020. — Vol. 467. — Pp. 17–20.

13. Recombination luminescence and color centers of cathodochromic sodalites / V. P. Denks, A. E. Dudel'zak, Ch. B. Lushchik и др. // *Journal of Applied Spectroscopy*. — 1976. — Vol. 24, no. 1. — Pp. 23–28.
14. Overview of radiation induced point defects in silica-based optical fibers / S. Girard, A. Alessi, N. Richard и др. // *Reviews in Physics*. — 2019. — Vol. 4. — P. 100032.
15. Excitations in halogen-containing aluminosilicate optical ceramics / M. Kirm, V. Demidenko, V. Denks и др. // *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*. — 1999. — Vol. 101. — Pp. 593–597.
16. Thøgersen, J. The primary photolysis of aqueous carbonate di-anions / J. Thøgersen, Weidner. T., F. Jensen // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2023. — Vol. 25, no. 20. — Pp. 14104–14116.
17. Anomalous Kinetics of Diffusion-Controlled Defect Annealing in Irradiated Ionic Solids / E. Kotomin, V. Kuzovkov, A.I. Popov и др. // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2017. — Vol. 122, no. 1. — Pp. 28–32.
18. Excitonic and electron-hole processes in NaCl and NaCl:Ag crystals under conditions of multiplication of electronic excitations / E. Feldbach, M. Kirm, A. Lushchik и др. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2000. — Vol. 12, no. 9. — Pp. 1991–2005.
19. Allen, T. Tenebrescent irradiated scapolite / T. Allen, N. Renfro, D. Nelson // *Gems & Gemology*. — 2014. — Vol. 50, no. 1. — P. 91.
20. Choudhary, G. Purple scapolite / G. Choudhary // *Gems & Gemology*. — 2015. — Vol. 51, no. 2. — P. 203.
21. Золотарев, А. А. Ювелирный скаполит с Восточного Памира и некоторые общие особенности конституции скаполитов / А. А. Золотарев // *Записки Всесоюзного минералогического общества*. — 1993. — Т. 122, № 2. — С. 90–102.
22. Спектроскопическое исследование ювелирных скаполитов Восточного Памира / М. Н. Таран, А. Н. Таращан, А. Н. Платонов и др. // *Записки Всесоюзного минералогического общества*. — 1989. — Т. 118, № 1. — С. 90–100.

Подписано в печать 14.01.2026. Формат 60×90 1/16  
Усл. печ. л. 2,25 Тираж 130 экз. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии Центр оперативной печати  
664025, г. Иркутск, ул. 5-й Армии, 29