

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию
Шендрика Романа Юрьевича
«Люминесценция и механизмы переноса энергии в
галогенсодержащих материалах», представленную на соискание ученой
степени доктора физико-математических наук по специальности
1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Р.Ю. Шендрика посвящена исследованию люминесцентных процессов и механизмов передачи энергии, определяющих сцинтилляционные свойства обширного класса галогенсодержащих материалов - щелочноземельных фторидов, щелочноземельных двойных галогенидов, микропористых каркасных алюмосиликатов, содержащих в полостях анионы галогенов. Автором системным образом проанализированы фундаментальные механизмы переноса возбуждения и дефектообразования, выявлены ключевые факторы, обуславливающие величину световой выход, время затухания сцинтилляций, обоснованы физические модели экситонов, определены перспективные материалы для рентгеновских детекторов.

Актуальность темы обусловлена постоянным ростом требований к качеству и эффективности сцинтилляторов: для современных задач необходимы материалы с высоким световым выходом, малым временем затухания свечения и устойчивостью к образованию радиационных дефектов. Традиционные методы поиска новых сцинтилляторов становятся менее эффективными из-за огромного числа возможных составов и условий синтеза. Поэтому особое значение приобретает систематизация данных по спектральным свойствам материалов, обобщение механизмов передачи энергии, образования дефектов и люминесценции для отдельных классов веществ, что составит основу для разработки сцинтилляционных материалов с необходимыми для конкретной задачи характеристиками.

Автором работы была поставлена цель по установлению механизмов дефектообразования и переноса энергии возбуждения в материалах, содержащих галогены, многие из которых применяются в качестве сцинтилляторов. В фокус внимания диссертанта попали щёлочноземельные фториды, щёлочноземельные галоиды со смешанным анионным составом, каркасные алюмосиликатах с внекаркасными галоген-анионами, для которых были изучены процессы передачи энергии, поведение экситонов, механизмы дефектообразования, кинетические процессы люминесценции.

Тематика работы соответствует «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», направлению «Н1 переход к передовым технологиям проектирования и создания высокотехнологичной продукции, основанным на применении интеллектуальных производственных решений, роботизированных и высокопроизводительных вычислительных систем, новых материалов и химических соединений, результатов обработки больших объемов данных, технологий машинного обучения и искусственного интеллекта». Результаты диссертационного исследования вносят вклад в развитие сквозной технологии «23. Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками» в соответствии с Указом Президента Российской Федерации от 18 июня 2024 г. № 529 «Об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоемких технологий».

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и выводов.

Во введении приведен обстоятельный исторический обзор развития науки о материалах для сцинтилляторов, поставлена задача исследований. Обоснована необходимость перехода к стратегии поиска новых сцинтилляторов, основанной на основе знания механизмов сцинтилляции - «рациональный дизайн».

Первая глава посвящена исследованию оптических и сцинтилляционных свойств кристаллов щёлочноземельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2), активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} . Измерены абсолютные световые выходы,

изучены температурные зависимости и спектры с временным разрешением при различных типах возбуждения. Показано, что кристаллы BaF_2-Pr^{3+} и SrF_2-Pr^{3+} перспективны для использования в сцинтилляционных детекторах, а основным механизмом переноса энергии является последовательный электрон-дырочный захват. Также установлено, что задержка времени сцинтилляций связана с взаимодействием электронных и дырочных дефектов, а по спектрам поглощения впервые определена природа переходов в двухвалентных ионах церия и празеодима в этих кристаллах. По совокупности результатов, приведённых в данной главе, сформулировано первое защищаемое положение.

Во **второй главе** приведены результаты исследования люминесцентных свойств кристаллов BaF_2-xLaF_3 с различным содержанием LaF_3 . Впервые обнаружена и детально изучена «сверхбыстрая» компонента затухания кросс-люминесценции с постоянной времени 90–200 пс, возникающая при $x > 3$ мол. %. Показано, что её спектр смещён в область меньших энергий примерно на 0,7 эВ по сравнению с основной компонентой, а порог возбуждения составляет 24 эВ. Установлено, что излучение связано с рекомбинацией между основными зонами бария и лантана — это новый тип основно-основной люминесценции. На основании полученных данных сделан вывод о перспективности кристаллов BaF_2-30 мол. % LaF_3 для использования в детекторах время-пролётной томографии. Второе защищаемое положение базируется на результатах, изложенных в этой главе.

В **третьей главе** изложены сведения о характеристиках оптических и радиационных дефектов в кристаллах щёлочноземельных галоидов смешанного анионного состава. В работе определены положения полос поглощения *F-центров*, идентифицированы параметры дырочных центров и детально изучены два типа автолокализованных экситонов (*A* и *B*), включая их структуру, энергетические барьеры переходов и температурные зависимости люминесценции. Показано, что экситоны типа *A* проявляются только при низких температурах, а типа *B* — вплоть до комнатной, что важно для понимания механизмов дефектообразования и люминесценции в этих материалах.

Четвертая глава посвящена исследованию оптических и люминесцентных свойств кристаллов BaBrI, SrBrI, BaClI и SrClI, активированных ионами лантаноидов (Ce^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+}). В работе детально изучены спектры поглощения и люминесценции, определены энергетические характеристики 4f–5d-переходов, расщепление уровней кристаллическим полем, а также механизмы переноса энергии от горячих носителей заряда на ионы активатора. Впервые построены диаграммы положения уровней двух- и трёхвалентных лантаноидов относительно энергии вакуума для указанных кристаллов. Особое внимание уделено различиям в механизмах «быстрого» и «задержанного» переноса энергии и их влиянию на длительность и природу свечения. По результатам сформулировано третье защищаемое положение.

В пятой главе Глава посвящена исследованию природы синей окраски и собственной люминесценции в минералах канкринита, мейонита, фторкарлтонита и скаполита. Установлено, что синяя окраска обусловлена радиационно-индуцированными карбонатными анион-радикалами $\text{CO}_3^{\bullet-}$, а радиационные дефекты формируются в результате безызлучательного распада электронных возбуждений с образованием пар *F-центров* и $\text{CO}_3^{\bullet-}$. Также впервые определён механизм собственной люминесценции этих минералов, связанный с распадом электронных возбуждений вблизи структурных комплексов. Приведенные результаты легли в основу четвертого защищаемого положения.

В ходе выполнения диссертационного исследования получены **значимые для науки и техники результаты**, из которых хотелось бы отметить следующие:

1. Установлены значения абсолютного светового выхода и фотоэлектронного выхода, выявлены закономерности зависимости светового выхода от температурных условий для кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} .

2. Предложен и экспериментально подтверждён новый механизм сверхбыстрой люминесценции — остовно-остовная люминесценция в кристаллах $\text{BaF}_2\text{--LaF}_3$.

3. Установлены типы и конфигурации автолокализованных экситонов в галоидах смешанного анионного состава, определена их роль в механизмах дефектообразования и переноса энергии на ионы активаторов (Ce^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+}).

4. Определены оптико-люминесцентные характеристики (спектры свечения, возбуждения и поглощения) для трёхвалентных ионов церия и двухвалентных ионов европия, самария и иттербия в кристаллах SrBrI и BaBrI ; построены диаграммы расположения уровней 4f и 5d состояний лантаноидов относительно запрещённой зоны.

5. Предложены новые перспективные сцинтилляторы, в том числе излучающие в красной области спектра (активированные Sm^{2+} и Yb^{2+}), быстрые сцинтилляторы для времяпролётной томографии.

6. Разработаны физические модели механизмов радиационного дефектообразования в микропористых алюмосиликатах групп канкринита и скаполита; показано, что распад экситоноподобных возбуждений приводит к образованию пар дефектов (F-центров и анион-радикалов $\text{CO}_3^{\bullet-}$), ответственных за окраску и люминесценцию.

7. Предложены подходы, позволяющие повысить эффективность сцинтилляционных материалов за счёт управления стехиометрией матрицы, что расширяет возможности в разработке радиационно-стойких и высокоэффективных люминофоров.

Практическая значимость результатов работы состоит в разработке подходов к поиску и созданию сцинтилляционных материалов для конкретных задач на основе систематизированных данных по процессам и механизмам, определяющим важнейшие функциональные свойства сцинтилляторов. Результаты работы могут быть использованы на предприятиях, деятельность которых связана с производством сцинтилляционных материалов и устройств на их основе: АО «Монокристалл», ОАО «Кристалл», ООО «ЛАНХИТ», ЗАО «Научно-техническая компания "ФОМОС МАТЕРИАЛС», АО «НИИТФА», АО «Гиредмет», ООО «Ядерные технологии в медицине», в научных

учреждениях, занимающихся разработкой материалов для детектирования ионизирующего излучения: Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ИОФ РАН, Курчатовский НИЦ, Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН.

На основании полученных результатов диссертантом сформулированы четыре основных положения, вынесенные на защиту. Все **защищаемые положения обоснованы**, базируются на результатах тщательно спланированных экспериментов, комплексном подходе к исследованиям, обобщении и систематизации данных, теоретическом анализе закономерностей и механизмов возбуждения люминесценции и переноса энергии в веществе.

Новизна работы заключается в установлении фундаментальных механизмов резонансной передачи энергии от экситонов на ионы активатора и выявлении роли экситонов в радиационном дефектообразовании в галогенсодержащих материалах. Впервые обнаружен и описан механизм сверхбыстрой люминесценции в кристаллах BaF_2-LaF_3 , обусловленный излучательной рекомбинацией электронов основной зоны бария и дырок основной зоны лантана.

Достоверность результатов подтверждается 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.

Несмотря на безусловную научную значимость и оригинальность представленного исследования, к работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Автор указывает, что практически значимым результатом исследований является разработка веб-приложения «АрДИ» для

автоматической обработки спектральных данных. Однако детальной информации о концепции приложения в работе не приводится.

2. В работе отмечается, что фотоэлектронный выход уменьшается с увеличением объема кристалла. Однако, нет единообразия формы и размеров исследуемых кристаллов, для соблюдения корректности сравнения фотоэлектронного выхода.

3. Световой выход кристаллов в таблице 1.2 приведен в единицах фэ/МэВ (фотоэлектрон на мегаэлектронвольт), что является не корректным. Общепринятая единица измерения – фотон/МэВ.

4. Для кристаллов щелочноземельных галоидов смешанного анионного состава (BaBrI, BaClI, SrBrI) следовало бы провести рентгенофазовый анализ для подтверждения кристаллической структуры, т.к. материалы подобного типа могут образовывать как монокристаллы, так и твердые растворы.

5. Обширный блок исследований посвящен галогенсодержащим микропористым материалам природного происхождения. Сведений о пористости образцов в работе не приводится (характер пор, распределение по размеру). Пористость влияет на оптические свойства материалов (светопропускание, рассеяние), что может определять особенности исследуемых люминесцентных свойств.

Перечисленные замечания не снижают общую положительную оценку работы, носят рекомендательный характер для дальнейшего развития тематики исследования.

Полученные в ходе диссертационного исследования результаты прошли широкую **апробацию**, были представлены на всероссийских и международных научных конференциях. Результаты работы опубликованы в 34 рецензируемых публикациях, входящих в наукометрические базы данных Web of Science, Scopus и Белый список. Результат интеллектуальной деятельности зарегистрирован в виде авторского свидетельства на программу ЭВМ.

Автореферат соответствует содержанию и структуре диссертации, адекватно отражает полученные в работе результаты.

Соответствие научной специальности


Диссертация соответствует следующим направлениям исследований, отраженным в паспорте специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния: 1) Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления; 4) Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ; 5) Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения; 7) Теоретические расчеты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твердых тел.

Диссертация соответствует отрасли физико-математических наук.

Таким образом, совокупность представленных научных результатов позволяет сделать заключение, что диссертационная работа Шендрика Р.Ю. «Люминесценция и механизмы переноса энергии в галогенсодержащих материалах», представляет собой завершённое, самостоятельное научное исследование, в котором решена крупная научная проблема в области физики сцинтилляционных материалов. Автором разработаны и экспериментально обоснованы новые фундаментальные представления о механизмах переноса возбуждения и дефектообразования в галогенсодержащих кристаллах. Совокупность полученных результатов открывает новые возможности для целенаправленного синтеза сцинтилляторов с заданными свойствами, что имеет важное значение для развития современных технологий детектирования

ионизирующих излучений. Диссертация удовлетворяет всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Шендрик Роман Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

30.03.2026


_____/Полисадова Елена Федоровна/

Полисадова Елена Федоровна - профессор отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», д.ф.-м.н. по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»

Адрес: 634050, г. Томск, проспект Ленина, д. 30

Телефон: +7(3822)606310

E-mail: elp@tpu.ru

30.03.2026

Подпись Полисадовой Елены Федоровны заверяю

И.о. ученого секретаря ТПУ





В.Д. Новикова