

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Романа Юрьевича Шендрика посвящена исследованию механизмов радиационного дефектообразования и переноса энергии ионизирующих излучений в некоторых классах сцинтилляционных материалов, содержащих галогены. **Актуальность** работы обусловлена необходимостью улучшения функциональных характеристик как сцинтилляторов, изготавливаемых промышленностью, так и поиска новых перспективных монокристаллических материалов для различных практических важных приложений, в том числе, для задач гамма-спектроскопии, медицинской диагностики, ядерной физики. Соответственно результаты, полученные при исследовании механизмов переноса энергии и процессов дефектообразования в галогенсодержащих материалах, могут быть использованы для разработки новых эффективных сцинтилляторов для указанных практических приложений.

**Новизна** полученных в работе основных результатов заключается в нескольких аспектах. Во-первых, в определении механизмов резонансной передачи энергии экситонов примесным центрам и установлении роли экситонов в процессах радиационного дефектообразования в материалах, содержащих ионы галогенов, во-вторых, в обнаружении нового механизма субнаносекундной люминесценции, связанный с излучательной рекомбинацией электронов основной зоны бария и дырок основной зоны лантана, в третьих, с определением локализации электронных состояний двух и трехвалентных лантаноидов в зонной схеме кристаллов щелочноземельных галоидов.

**Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов**, приведенных в работе обеспечиваются применением взаимодополняющих методик, в том числе низкотемпературной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии в широком диапазоне энергий, ЭПР- и термоактивационной спектроскопии, использованием люминесцентных методик с временным разрешением, успешно апробированных на каналах

синхротронного излучения на синхротронах MAX IV (Лунд, Швеция) и PETRA (DESY - Гамбург, Германия), воспроизводимостью полученных результатов и анализом погрешности измерений.

**Личный вклад** диссертанта в получение представленных в работе результатов, полученных на протяжении более 18 лет, без сомнения является основным. Он состоит в разработке и запуске в эксплуатацию «домашних» экспериментальных установок, постановке научных задач и достижения результата, начиная от подготовки образцов для экспериментов, собственно их выполнения и заканчивая написанием и доведением до публикации статей в рейтинговых российских и международных изданиях.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены на ряде всероссийских и международных конференций в течение 2007-2025 годов, опубликованы в 34 рецензируемых публикациях, входящих в наукометрические базы данных Web of Science, Scopus и Белый список. Важно отметить, что результаты, полученные в работе, использовались при создании учебного пособия «Введение в физику сцинтилляторов» в двух частях, которое используется широким кругом специалистов, в том числе для преподавания различных спецкурсов в университетах.

**Структура диссертации.** Диссертационная работа Р. Ю. Шендрика состоит введения, пяти глав, заключения, перечня иллюстраций и таблиц, списка работ автора, в которых опубликованы результаты диссертации, а также списка литературных источников. Диссертация изложена на 318 страницах, содержит 141 рисунок, 15 таблиц и 509 библиографических ссылок со сквозной нумерацией по главам диссертации.

**Во введении** приводится исторический обзор развития исследований сцинтилляционных материалов, описана методология проведения таких исследований отмечаются проблемы, требующие решения. Кроме того, приводится общая характеристика работы, дается обоснование постановки цели и задач и описана краткая аннотация содержания работы. Далее во введении формулируются защищаемые положения, научная новизна, практическая значимость полученных результатов, обосновывается достоверность

результатов, указываются результаты апробации работы, отмечаются личный вклад диссертанта и соответствие представленной диссертации паспорту специальности.

**Первая глава** диссертации посвящена исследованию процессов переноса энергии в кристаллах щелочноземельных фторидов –  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , активированных редкоземельными ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ , она занимает наибольший объем и изложена на 66 страницах. В начале главы приводятся основные сведения о методах выращивания и аттестации кристаллов, далее на основе комплекса экспериментов устанавливаются механизмы передачи энергии и процессы, образования радиационно-индуцированных дефектов Френкеля. Далее измерены абсолютный световой выход и выход рентгенолюминесценции, кривые затухания люминесценции при рентгеновском и межзонном ВУФ-возбуждении, температурная зависимость светового выхода. 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. Показано, выход радиоломинесценции температурно-устойчив при температурах выше комнатной и эти сцинтилляционные материалы перспективны для применения в геофизике при гамма-каротаже. На основании экспериментальных результатов, полученных в данной главе, сформулировано первое защищаемое положение.

**Вторая глава** посвящена изучению нового типа сверхбыстрой люминесценции, которая появляется после легирования кристаллов фторида бария ионами лантана. Исследование направлено на выяснение природы этой быстрой компоненты люминесценции и механизмов её возникновения. Показано, что в кристаллах твердого раствора  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ , наблюдается люминесценция с временем затухания 100-150 пс при возбуждении в области основной зоны лантана, она обусловлена рекомбинацией электронов основной зоны бария и дырок основной зоны лантана. Показано, что в  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  возможны два типа рекомбинаций: между основной зоной бария и валентной зоной (обычная кросс-люминесценция) и между основными зонами бария и лантана (остовно-остовная люминесценция). Вторая и обуславливает появление сверхбыстрой компоненты в спектрах свечения. Такое быстрое действие

делает кристаллы  $BaF_2-LaF_3$  перспективными сцинтилляторами для время-пролётной позитронно-эмиссионной томографии. На основании полученных экспериментальных данных построена зонная модель остожно-остовной люминесценции и сформулировано второе защищаемое положение. Необходимо отметить, что получение уникальных результатов этой главы стало возможным исключительно благодаря применению синхротронного излучения вакуумного ультрафиолетового диапазона.

**В третьей главе** исследуются кристаллы щелочноземельных галоидов со смешанным анионным составом типа  $BaBrI$ . В этих кристаллах, активированных двухвалентными ионами европия, наблюдаются одни из самых высоких световых выходов. Автором исследована роль экситонов в процессах радиационного дефектообразования. 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 температурную стабильность и интенсивность свечения. Проведённые квантово-химические расчёты подтверждают экспериментальные данные о конфигурации центров и энергиях электронных переходов.

**Четвертая глава** посвящена исследованию спектроскопических свойств кристаллов  $BaBrI$ , легированных ионами  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ , а также изучению механизмов переноса энергии от матрицы к примесным центрам. Глава состоит из нескольких разделов. В первом разделе рассмотрены результаты исследования кристаллов  $BaBrI$ , активированных ионами  $Ce^{3+}$ . Во втором разделе подробно описаны спектрально-кинетические свойства двух-анионных кристаллов  $BaBrI$ ,  $BaClI$  и  $SrBrI$ , активированных ионами  $Eu^{2+}$ . Показано, что наблюдается резонансная передача энергии от автолокализованных экситонов типа A на  $Eu^{2+}$  центры. Третий раздел посвящён исследованию люминесценции ионов  $Sm^{2+}$  в кристаллах  $BaBrI$  в широком диапазоне температур. Здесь наблюдается смешение возбуждённых состояний  $4f^6$  и  $4f^55d^1$  ионов  $Sm^{2+}$  в низкоэнергетическую область, что открывает перспективы для создания сцинтилляторов, излучающих в красной области спектра, а также возможность применения их в люминесцентной термометрии. Следующий раздел главы посвящён исследованию быстрой люминесценции ионов  $Yb^{2+}$  в кристаллах  $BaBrI$ .

На основании полученных экспериментальных данных построены энергетические диаграммы для кристаллов  $BaBrI$ ,  $BaClI$  и  $SrBrI$ , позволяющие определить положение 4f- и

5d-уровней лантаноидов относительно краев зон. Используя известную модель Доренбоса, а также значения ширины запрещённой зоны, энергии 4f-5d переходов и энергии активации тушения, определено положение основных и возбужденных уровней ионов лантаноидов в зонной схеме исследуемых кристаллов. На основании совокупности экспериментальных результатов и расчетных данных построена модель механизмов передачи энергии ионам лантаноидов и сформулировано третье защищаемое положение.

**В пятой главе** исследуются механизмы дефектообразования в микропористых алюмосиликатных соединениях, содержащих анионы галогенов во внекаркасных позициях. Отмечается, что распад экситоно-подобных возбуждений в алюмо-силикатных комплексах приводит к образованию центров окраски. Показано, что электронной ловушкой является F-подобный центр, а дырочной – карбонатный анион-радикал  $\text{CO}_3^-$ . В качестве примеров рассматриваются минералы мейонит ( $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{CO}_3$ ), канкринит ( $(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3, \text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), фторкарлтонит  $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кроме того в работе впервые исследована собственная люминесценция в материалах со структурой канкринита и скаполита. На основании совокупности экспериментальных результатов сформулировано четвертое защищаемое положение.

**В Заключение** изложены основные результаты, полученные в ходе выполнения работы и подготовки диссертации.

Вместе с тем при чтении текста диссертации возникает ряд **вопросов и замечаний**.

1. Во второй главе автор исследует кросс-люминесценцию и остовно-остовные переходы в кристаллах  $\text{BaF}_2$ , активированных ионами лантана, с применением синхротронного (SR) излучения и техники регистрации временных совпадений. Однако, оценка погрешности в определении временных параметров быстрых процессов как в описании применяемых методик, так и в анализе полученных результатов, в частности, в экспериментах по времени совпадения, полностью отсутствует.
2. Рисунок - 2.17. Низкоэнергетическая часть спектров возбуждения быстрых компонент затухания люминесценции является определяющей в интерпретации результатов и обосновании зонной модели, предложенной автором и показанной на рисунке 2.19. С

ростом энергии SR-возбуждения наблюдается непрерывный рост выхода люминесценции, это указывает, что возможен вклад высших порядков SR-возбуждения в формирование приведенных спектров возбуждения люминесценции в низкоэнергетической области. Влияние высших порядков возбуждения на современных синхротронах является известной проблемой и на нее следовало бы обратить внимание. Кроме того, и сами спектры возбуждения люминесценции в широкой ВУФ - ультрамягкой рентгеновской области (рисунок 2.17) уникальны, но не анализируются, тогда не понятно - зачем они показаны, какая информация в них содержится в контексте рассматриваемого вопроса.

3. При исследовании механизмов переноса энергии в кристаллах  $\text{SrF}_2$ , активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , автор применяет так называемый метод инженерии запрещенной зоны, используя в качестве соактиватора ионы  $\text{In}^{3+}$ . Во-первых, не понятно обоснование выбора соактиватора. Во-вторых, согласно работе [119] (RCS Advances, 2020) на основании DFT-расчетов и измерения спектров поглощения делается заключение, что  $E_g$  уменьшается почти на 2 эВ при 7 мол.%  $\text{In}^{3+}$ . Однако, коэффициент поглощения измерен в ограниченном диапазоне лишь до  $\sim 35 \text{ см}^{-1}$  и представленный на рис. 1.12 спектр поглощения, как альтернатива, может формироваться электронными переходами с участием дефектов. И наконец, спектры возбуждения люминесценции АЛЭ и  $\text{Ce}^{3+}$  в соактивированных образцах могли бы прояснить этот вопрос. Странно, почему автор не приводит эти спектры, имея в арсенале синхротронное излучение ВУФ-диапазона.
4. Часть рисунков диссертации и автореферата не соответствуют требованиям, предъявляемым к оформлению диссертаций. Нет единообразия в представлении рисунков. Часть рисунков содержит обозначения осей с использованием кириллицы, часть на английском языке, в некоторых по оси абсцисс указаны просто  $\lambda$  или  $E$ . Кроме того часть рисунков является фотографией результатов программной обработки, или расчетов, или схемы измерений, содержит не комментируемую в тексте информацию, например, рисунки – 2.3, 2.13, 2.9, 2.18, 2.20 и др. В тексте диссертации и автореферата содержится ряд неточностей и разногласий, в частности, в разделе по определению абсолютного световыхода сцинтилляторов (стр. 24, 25 и Таблица 2.1), рис. 5 и подрисуночная подпись в автореферате и рис. 3.8 в диссертации и т. п.

5. В Главе 1 автор рассматривает температурную зависимость d-f люминесценции примесных ионов  $\text{Pr}^{3+}$  различной концентрации во фторидах ШЗМ. Для объяснения падения выхода примесной люминесценции с понижением температуры привлекаются данные термоактивационной спектроскопии, модель последовательной рекомбинации носителей заряда и так называемая «модель ловушек одного типа». Экспериментальный материал очень насыщен, результаты и их обсуждение подробно представлены на 26 страницах диссертации (стр. 46-72). Однако, понятный для читателя финальный вывод по объяснению температурной зависимости d-f люминесценции  $\text{Pr}^{3+}$  во фторидах ШЗМ не сформулирован ни в заключении, ни в выводах главы 1.

Несмотря на сделанные замечания, работа представляет собой целостное законченное исследование, которое вносит существенный вклад в физику сцинтилляторов, понимание механизмов передачи энергии и радиационного дефектообразования, а также содержит описание нового механизма люминесценции, имеющий потенциально практическое значение. Совокупность полученных в работе результатов можно квалифицировать как научное достижение. По объему представленных экспериментальных данных, по качеству полученных результатов и их апробации в виде докладов на Российских и международных конференциях и публикаций в ведущих специализированных физических российских и международных изданиях диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Проведенные исследования и сформулированные в диссертации защищаемые положения соответствуют направлениям исследований, перечисленных в паспорте научной специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, в частности разделам 1, 3, 4, 6, 7.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Романа Юрьевича Шендрика «Люминесценция и механизмы переноса энергии в галогенсодержащих материалах» является самостоятельным законченным научным исследованием, в котором решены сформулированные автором научно-практические задачи, исследованы процессы переноса энергии электронных возбуждений в сцинтилляционных материалах, получены результаты, имеющие

существенное значение в рамках специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния. Диссертационная работа полностью соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 пункты 9 – 14, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Роман Юрьевич Шендрик – **заслуживает** присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук  
по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников и диэлектриков»,  
профессор, профессор кафедры Экспериментальной физики  
Физико-технологического института Уральского федерального университета  
имени Первого президента России Б.Н. Ельцина

17.03.2026 г.

Пустоваров Владимир Алексеевич

Адрес места работы: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

Раб. тел.: +7 (343) 375-47-11; +7 (912) 261-1682

E-mail: [v.a.pustovarov@urfu.ru](mailto:v.a.pustovarov@urfu.ru)

Я, нижеподписавшийся, даю согласие на обработку моих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертационной работы Шендрика Романа Юрьевича, и их дальнейшую обработку.

Подпись В. А. Пустоварова заверяю :

Ученый секретарь Ученого совета Уральского  
федерального университета имени Первого  
президента России Б.Н. Ельцина

  
В.А. Морозова  
