

«Утверждаю»

Директор
Федерального государственного
бюджетного научного учреждения
«Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр
Сибирского отделения
Российской академии наук»
(ФИЦ КНЦ СО РАН),
член-корр. РАН



А. А. Шпедт

« 19 » 02 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертационную работу 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

Исследования в области физики сцинтилляторов представляют собой важную составляющую современной науки, одновременно относящуюся и к спектроскопии, и к материаловедению. Физика процессов, приводящих к сцинтилляции, обладает высокой специфичностью по отношению, скажем, к обычной фотолюминесценции, поскольку эти процессы затрагивают более широкий диапазон электронной структуры материалов-сцинтилляторов; как следствие, процессы переноса усложняются и требуют большей тщательности при анализе экспериментальных данных. В то же время эти исследования имеют высокую практическую значимость ввиду широкого применения детекторов высокоэнергетических частиц и гамма-излучения в самых различных областях, от поиска полезных ископаемых до фундаментальных проблем устройства материи и Вселенной. За более чем вековую историю исследований сцинтилляционных материалов выполнено немало обширных исследований, освещающих важные аспекты физики процессов сцинтилляции и их связи со свойствами материалов. Вместе с тем и в настоящее время в этой области остается ряд пробелов, требующих внимания исследователей. В этом контексте диссертационная работа Романа Юрьевича Шендрика, выполненная на уровне, соответствующем мировому уровню исследований в данной области, может быть смело занесена в список упомянутых выше обширных исследований, улучшающих целостность общей картины фундаментальной физики сцинтилляционных материалов и отвечающих на новые вопросы, возникающие из новых практических приложений. Таким образом, актуальность выполненного исследования вполне очевидна.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объем работы составляет 318 стра-

ниц машинописного текста, включая 141 иллюстрацию, 15 таблиц и 509 ссылок на литературные источники.

Во введении дан исторический обзор развития сцинтилляторов, плавно перетекающий в описание текущих проблем этой области физики материалов, что позволяет сформулировать цель работы, обосновать её актуальность, сформулировать задачи работы. Далее, во введении сформулированы положения, выносимые на защиту, их научная новизна и практическая значимость результатов, представлены методы исследования, обосновывается достоверность результатов, приведена информация об апробации результатов, основных публикациях, личном вкладе, соответствии паспорту специальности, а также общие сведения о диссертационной работе.

В первой главе описана методология роста образцов и основные экспериментальные методики их характеристики. Приведены экспериментальные результаты исследований сцинтилляции кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} , а также впервые исследована сцинтилляция кристаллов CaF_2 и SrF_2 , активированных ионами Ce^{2+} и Pr^{2+} . Установлено, что соактивация $\text{SrF}_2:\text{Ce}^{3+}$ индием позволяет подавлять интенсивность медленной компоненты люминесценции. Анализ процессов переноса в кристаллах с Pr^{3+} выполнен на высоком техническом уровне с использованием двух стробирующих интервалов и привлечением данных термолюминесценции, что позволило получить принципиально новые достоверные результаты.

Во второй главе автор успешно развивает достижения советской научной школы П. А. Родного, которой принадлежит приоритет в открытии сверхбыстрой люминесценции во фторидах. Автором исследованы твёрдые растворы в системе Ba-La-F и убедительно показано, что наблюдаемая сверхбыстрая люминесценция не является кросс-люминесценцией традиционного типа, а обусловлена переходами между основными оболочками бария и лантана. Построена модель процессов переноса возбуждения в зонной структуре твердых растворов. Получены значения интервала регистрации совпадений до 24 пс, близкого к теоретическому пределу, и указаны перспективы его дальнейшего уменьшения. Установлен оптимальный состав твёрдого раствора, который является конкурентоспособным с существующими сцинтилляторами для времяпролетной компьютерной и позитронно-эмиссионной томографии.

В третьей главе диссертации автор обращается к исследованию сцинтилляционных свойств галоидных кристаллов с химическими составами, ориентированными на достижение высоких световых выходов и, следовательно, высокой энергетической чувствительности. К таким кристаллам относятся бромиды, иодиды и смешанные бромиды-йодиды. В ходе исследований проведена спектральная идентификация полос поглощения F-центров в кристаллах щелочноземельных галоидов смешанного анионного состава, идентифицированы конфигурации и параметры дырочных центров в кристаллах BaBrI . Обнаружены два типа автолокализованных экситонов, существующих в кри-

сталлах щелочноземельных галоидов смешанного анионного состава, и показано, что экситон типа А представляет собой пару $F(I)-I_2^-$, а экситоны типа Б существуют в двух близких конфигурациях: $F(I)-BrI^-$ и $F(Br)-IBr^-$. Экспериментально и теоретически определены энергетические барьеры переходов между конфигурациями экситонов типа Б. Измерены спектры возбуждения и люминесценции экситонов типа А и типа Б. Установлено, что свечение экситонов типа А наблюдается только при температурах ниже 200 К в области 4 эВ, тогда как люминесценция экситонов типа Б наблюдается и при комнатной температуре в области 2.5 эВ.

В четвертой главе диссертации продолжены исследования кристаллов смешанного анионного состава $MeBrI$ и $MeClI$ ($Me = Ba, Sr$), на этот раз активированных редкоземельными ионами (Ce^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+}). Наибольшее внимание уделено кристаллу $BaBrI$, при активации которого самарием получен наиболее перспективный сцинтилляционный материал с люминесценцией в красной области, что благоприятствует регистрации кремниевыми детекторами с лавинным усилением. В кристаллах $BaBrI:Ce^{3+}$ выявлены два способа компенсации заряда гетеровалентного заместителя – с междоузельным компенсатором, анионом брома или йода, либо анионами кислорода в узлах. В спектре люминесценции центров первого типа наблюдается характерный дублет в области 370 нм, а люминесценция центров второго типа смещена в более длинноволновую область с максимумом 480 нм. В спектре возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} наблюдается пять полос, соответствующих расщеплению кристаллическим полем 5d состояния ионов Ce^{3+} .

В кристаллах $BaBrI$, $BaClI$, $SrBrI$ и $SrClI$ экспериментально установлены энергии 4f-5d переходов в ионах Eu^{2+} и энергетический зазор расстояния от возбужденного 5d состояния иона Eu^{2+} до дна зоны проводимости. Измерены световые выходы и относительные интегральные интенсивности рентгенолюминесценции в кристаллах, активированных ионами Eu^{2+} , Sm^{2+} и Yb^{2+} . Показано, что «быстрый» перенос энергии носителей заряда на ионы активатора связан с резонансной передачей, а задержанный перенос энергии обусловлен рекомбинацией дырок, статистически распределённых на разных расстояниях от иона лантаноида. Подробно описан механизм этого процесса. Результаты позволили распространить построение диаграмм Доренбоса для новых типов кристаллов.

Пятая глава диссертации посвящена исследованию радиационно-индуцированных процессов в субнанопористых алюмосиликатах с внедренными в поры атомами галогенов либо иных молекулярных включений. Интерес к подобным объектам обусловлен повышенной по сравнению с галогенидами щелочноземельных элементов радиационной стойкостью. Автором впервые исследована собственная люминесценция нескольких разновидностей нанопористых алюмосиликатов, таких как канкринит и разновидности скаполита. В частности, с помощью оптической и ЭПР-спектроскопии установлено, что синяя окраска скаполита обусловлена радикалами CO_3^- , которые могут

быть удалены путём отжига и вновь сформированы в виде радикалов путём радиационного воздействия на содержащие CO_3 фрагменты кристаллической структуры. Для канкринита естественная окраска практически отсутствует, однако её можно сформировать при радиационном воздействии с образованием тех же радикалов, а впоследствии обесцветить путём отжига. Подробно рассмотрены процессы преобразования энергии ионизирующего излучения в дефекты через посредство экситонного механизма. В целом, считается, что экситонные механизмы переноса в оксидных кристаллах не проявляются, однако в данных нанопроистых оксидных кристаллах применение экситонной картины процессов преобразования энергии оказалось обоснованным.

В Заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы. Среди них особо надо отметить следующие.

1. Данную диссертацию отличает комплексность и многосторонность исследований с привлечением, в том числе, уникального оборудования Института геохимии СО РАН и ряда международных научных центров. В работе собран и проанализирован большой объём экспериментальных данных. Немаловажно, что работа базируется на опыте исследований галоидных кристаллов, накопленном в Иркутском научном центре на протяжении более чем 75 лет, способствует сохранению и развитию этого опыта.

2. Установлено, что в кристаллах щелочноземельных фторидов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 наиболее эффективным механизмом передачи энергии на ионы активатора Ce^{3+} является резонансный экситонный механизм. Именно наличие такого механизма обуславливает относительно высокий световой кристаллов, активированных ионами церия.

В кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Pr^{3+} , экситонный механизм малоэффективен и имеет место последовательный электрондырочный захват на ионах празеодима. Это приводит к низкому световому выходу таких кристаллов.

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 реализована стратегия управления шириной запрещённой зоны в кристаллах фторида стронция.

3. 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 времяпролётной томографии.

4. В щелочноземельных галоидах смешанного анионного состава BaBrI имеют место три конфигурации автолокализованных экситонов, которые от-

носятся к двум типам, причем экситоны типа А представляют собой $F(I)-(I2)^-$ пару, а экситоны типа Б представляют собой пары $F(I)-(BrI)^-$ и $F(Br)-(IBr)^-$.

6. Передача возбуждения от экситонов на двухвалентные ионы активатора в кристаллах $BaBrI$ зависит от типа экситона: для ионов Sm^{2+} она существенно более эффективна от экситонов типа Б, в то время как для ионов Eu^{2+} и Yb^{2+} преобладает резонансный перенос от экситонов типа А.

6. На основании экспериментальных данных построены VRBE-диаграммы (Доренбоса) расположения уровней ионов двух- и трехвалентных лантаноидов для кристаллов $SrBrI$, $BaBrI$ и $BaClI$.

7. 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 CO_3^- , и дырочного центра, радикал-аниона CO_3^- .

8. Кристаллы $BaBrI$, активированные ионами Sm^{2+} , излучающие в красной области спектра, являются перспективными рентгеновскими люминофорами, совместимыми с лавинными фотодиодами.

9. Кристаллы $BaBrI$, активированные ионами Yb^{2+} , являются перспективными рентгеновскими люминофорами, совместимыми с кремниевыми лавинными фотодиодами.

Результаты диссертации были всесторонне опубликованы и обнародованы на профильных российских и международных конференциях. Автором опубликовано 34 статьи в рецензируемых журналах, получено одно авторское свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Научная новизна результатов:

1. 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.

2. 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 результатов:

1. Обнаружены новые перспективные сцинтилляторы, излучающие в красной области спектра, а также быстрые сцинтилляторы для времяпролётной томографии.

2. Разработано веб-приложение АрДИ для автоматической обработки спектральных данных.

Автореферат полностью соответствует содержанию и структуре диссертации, корректно отражает основные результаты работы.

Замечания к работе:

1. Ряд полученных автором результатов позволяют развивать науку о сцинтилляторах в плане перехода от стратегии «cook and look» к стратегии третьего типа (которую можно назвать «full control»). Однако не все из них нашли отражение в защищаемых положениях, из которых лишь Положение 2 косвенно относится к концепции full control и могло бы быть улучшено путём дополнения формулировки о том, как можно управлять постоянной времени сверхбыстрого распада в рассматриваемой системе Ва-La-F. Заслуживают упоминания в защищаемых положениях и результаты по подавлению медленной люминесценции за счёт зонного инжиниринга.

2. Рис. 2.14 представлен в шкале соотношений интенсивности, что является более впечатляющим. Однако для широкого читателя лучше было бы представить его в виде % быстрого вклада по вертикальной оси.

3. В кратком обзоре автор лишь упоминает и практически не комментирует свойства новых сцинтилляторов со структурой перовскита, хотя его мнение об их исключительно высокой световой эффективности представляет интерес.

4. В работе используется термин «экситон» как применительно к квази-частицам, автолокализованным на неискажённой решётке, так и к F-H парам. Для специалистов в области физики галоидных кристаллов это не вызывает проблем, поскольку энергетический барьер между этими состояниями может быть порядка 100 мэВ, но более широкий круг читателей это может ввести в заблуждение.

5. Автор успешно привлекает к анализу результатов квантово-химические расчёты, в частности, при анализе зонной структуры системы Ва-La-F. Однако не были привлечены первопринципные методы расчёта автолокализованных экситонов, что, возможно, ещё больше усилило бы степень понимания некоторых результатов.

6. На Рис. 1.11 постоянные времени 2,8, 9 и 280 мкс, а в описании к этому рисунку вместо 2,8 мкс фигурирует 130 нс (в 21 раз меньше). Также имеется несогласование между критическим радиусом в таблице 1.3 и текстом.

7. При обсуждении интервала регистрации совпадений СТР иногда в положительном смысле используется эпитет «низкое», а иногда – «высокое», что объясняется разной семантикой русского и английского терминов.

Указанные недостатки не влияют на общую положительную оценку. Диссертационная работа Шендрика Р. Ю. «Люминесценция и механизмы переноса энергии в галогенсодержащих материалах» является самостоятельным законченным научным исследованием, в рамках которого решена научно-практическая проблема, связанная с исследованием физических процессов, протекающих в новых типах сцинтилляторов. Результаты диссертации являются новыми, обладают высокой научной и практической значимостью. Тематика диссертации соответствует специальности 1.3.8 – Физика конденса-

рованного состояния (физико-математические науки) по частям исследования «Новые принципы построения оптических систем и инструментов», «Развитие физических основ молекулярной оптики и спектроскопии», «Физические основы процессов люминесценции и спектроскопических методов исследования веществ» (пп. 4, 5, 7 паспорта специальности).

Диссертация удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Шендрик Роман Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв на диссертационную работу Шендрика Р. Ю. заслушан и утвержден на семинаре отдела оптики Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН 11 февраля 2026 г., протокол № 12.

Отзыв составили:

Василий Филиппович Шабанов
Научный руководитель ФИЦ КНЦ СО РАН,
доктор физико-математических наук (01.04.05 – Оптика),
академик РАН
shabanov@ksc.krasn.ru

Александр Сергеевич Александровский
Старший научный сотрудник ИФ СО РАН
кандидат физико-математических наук (01.04.05– Оптика),
aleksandrovsky@kirensky.ru

Подписи В. Ф. Шабанова, А. С. Александровского заверяю

Главный ученый секретарь ФИЦ КНЦ СО РАН
кандидат физ.-мат. наук



П. Г. Шкур'ев

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»
ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50