ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Шалаева Алексея Александровича

«Получение и оптические свойства кристаллических и аморфных функциональных материалов, легированных редкоземельными и переходными ионами», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

1. Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Шалаева А.А. посвящена решению важной научно-технической проблемы — созданию физико-технологических основ получения новых функциональных материалов (кристаллических сцинтилляторов, запоминающих люминофоров и модифицированных кварцевых стекол) с прогнозируемыми оптическими свойствами. Актуальность темы не вызывает сомнений и продиктована несколькими факторами.

Во-первых, в условиях современного технологического развития и импортозамещения остро стоит вопрос создания отечественной элементной базы для детекторов ионизирующего излучения, используемых в медицине (компьютерная томография, позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ), маммография), системах радиационного контроля и безопасности. Во-вторых, для мощной лазерной техники требуются термостойкие оптические материалы — люминесцентные детекторы, светофильтры, отсекающие жесткое ультрафиолетовое излучение, безозоновые колбы для систем накачки мощных лазеров. В-третьих, работа базируется на использовании уникального отечественного сырья — высокочистых кварцитов месторождения Бурал-Сардык в Восточном Саяне, что напрямую решает задачи укрепления минерально-сырьевой безопасности страны и соответствует приоритетным направлениям «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации». Таким образом, тема диссертации является своевременной и значимой как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

2. Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 275 наименований. Работа изложена на 222 страницах машинописного текста, хорошо иллюстрирована рисунками и таблицами.

Во введении автором убедительно обоснована актуальность, сформулированы цель и комплекс задач, выделены научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Четко представлены 4 положения, выносимые на защиту.

В первом защищаемом положении обсуждается влияние легирования кристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$ щелочными металлами Na^+, K^+, Rb^+ на интенсивность фотостимулированной люминесценции и смещение спектра стимуляции в длинноволновую сторону.

Второе защищаемое положение посвящено вопросу повышения оптического качества кристаллов BaBrI, BaClI и SrBrI при их выращивании на многозонной термической установке.

В третьем защищаемом положении обсуждается получение легированных Ti и Ce «безозоновых» кварцевых стёкол из высокочистых кварцитов Восточного Саяна с практически полным поглощением излучения в ультрафиолетовой области от 3,8 эВ (320 нм).

В четвертом защищаемом положении утверждается, что характер люминесценции кислородно-дефицитных Ge-ODC (II) центров может служить структурно чувствительным маркером при анализе кварцевых стёкол.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы. В первой части главы автор систематизирует современные представления о физике работы запоминающих люминофоров на основе $BaFBr:Eu^{2+}$. Особое внимание уделено критическому анализу мономолекулярной и бимолекулярной моделей фотостимулированной люминесценции (ФСЛ). Показано, что, несмотря на многолетние исследования, роль различных типов F-центров и кислородных примесей остается предметом дискуссий. Во второй части главы рассмотрены сцинтилляторы на основе дигалоидов бария (BaBrI, BaClI), проведен анализ их преимуществ (высокий световыход) и недостатков (гигроскопичность, склонность к растрескиванию в процессе охлаждения после кристаллизации). Третья часть главы посвящена кварцевому стеклу: детально рассмотрены полиморфные модификации SiO_2, современные представления о структуре стекла и природе кислородно-дефицитных центров (ODC). Анализ литературы позволил автору корректно поставить задачи собственного исследования.

Вторая глава носит методический характер. Подробно описано модернизированное ростовое оборудование: установки Редмет-10М (метод Штебера), многозонная термическая установка (МТУ) для выращивания кристаллов методом

Бриджмена, установка УВК-1 для выращивания кристаллов методом Чохральского. Важно, что при выборе метода выращивания кристаллов, автор не просто перечисляет аппаратные решения, но и обосновывает их выбор применительно к конкретным физико-химическим свойствам материалов (например, использование графитовых тиглей для фторидов, кварцевых вакуумированных ампул — для гигроскопичных йодидов). Нужно отметить, что в работе использовались практически все современные методы исследования полученных экспериментальных образцов. Описаны методы исследования: оптическая и люминесцентная спектроскопия, а также рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, электронно-зондовая рентгеновская микроскопия.

Третья глава — ключевая в части исследования запоминающих люминофоров. Автором впервые разработан способ выращивания кристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$ методом Штебера в графитовом тигле с плоским дном. Это техническое решение позволило получать ориентированные бездефектные кристаллы без использования специальной затравки. Наиболее важным результатом главы является предложенный подход к легированию кристаллов щелочными металлами (Na, K, Rb). С использованием атомно-эмиссионного анализа показано, что лишь малая доля примеси входит в кристалл, однако этого достаточно для кардинального изменения свойств. Установлено, что легирование натрием (исходная концентрация 5%) увеличивает интенсивность ФСЛ более чем на порядок и смещает спектр стимуляции с 2,18 эВ до 2,06 эВ (красное смещение). Автором убедительно доказано, что эффект связан с образованием $F_A(Br^-)$-центров, полоса поглощения которых смещена в низкоэнергетическую область. В этой главе также представлены результаты по облучению кристаллов тяжелыми ионами (Kr, N), выявившие образование кислородно-вакансионных центров различной структуры и макродефектов (треков, хиллоков), существенно влияющих на люминесценцию.

Четвертая глава посвящена получению и исследованию перспективных сцинтилляционных материалов — кристаллов BaBrI, BaClI и SrBrI, легированных ионами Eu^{2+}, Ce^{3+} и Sm^{2+}. Автором проведена большая технологическая работа: впервые детально изучены фазовые диаграммы систем $BaBr_2$-BaI_2, $BaCl_2$-BaI_2 и $SrBr_2$-SrI_2 методами ДСК/ТГ, определены оптимальные режимы дегидратации гигроскопичного сырья. Предложена оригинальная методика фильтрации расплава через кварцевый фильтр для удаления кислородсодержащих примесей. Кристаллографическая новизна работы заключается в том, что автором впервые определены параметры элементарной ячейки для монокристаллов BaClI и установлена их пространственная группа (*Pnma*). Спектральные

исследования показали, что ширина запрещенной зоны исследованных кристаллов лежит в диапазоне 5,58–6,26 эВ. Световыход кристаллов $BaBrI:Eu^{2+}$ оценен в 74000 фотон/МэВ, что соответствует мировому уровню. Исследование кристаллов с Ce^{3+} и Sm^{2+} позволило выявить два типа центров свечения и оценить кинетику затухания люминесценции, что важно для практического применения.

Пятая глава посвящена получению кварцевых стекол из высокочистых кварцитов месторождения Бурал-Сардык. Основным результатом является установление факта, что стекла из концентратов различных кристаллических модификаций «наследуют» структуру исходного материала и имеют разный ближний порядок, унаследованный от исходной кристаллической фазы. Сравнивая стекла, полученные из α-кварца и из кристобалита, автор методами РФА и РЭМ показывает, что стекло из кристобалита обладает более высокой устойчивостью к поверхностной кристаллизации. Разработана методика легирования стекла церием и титаном («мокрый» способ), позволяющая получать оптические материалы с практически полным поглощением в УФ-области начиная с энергии 5,3 эВ (230 нм), что делает данные материалы перспективными для создания термостойких светофильтров и ламп накачки высокомощных лазеров. Важным фундаментальным результатом является обнаружение корреляции между фазовым составом исходного сырья и соотношением интенсивностей синглетной и триплетной люминесценции Ge-ODC(II) центров. Это позволило предложить люминесцентную методику как структурно чувствительный маркер для анализа кварцевых стекол.

В заключении сформулированы основные итоги работы, которые полностью соответствуют поставленным задачам и отражают научную новизну и практическую значимость.

3. Научная новизна и практическая значимость

Научная новизна диссертационной работы не вызывает сомнений и заключается в следующем:

1. Впервые разработан и реализован метод выращивания ориентированных монокристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$ в графитовом тигле с плоским дном (метод Штебера). Установлено, что легирование кристаллов щелочными металлами (Na, K, Rb) приводит к формированию зарядокомпенсирующих вакансий брома и образованию $FA(Br^-)$ центров, ответственных за увеличение интенсивности ФСЛ более чем в 10 раз и смещение спектра стимуляции в красную область на 0,12 эВ.

2. Впервые построена фазовая диаграмма системы $BaBr_2$-BaI_2, подтверждающая неограниченную растворимость компонентов и образование непрерывного ряда твердых растворов замещения. Для монокристаллов BaClI впервые получены и уточнены кристаллографические данные (параметры решетки, пространственная группа *Pnma*).

3. Впервые прямым методом (по амплитудным спектрам импульсов) для кристаллов BaBrI,BaClI и SrBrI, легированных Eu^{2+}, оценен световыход люминесценции и определена ширина запрещенной зоны по краю фундаментального поглощения (5,58–6,26 эВ).

4. Впервые для кварцевых стекол, полученных из концентратов кварцитов, установлена зависимость их структуры и свойств от кристаллической модификации исходного сырья. Показано, что стекло из концентрата кристобалита более устойчиво к кристаллизации. Найдено оптимальное соотношение легирующих примесей Ti и Ce (0,01% и 0,001%), обеспечивающее практически полное поглощение УФ-излучения, начиная от 3,8 эВ (320 нм).

5. Впервые предложено использовать соотношение интенсивностей синглетной и триплетной люминесценции Ge-ODC(II) центров в качестве структурно-чувствительного маркера для диагностики ближнего порядка кварцевых стекол.

Практическая значимость работы подтверждена актами внедрения ее результатов в производственную деятельность Опытного участка ИГХ СО РАН и АО «Кварцевые материалы» при получении оптических материалов. Разработанные методики позволяют:

- получать запоминающие люминофоры с повышенной чувствительностью и сдвигом спектра стимуляции в более удобную для считывания красную область.
- выращивать высокоэффективные сцинтилляционные кристаллы (BaBrI:Eu) с выходом до 74000 фотон/МэВ для детекторов нового поколения;
- получать термостойкое кварцевое стекло отрезающее УФ-составляющую спектра поглощения, начиная от 230 нм, используемое для изготовления оболочек (колб) импульсных ламп накачки оконечных каскадов лазерных установок большой мощности.

4. Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным использованием современных и взаимодополняющих экспериментальных методов (РСА, ДСК/ТГ, РФА,

оптическая и люминесцентная спектроскопия, МС-ИСП, электронно-зондовая рентгеновская микроскопия), проведением измерений на сертифицированном оборудовании центров коллективного пользования, а также воспроизводимостью результатов. Выводы диссертации логически вытекают из экспериментальных данных и не противоречат известным фундаментальным представлениям физики конденсированного состояния.

5. Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертации прошли широкую апробацию на многочисленных российских и международных конференциях высокого уровня (SCINT, LUMDETR, EURODIM, ICCG и др.). По теме диссертации опубликовано 29 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК и индексируемых в базах Scopus, Web of Science. Количество и уровень публикаций полностью отражают содержание диссертации и соответствуют требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям.

6. Замечания по диссертационной работе и автореферату

При общей высокой положительной оценке диссертационной работы, необходимо высказать ряд замечаний:

1. При легировании кристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$примесями щелочных металлов концентрация натрия в кристалле составляет 0,0004- 0,0024% (Таблица 8), а K - 0,005 - 0,01%. Возникает вопрос: какова воспроизводимость спектральных характеристик при столь малых и трудно контролируемых концентрациях?

2. К фазовой диаграмме $BaBr_2$-BaI_2 (Глава 4.1). Кстати, глава начинается с описки в первом предложении «Кристаллы BaBrI, BaClI и SrBrI имеют ромбическую кристаллическую структуру типа $PbCl_2$ [44], в которой ионы европия заменяют ионы бария и стронция, соответственно.» В тексте отсутствуют данные по термическим свойствам BaI_2. Известно, что йодид бария при нагреве на воздухе плавится при 711°C с разложением. Учитывали ли вы изменение состава расплава за счет этого явления? Или в атмосфере аргона иодид бария остается стабильным? Если нет, то это может отразиться на точности определения линии ликвидуса.
3. При описании методики фильтрации расплава через кварцевый фильтр не сказано, проводился ли контроль химической чистоты самого фильтра и не является ли он источником дополнительного загрязнения микропримесями.

4. Автор делает вывод о том, что стекло «наследует» ближний порядок исходной фазы. Это подтверждается как устойчивостью к кристаллизации, так и люминесценцией Ge-ODC(II) центров. Однако остается открытым вопрос: является ли это наследственное различие чисто структурным (разброс углов Si-O-Si) или оно также связано с различным содержанием возможных остаточных (например, OH-групп) в стеклах, полученных из разных модификаций?

5. Технические замечания. В тексте диссертации встречаются отдельные опечатки и неточности (например, на стр. 4 – *щелочногаллоидные*, стр. 5 - *щелочноземельные и галоидные кристаллы*, стр. 70 - *галоидов йода*, стр. 80 – *тор*.

6. В диссертации используются разные обозначения давления. Например, на стр. 77 можно встретить мм рт. ст., атм и бар, а на стр. 80 - торр. Лучше было бы придерживаться одной системы единиц измерения давления или обойтись хотя бы без бар и торр.

7. В тексте диссертации и автореферата, а также в первом защищаемом положении используется термин «спектр стимуляции» по отношению к «фотостимулированной люминесценции», что, по моему мнению, соответствует лабораторному жаргону. В защищаемом положении было бы достаточно написать «…приводит к росту интенсивности фотолюминесценции и к смещению её спектра в длинноволновую область».

8. В тексте и подрисуночной подписи к рис.5 автореферата и рис.48 диссертации говорится об увеличении объема кристаллической решетки. Очевидно, что речь идет об увеличении объема элементарной ячейки кристаллической решетки.

9. Ознакомление с диссертацией А.А. Шалаева навело также на размышления о том, что в одной работе объединены результаты исследований по двум совершенно различным объектам. С одной стороны, было бы правильно разделить исследования кристаллических галоидных материалов и кварцевого стекла, которые в данной работе объединяют только некоторые методы исследований физико-химических свойств. С другой стороны, совмещение данных объектов в одной диссертации показывает универсальность и широкий научный кругозор соискателя. Данное противоречие может быть легко устранено в дальнейшем, например, путем издания двух монографий по материалам данного диссертационного исследования.

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают основных защищаемых положений и не снижают общей научной и практической ценности диссертационной работы.

7. Заключение

Диссертация Шалаева Алексея Александровича является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические и технологические положения, совокупность которых можно квалифицировать как серьезное научное достижение в области физики конденсированного состояния и технологии получения функциональных материалов для оптики, сцинтилляционной техники и дозиметрии.

Данная работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (технические науки), в частности, по следующим направлениям исследований: п.1. Экспериментальное изучение физической природы и свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и, в том числе, материалов световодов, как в твёрдом (кристаллы, поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления; п.4. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определёнными свойствами.

По актуальности, объему выполненных исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (ред. от 16.10.2024), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Шалаев Алексей Александрович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния.

Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертации.

Официальный оппонент:

Ученая степень: доктор технических наук, по специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Ученое звание: старший научный сотрудник

Основное место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского Отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН),

Адрес основного места работы: 630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3

Занимаемая должность: заведующий лабораторией роста кристаллов (№447)

Адрес электронной почты: a.e.kokh@gmail.com

Номер рабочего телефона: 8 383 3730526, доб. 8-15

Я, *Кох Александр Егорович,* даю согласие на обработку моих персональных данных диссертационным советом, связанных с его деятельностью.

27.04.2026		/ *Кох Александр Егорович* /
(дата)	(подпись)	(Ф.И.О. оппонента)

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ
ПЕТРОВА Е.Е.
27.04.2026 г.