

На правах рукописи



Шалаев Алексей Александрович

**ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И
АМОРФНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ И ПЕРЕХОДНЫМИ ИОНАМИ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Улан-Удэ – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Непомнящих Александр Иосифович

Официальные оппоненты: **Шамирзаев Тимур Сезгирович**, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики и технологии гетероструктур

Кох Александр Егорович, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией роста кристаллов

Никифоров Сергей Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой физических методов и приборов контроля качества

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Защита состоится 5 июня 2026 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.1.463.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института монголоведения, буддологии и тибетологии Сибирского отделения Российской академии наук и на сайте ИФМ СО РАН: <http://ipms.bscnet.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н.

А. Э. Зелёная

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В условиях экономических ограничений становятся важными задачи поиска новых функциональных материалов, которые имеют прикладное значение в сферах ядерной безопасности, радиационного контроля, противодействия терроризму. В нашей стране большое внимание уделяется разработкам отечественных оптических, композиционных и керамических материалов на основе уникального по своим свойствам кварцевого сырья российских месторождений для нужд промышленности и оборонного комплекса. Эти направления являются приоритетными в государственной программе «Научно-технологического развития Российской Федерации» и обозначены в «Стратегии национальной безопасности Российской Федерации». В данном контексте щелочноземельные и галоидные кристаллы, легированные редкоземельными ионами, представляют собой перспективный материал для создания новых эффективных люминофоров и сцинтилляционных детекторов с коротким временем затухания люминесценции и высоким световыходом. Тем не менее, на сегодняшний день недостаточная разработка технологий получения таких материалов, обусловленная их специфическими характеристиками, такими как гигроскопичность, порождает необходимость в поиске новых подходов и методик для выращивания перспективных люминесцентных кристаллов хорошего оптического качества.

Особый акцент в лазерно-оптическом приборостроении делается на разработку термостойких люминесцентных материалов и светофильтров. Поставленные задачи можно успешно решать, используя кварцевое стекло, легированное редкоземельными и переходными ионами. Модифицированное кварцевое стекло, отсекающее ультрафиолетовую область спектра («Ozone-free glass»), используется, например, для систем накачки мощных лазеров или в качестве активных световодов волоконных лазеров, световых переизлучателей и катодолюминесцирующих экранов. Поэтому новые методики легирования кварцевого стекла редкоземельными элементами представляют интерес как для лабораторных исследований, так и для их промышленного применения.

В ряде задач, в том числе выдвигаемых военно-промышленным комплексом, возникает необходимость получения термостойкой кварцевой керамики, например, для изготовления радиопрозрачных оболочек антенных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов или производства кварцевых тиглей для выплавки сверхчистого кремния. Однако, используя кварцевые материалы при высоких температурах и критических скоростях нагрева, необходимо учитывать особенности их кристаллизации. Результаты

таких исследований важны при проектировании и изготовлении продукции двойного назначения.

Цель данной работы заключается в разработке физико-технологических основ получения эффективных кристаллических и аморфных функциональных материалов с прогнозируемыми свойствами.

Для достижения указанной цели решался следующий комплекс задач:

- разработать метод выращивания монокристаллов BaFBr:Eu^{2+} с целью повышения эффективности люминесцентных свойств (рост интенсивности люминесценции и сдвиг длины волны спектра стимуляции в красную область) путём легирования люминофора ионами щелочных металлов.

- разработать метод выращивания монокристаллов на основе солей BaXY ($\text{XY} = \text{Br, Cl, I}$), легированных ионами редкоземельных элементов, изучить их люминесцентные свойства, оценить перспективу создания на их основе эффективных детекторов ионизирующего излучения;

- получить кварцевые стёкла из кварцитов месторождения Восточного Саяна как беспримесные, так и легированные редкоземельными и переходными ионами.

- провести комплексное исследование процессов кристаллизации и размягчения полученного кварцевого стекла с целью оценки его соответствия производственным требованиям.

- изучить спектральные и люминесцентные свойства кварцевых стёкол, легированных ионами церия и титана, с перспективой их использования для изготовления термостойких светофильтров, люминофоров, сцинтилляторов и продукции двойного назначения.

Диссертация посвящена получению эффективных кристаллических и аморфных материалов с прогнозируемыми свойствами путём развития методов выращивания кристаллов щелочноземельных галоидов и наплава кварцевых стёкол. В процессе исследования изучается взаимосвязь структуры кристаллов и стёкол с оптическими и физическими характеристиками этих материалов. Рассматриваемые группы кристаллов дигалоидов бария характеризуются свойствами, которые связаны с различием их кристаллических структур, а значит и с различными типами радиационных дефектов, механизмами их образования и процессами переноса энергии. Дигалоиды на основе солей $\text{BaX}_2\text{-BaY}_2$ ($\text{XY} = \text{Br, Cl, I}$) являются перспективными сцинтилляционными материалами с высоким световыходом люминесценции. Дигалоиды на основе солей $\text{BaF}_2\text{-BaX}_2$ ($\text{X} = \text{Br, Cl}$) проявляют себя как запоминающие люминофоры, при радиационном облучении которых эффективно создаются электронные центры, играющие роль ловушек в процессе фотостимулированной люминесценции (ФСЛ). Физические свойства кварцевого стекла, включая одну

из ключевых характеристик – устойчивость к кристаллизации, зависят от особенностей структуры и химического состава исходного кварцевого материала. Эти характеристики определяют возможность использования кварцевых изделий при высоких температурах и значительных скоростях нагрева.

Понимание этих закономерностей позволяет получить важные сведения для определения потенциальных направлений повышения эффективности и достижения заданных свойств функциональных материалов.

Научная новизна. Впервые методом Штебера в графитовом тигле с плоским дном были выращены объёмные кристаллы BaFBr:Eu^{2+} . Было показано, что в кристаллах BaFBr:Eu^{2+} при легировании примесями щелочных металлов Na, K, Rb происходит сдвиг спектра стимуляции в длинноволновую сторону и значительный рост интенсивности фотостимулированной люминесценции.

Впервые на основе результатов анализа спектров ДСК и ТГ бинарных систем $\text{BaBr}_2\text{-BaI}_2$, $\text{BaCl}_2\text{-BaI}_2$ и $\text{SrBr}_2\text{-SrI}_2$ было проведено исследование фазовых равновесий этих соединений для подготовки исходной шихты и подбора условий кристаллизации. Была впервые получена фазовая диаграмма системы $\text{BaBr}_2\text{-BaI}_2$, из которой следует, что компоненты BaBr_2 и BaI_2 неограниченно растворимы между собой как в жидком, так и в твёрдом состоянии и представляют непрерывный ряд твёрдых растворов замещения.

Впервые были выращены кристаллы BaBrI , BaClI и SrBrI с малой концентрацией ионов европия (менее одного процента) и по краю оптического поглощения была оценена ширина запрещённой зоны этих кристаллов, которая составляет 5,58 эВ, 6,26 эВ и 5,83 эВ, соответственно. Для монокристаллов BaClI методом рентгеноструктурного анализа впервые получены кристаллографические данные. Прямым способом измерен световой выход люминесценции. Ранее такие оценки выполняли только на порошковых образцах.

Для кварцевых стёкол, изготовленных из высокочистых кварцитов месторождения Восточного Саяна, подобрано оптимальное соотношение примесей Ti и Ce (0,01 % и 0,001 %, соответственно), приводящее к практически полному поглощению в УФ области начиная от 320 нм.

Впервые проведено сравнение свойств кварцевых стёкол, полученных из сырья различных кристаллических модификаций. Установлено, что стекло, полученное из концентрата кристобалита, является более стойким к кристаллизации при термических испытаниях, чем стекло из концентрата α -кварца.

Впервые установлено, что различное соотношение полос синглетной и

триплетной люминесценции Ge-ODC (II) центров зависит от типа кристаллической фазы SiO₂, из которой было получено кварцевое стекло.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Применение метода Штебера дает возможность выращивать ориентированные и бездефектные кристаллы BaFBr:Eu²⁺, применяемые в качестве запоминающих люминофоров. Легирование кристаллов BaFBr:Eu²⁺ примесью Na⁺ приводит к росту интенсивности фотостимулированной люминесценции в несколько раз и сдвигу спектра стимуляции в более удобную для считывания красную область.

На основе анализа процессов роста кристаллов и исследования фазовых равновесий бинарных систем галогенидов разработаны способы выращивания гигроскопичных щелочноземельных галоидных кристаллов, имеющих важное научное и прикладное значение в качестве перспективных сцинтилляционных материалов с высоким световыходом.

Методика легирования исходного материала из кварцитов месторождения Бурал-Сардык позволяет получать модифицированное стекло, отсекающее УФ-составляющую спектра поглощения, начиная от 230 нм, используемое для изготовления оболочек (колб) импульсных ламп накачки оконечных каскадов лазерных установок большой мощности.

Установлено, что стекло, полученное из концентрата кристобалита, является более устойчивым к кристаллизации при термических испытаниях, чем стекло, полученное из концентрата α -кварца. Этот факт может быть важным при изготовлении изделий из кварцевого стекла и керамики для эксплуатации в условиях высоких температур и больших скоростях нагрева.

Показано, что характер люминесценции Ge-ODC (II) центров может служить в качестве структурно чувствительного маркера при анализе кварцевых стёкол.

Практическая значимость диссертационной работы подтверждена актами внедрения её результатов в производственную деятельность Опытного участка ИГХ СО РАН и АО «Кварцевые материалы», а также справкой об использовании результатов диссертации в научной и учебной деятельности ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» по направлениям 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника» и 03.03.02 «Физика».

Методология и методы исследования.

Основная часть исследований выполнялась на экспериментальной базе лаборатории физики монокристаллов ИГХ СО РАН, которая включает в себя ряд установок, позволяющих выращивать кристаллы и исследовать их оптические свойства в диапазоне длин волн от вакуумного ультрафиолета (115 нм) до инфракрасной области (6000 нм) в температурном диапазоне

до 7 К. Аналитические исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

Выращивание исследуемых кристаллов выполнялось модернизированными методами Штебера, Бриджмена и Чохральского на ростовых установках Редмет-10М, ОКБ-8118, УВК и на многозонной термической установке. Наплавление образцов кварцевого стекла проводилось либо в вакууме, либо вакуумно-компрессионным методом на установке для выращивания монокристаллов Редмет-8, рабочая камера которой была существенно доработана для проведения экспериментов в аргоне с повышением давления до 6 бар.

Исследования кристаллической структуры выполнялись на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker AXS Inc, Германия) в Центре коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture (Bruker AXS Inc, Германия) в Байкальском аналитическом центре коллективного пользования ИрИХ СО РАН (г. Иркутск).

Термический анализ выполнялся с использованием синхронного термического анализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) в Лаборатории оксидных систем БИП СО РАН (г. Улан-Удэ).

Поверхности образцов кварцевых стёкол исследовались методом электронно-зондовой рентгеновской микроскопии на микроанализаторе JXA8200 (JEOL Ltd, Япония), оснащённом пятью волновыми спектрометрами и энергодисперсионным спектрометром EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония) в Центре коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН (г. Иркутск).

Эксперименты по облучению кристаллов быстрыми тяжёлыми ионами проводились сотрудниками физико-технического факультета Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилёва на канале для проведения работ по физике твёрдого тела ускорителя ДЦ-60 (Казахстан, г. Астана).

Положения, выносимые на защиту.

1. Легирование кристаллов BaFBr:Eu^{2+} со структурой матлокита щелочными металлами Na^+ , K^+ , Rb^+ в атмосфере гелия с фторированием расплава со скоростью вертикального перемещения границы раздела кристалл-расплав порядка 5 мм/час и при градиенте температурного поля 4-6 град/см приводит к росту интенсивности фотостимулированной люминесценции и к смещению спектра стимуляции в длинноволновую сторону.

2. Предварительная фильтрация расплава с применением фильтра из кварцевого концентрата по визуальной оценке и люминесцентным

характеристикам способствует повышению оптического качества кристаллов BaBrI, BaClI и SrBrI при их выращивании на многозонной термической установке с температурным градиентом, не превышающем $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ и со скоростью роста около $1\text{ мм}/\text{час}$ в вакуумированных кварцевых ампулах.

3. Легирование кварцевого концентрата с применением раствора хлорида церия и суспензии диоксида титана в воде с оптимальным содержанием примесей Ti и Ce $0,01\%$ и $0,001\%$, соответственно, позволяет получать кварцевые стёкла из высокочистых кварцитов Восточного Саяна с практически полным поглощением излучения в ультрафиолетовой области от $3,8\text{ эВ}$.

4. Стекло, полученное из концентрата кристобалита, обладает большей устойчивостью к кристаллизации, чем стекло, полученное из концентрата α -кварца, что связано с различием их структуры. Это подтверждается соотношением полос, соответствующих синглет-синглетным и синглет-триплетным переходам в спектре люминесценции Ge-ODC(II) центров, которое меняется в зависимости от соотношения фазы α -кварца и фазы кристобалита в исходном материале для наплава кварцевого стекла. Характер люминесценции Ge-ODC (II) центров может служить структурно чувствительным маркером при анализе кварцевых стёкол.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждается достаточным количеством экспериментальных наблюдений и современным уровнем привлечённых методов исследования, которые соответствуют целям работы и поставленным задачам. Сформулированные научные положения и выводы основаны на фактических данных, опубликованных в рецензируемых статьях с соавторством соискателя, отражены в отчетах по темам Госзадания ИГХ СО РАН, грантов Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Российского Научного Фонда, в которых автор являлся руководителем и исполнителем, а также иных научных проектов. Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, были представлены соискателем на российских и международных конференциях: 12th International conference on solid state dosimetry, Burgos (Spain), 1998 г.; 5th International conference on inorganic scintillators and their applications, Moscow, 1999 г.; International conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials, Томск, 1999-2014 гг.; Международная конференция по люминесценции и лазерной физики, Иркутск, 1997-2023 гг.; 6th International conference on inorganic scintillators and their applications, Chamonix (France), 2001 г.; международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах», Кемерово, 2001 г. и 2004 г.; III Ural workshop on the advantaged scintillation and storage materials, Екатеринбург, 2002 г.; 9th Europhysical conference on defects in

insulating materials, Wroclaw (Poland), 2002 г.; 10-я Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, 2002 г.; The 5th International conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation, Prague (Czech Republic), 2003 г.; 14th International conference on crystal growth, Grenoble (France), 2004 г.; 8th Conference on inorganic scintillators and their applications, Алушта, 2005 г.; 11th Europhysical conference on defects in insulating materials, Pécs, (Hungary), 2010 г.; 16th International conference on crystal growth, Beijing (China) 2010 г.; 11th Conference on inorganic scintillators and their applications, Giessen (Germany), 2011 г.; 8th International conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation, Halle (Germany) 2012 г.; 12th Conference on inorganic scintillators and their applications, Shanghai (China), 2013 г.; International conference on advanced scintillation materials, Kharkov (Ukraine), 2013 г.; 9th International conference on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation, Tartu, (Estonia) 2015 г.; Второй Байкальский материаловедческий форум, Улан-Удэ, 2015 г.; 7th International symposium on optical materials, Lyon (France), 2016 г.; The phosphor safari and the sixth international workshop on advanced spectroscopy and optical materials, Gdańsk, (Poland) 2017 г.; Конференция «Стекло: наука и практика», Санкт-Петербург, 2017 г. и 2021 г.; International congress on energy fluxes and radiation effects, Томск, 2016 г., 2018 г., 2020 г.; XVII International Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions, Екатеринбург, 2018 г.; 20th International conference on radiation effects in insulators, Астана (Казахстан), 2019 г.; International conference «Mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films», Санкт-Петербург, 2019 г.; 15-th International conference on inorganic scintillators and their applications, Sendai (Japan), 2019 г.; Российская конференция и школа молодых учёных по актуальным проблемам полупроводниковой фотоники «Фотоника 2021», Новосибирск, 2021 г.; Всероссийская конференция с международным участием «Енисейская фотоника», Красноярск, 2020 г. и 2022 г.

Личный вклад автора.

Диссертационная работа представляет собой результат обобщения многолетних исследований автора (с 1998 по 2025 гг.). Печатные работы, касающиеся роста кристаллов BaFBr:Eu^{2+} , спектральных измерений и исследований влияния примеси щелочных металлов на оптические свойства этих кристаллов, написанные диссертантом в соавторстве, основаны на экспериментальных результатах, в значительной мере полученных им лично. Выращивание и исследование кристаллов BaBrI , BaClI , SrBrI выполнялись в рамках гранта РФФИ N15-02-06514 (2015-2017 гг.) «Радиационные процессы в монокристаллах на основе щелочноземельных галогенидов с редкоземельными

примесями» (диссертант являлся руководителем) и гранта РФФИ № 18-72-10085 (2018-2021 гг.) «Поиск эффективных активаторов и изучение механизма переноса энергии в сцинтилляторах на основе щелочноземельных галоидов» (диссертант являлся ответственным исполнителем). При непосредственном участии автора разрабатывались методы подготовки исходной шихты, выполнялись эксперименты по выращиванию кристаллов щелочноземельных галогенидов, проводились работы по получению кварцевого стекла и его легированию, изучение процессов его кристаллизации при проведении термических испытаний. Автором сформулированы защищаемые положения, актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертации.

Ряд исследований и трактовка результатов проведены совместно с д.ф.-м.н. А.И. Непомнящих, д.ф.-м.н. Е.А. Раджабовым, к.ф.-м.н. Р.Ю. Шендриком, к.ф.-м.н. Т.Ю. Гармышевой, к.ф.-м.н. А.С. Мясниковой, к.г.-м.н. Е.В. Каневой, А.И. Русаковым, А.О. Васильковским, А.С. Паклиным, А.Е. Рупасовым, к.х.н. А.К. Субанаквым, к.х.н. Ю.В. Сокольниковой, д.ф.-м.н. Е.Ф. Полисадовой, к.ф.-м.н. Д.Х. Кенбаевым, к.т.н. А.П. Жабоедовым, О.Н. Соломеиным, д.ф.-м.н. Е.В. Шабановой. Конфликт интересов отсутствует.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем учёной степени. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 29 статьях в журналах из перечня ВАК и индексируемых в международных базах SCOPUS и Web of Science, более чем в 40 докладах конференций, 2 отчетах НИР грантов РФФИ и РФФИ. Работа выполнена в соответствии с программой приоритетных направлений фундаментальных исследований РАН в лаборатории Физики монокристаллов ИГХ СО РАН:

Проект 5.2.2.8. Рост и свойства широкозонных монокристаллов и кремния (2007-2009 гг., исполнитель)

Проект 2.7.5.9. «Кристаллические материалы для твердотельных детекторов, солнечных элементов и оптики: синтез, рост и свойства» (2010-2012 гг., исполнитель)

№ 0350-2014-0001 «Комплексное исследование структуры, оптических, электрофизических характеристик и разработка методов выращивания кристаллических материалов с прогнозируемыми свойствами» (2013-2016 гг., исполнитель)

№ 0350-2016-0024 «Кристаллические и аморфные функциональные материалы с прогнозируемыми свойствами» (2017-2020 гг., исполнитель)

№ 0284-2021-0004 «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол» (2021-2025 гг., исполнитель), а также при финансовой поддержке грантов РФФИ N15-02-06514

«Радиационные процессы в монокристаллах на основе щелочноземельных галогенидов с редкоземельными примесями» (2015-2017 гг., руководитель) и РФФИ № 18-72-10085 «Поиск эффективных активаторов и изучение механизма переноса энергии в сцинтилляторах на основе щелочноземельных галогенидов» (2018-2021 гг., ответственный исполнитель). Исследования выполнены на базе Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Данная работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (технические науки) и охватывает, в частности, следующие направления 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.

Структура и объём работы: диссертация состоит из введения, пяти глав с описанием основных результатов, включая выводы, заключения, а также списка литературы из 275 наименований. Общий объём диссертации составляет 222 страницы, включая 17 таблиц и 83 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность, научная новизна и практическая значимость работы, обозначена степень её разработанности, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, а также сформулированы положения, выносимые на защиту, приводятся данные по апробации работы.

В первой главе определены объекты исследования – запоминающий люминофор $BaFBr:Eu^{2+}$, сцинтилляционные кристаллы на основе двойных галогенидов (дигалогенидов) типа BaX_2-BaY_2 ($XY = Br, Cl, I$), активированные редкоземельными ионами и кварцевое стекло, полученное из высокочистых кварцитов месторождения Бурал-Сардык. В данной главе приводится краткий литературный обзор всех трёх групп объектов исследования, делаются выводы об актуальности и практической значимости их исследования.

Дигалогениды на основе солей BaF_2-BaX_2 ($X = Br, Cl$) проявляют себя как запоминающие люминофоры, при радиационном облучении которых в них эффективно создаются электронные центры, играющие роль ловушек в процессе фотостимулированной люминесценции. Понимание особенностей

возможной рекомбинационной модели в BaFBr:Eu^{2+} , а также определение характера и роли дефектов, участвующих в процессе ФСЛ, являются необходимыми условиями для поиска возможных путей повышения эффективности этого запоминающего люминофора. Возникает вопрос о том, каким образом возможно модифицировать кристаллическую структуру в процессе выращивания кристалла, чтобы улучшить некоторые характеристики ФСЛ, такие как увеличение её интенсивности и сдвиг спектра стимулирующего света в более удобную с практической точки зрения область. Как показано в приведённом обзоре, роль ловушек, на которых происходит запасание энергии в процессе ФСЛ, выполняют $\text{F}(\text{Br}^-)$ -центры. Таким образом, увеличивая количество этих центров и изменяя их конфигурацию, можно ожидать изменения интересующих нас свойств люминофора. Решению этой задачи посвящено исследование, результаты которого изложены в Главе 3.

Не теряют своей актуальности исследования, направленные на повышение сцинтилляционной эффективности галоидных кристаллов, а также поиск новых перспективных бинарных систем галогенидов и активаторов, которые обладают оптимальными свойствами для реализации эффективной излучательной рекомбинации электронных возбуждений. Серьёзной проблемой при выращивании кристаллов щелочноземельных йодидов является их склонность к растрескиванию при охлаждении после кристаллизации. Одной из причин этого может быть деформация кристалла, связанная с анизотропией коэффициентов термического расширения, в результате которого в кристаллической решётке накапливаются напряжения, способствующие образованию дефектов, которые могут приводить к растрескиванию кристалла. Поэтому для повышения структурного совершенства кристаллов в процессе их выращивания необходимо обеспечить создание условий с низкими градиентами температуры в зоне кристаллизации и проводить послеростовой отжиг полученных кристаллов. Кроме того, данные соединения в большинстве случаев гигроскопичны, поэтому для получения качественных сцинтилляционных кристаллов необходимо разработать методику подготовки исходной шихты и технологию выращивания с учётом гигроскопичности таких материалов.

Кварциты Восточных Саян являются важным природным ресурсом для получения оптического кварцевого стекла и высокотемпературной кварцевой керамики. Они отличаются практически полной мономинеральностью, высокой химической чистотой и специфическим генезисом. От химического состава исходного кварцевого материала и от его структуры зависят физические свойства кварцевого стекла, в том числе одна из важнейших характеристик, такая как устойчивость к кристаллизации. Этот параметр определяет возможности эксплуатации изделий из кварца при высоких температурах и

больших скоростях нагрева.

Легирование кварцевого стекла церием и титаном приводит к ограничению его светопропускания в УФ области спектра и позволяет получать модифицированное кварцевое стекло для различных сфер производственно-технической деятельности.

Исследование структурных различий и особенностей стёкол, полученных из разных кристаллических модификаций SiO_2 , приобретает большую практическую значимость, а изучение оптических и люминесцентных свойств этих материалов, проведение комплексного исследования структуры кварцевого стекла при высокотемпературных испытаниях, оценка его стойкости к кристаллизации, представляют ценную информацию для поиска путей модификации кварцевого стекла с целью удовлетворения производственных требований для потребностей национальной экономики и оборонно-промышленного комплекса.

Во **второй главе** приводится описание аппаратуры и методов исследования. Для выращивания кристаллов щелочноземельных галогенидов применялись традиционные методы кристаллизации, такие как методы Бриджмена, Чохральского и Штебера, модифицированные с учётом физико-химических особенностей выращиваемых кристаллов. В ходе работы применялся многолетний опыт выращивания монокристаллов из расплавов и использовались специально разработанные для этого аппаратурные решения на оборудовании Опытного участка и Лаборатории физики монокристаллов ИГХ СО РАН. Спектральные измерения выполнялись на оборудовании Центров коллективного пользования ИГХ СО РАН, БИП СО РАН, ФИЦ ИРИХ СО РАН, ЕНУ им. Л.Н. Гумилёва.

В **третьей главе** описывается способ, который впервые методом Штебера в графитовом тигле с плоским дном позволил выращивать ориентированные и бездефектные кристаллы BaFBr:Eu^{2+} со структурой матлокита, применяемые в качестве запоминающих люминофоров. Предложен новый подход к получению кристаллов BaFBr:Eu^{2+} , позволяющий повысить эффективность этого материала в качестве запоминающего люминофора за счёт увеличения интенсивности ФСЛ и смещения спектра стимуляции в более удобную для считывания красную область. Для реализации данного подхода кристаллы BaFBr:Eu^{2+} были дополнительно легированы примесями щелочных металлов, таких как Na, K и Rb.

Из литературных данных и анализа фазовой диаграммы установлено, что кристаллы BaFBr растут с достаточно высокими скоростями из собственного расплава (конгруэнтное плавление), получаемого при сплавлении стехиометрической смеси BaF_2 и BaBr_2 . При этом в направлении оси симметрии

кристаллы растут с наименьшей скоростью. Полученные кристаллы растрескиваются при резких скачках температуры или при попадании в зону с высоким градиентом температуры. Учитывая эти особенности при выращивании, а также достаточно низкие температуры плавления соединения, работы по выращиванию кристаллов BaFBr было решено вести методом Штебера. Если при выращивании кристаллов из расплава по методу Бриджмена тигель перемещается относительно зоны температурного градиента, то в методе Штебера путём регулирования скорости охлаждения теплового узла перемещается граница раздела кристалл-жидкость относительно неподвижного тигля. То есть, сам по себе метод Штебера предполагает наличие «мягких» тепловых условий. Экспериментально было установлено, что в случае использования тигля с плоским дном в подавляющем большинстве случаев плоскость спайности кристаллов ориентирована параллельно дну тигля и при этом наблюдался монокристаллический рост. Необходимым условием выращивания кристаллов является наличие поля температурного градиента в зоне кристаллизации и соответствующего теплоотвода от нижней части тигля. Тигель устанавливался на охлаждаемый штوك, что обеспечивало теплоотвод от центральной части дна с охлаждением по всей его плоскости. Вероятно, благодаря охлаждаемому плоскому дну тигля с точкой пониженной температуры в его центре, создавались благоприятные условия для зарождения кристалла со структурой матлокита в центральной части дна тигля, радиального его разраствания по плоскости и дальнейшего послойного роста по мере перемещения температурного градиента вверх относительно неподвижного тигля. Учитывая вышеизложенное, был изготовлен тепловой узел, общий вид которого схематически представлен на Рисунке 1-1. Нагреватель, окружённый графитовыми тепловыми экранами, с помощью графитовых болтов крепится к подставке, которая устанавливается и закрепляется на тоководах. Тигель с помощью специальной центрирующей насадки крепится на вращаемый в процессе выращивания охлаждаемый шток.

Далее рассматриваются технологические приёмы получения методом Штебера монокристаллов BaFBr:Eu²⁺, легированных щелочными металлами. Выращивание проводилось в плоскодонном графитовом тигле без специального затравливания в атмосфере гелия со скоростью вертикального перемещения границы раздела кристалл-расплав 5 мм/час и при градиенте температурного поля 4-6 град/см. Температура плавления BaFBr составляет 1010 °С. В процессе роста монокристаллов проводили фторирование расплава, что приводит к практически полной очистке монокристаллов от кислорода.

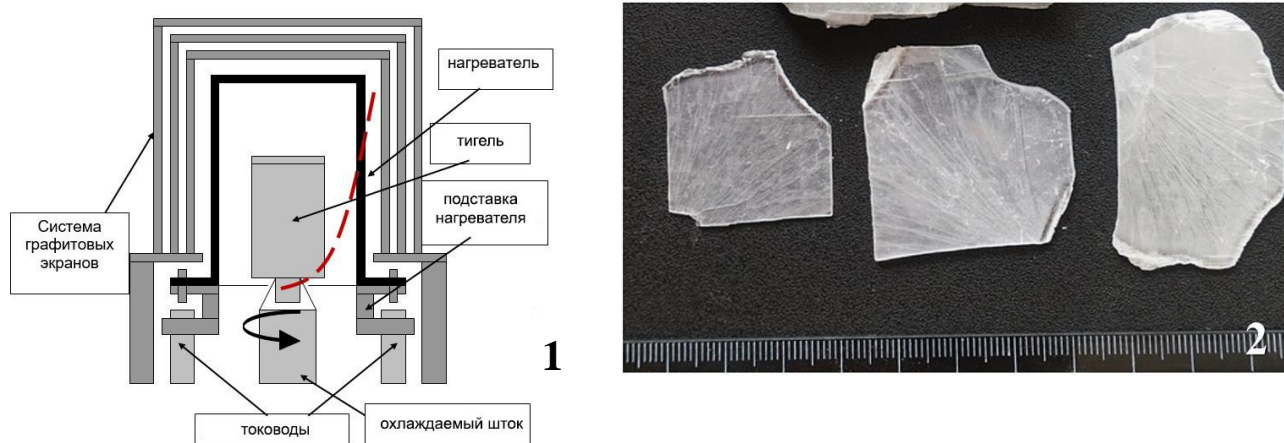


Рисунок 1 – Схема теплового узла и его температурный профиль для выращивания кристаллов методом Штебера (1); образцы кристаллов BaFBr:Eu²⁺, выращенные методом Штебера (2)

Таким образом, в ходе ростовых экспериментов были подобраны оптимальные параметры и условия роста, позволяющие получать крупные монокристаллы BaFBr (Рисунок 1-2), в которые можно вводить контролируемое количество примесей, в частности, щелочных металлов.

Одним из путей повышения эффективности BaFBr:Eu²⁺ как запоминающего люминофора является сдвиг волны считывающего света в более удобную красную спектральную область. Мы попытались добиться «красного» сдвига спектра стимуляции введением в монокристалл BaFBr:Eu²⁺ примеси щелочных металлов Na, K и Rb. Концентрации примесей, вводимых в шихту перед выращиванием кристалла, составляли от 0,1 до 5 %. Однако по данным атомно-эмиссионного анализа (АЭА) было установлено, что малая часть вводимой в шихту примеси встраивается в кристалл. Её концентрация на три-четыре порядка меньше, чем вводилось в шихту перед выращиванием. Основная часть примеси вытесняется, образуя белую «шапку» в верхней части образца. На Рисунке 2 показаны спектры стимуляции кристаллов BaFBr:Eu²⁺ чистых и BaFBr:Eu²⁺, легированных 2 % K⁺, 2 % Rb⁺ и 1,5 % Na⁺. Здесь и далее, для удобства, будем в названии образцов указывать концентрацию примесей, вводимых в шихту, а не реально вошедших в кристалл.

В спектре стимуляции кристалла BaFBr:Eu²⁺ фиксируются пики при 2,18 эВ и 2,45 эВ. При легировании 2% K⁺ или 2% Rb⁺ интенсивность пика 2,18 эВ увеличивается приблизительно в два раза. Кроме роста интенсивности ФСЛ наблюдается также «красный сдвиг» пика с 2,18 эВ до 2,09 эВ. Наилучшие результаты были достигнуты при легировании натрием. При активировании 1,5% Na⁺ интенсивность ФСЛ увеличилась приблизительно в 12 раз по сравнению с нелегированным образцом, и наблюдается красное смещение пика до 2,06 эВ (Рисунок 2).

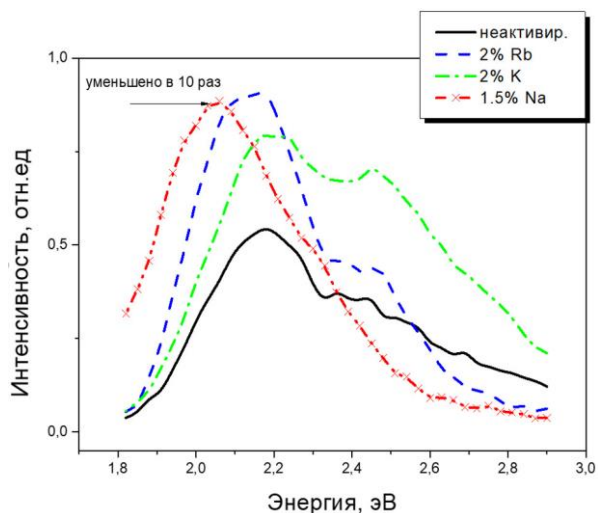


Рисунок 2 – Спектры стимуляции кристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$ без и с примесью щелочных металлов (K^+ , Rb^+ , Na^+), полученные при комнатной температуре.

Интенсивность ФСЛ кристалла (кривая, помеченная x) уменьшена в десять раз

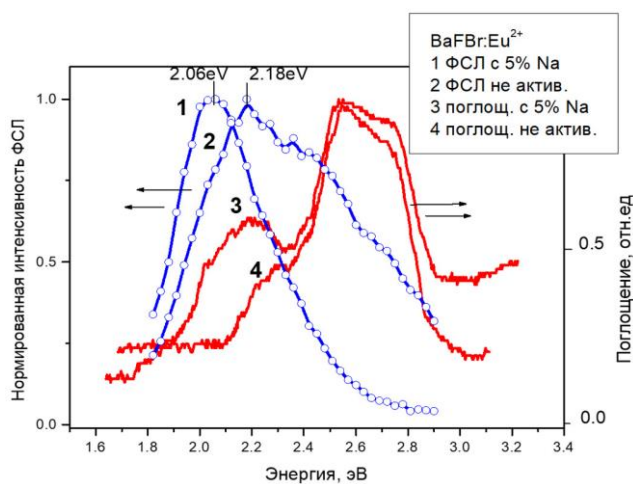


Рисунок 3 – Нормированные спектры стимуляции кристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$ (кривая 1) и $BaFBr:Eu^{2+}:Na^+$ (кривая 2); спектры поглощения $BaFBr:Eu^{2+}$ (кривая 3) и $BaFBr:Eu^{2+}:Na^+$ (кривая 4).

Измерения проведены при комнатной температуре

При доведении концентрации примеси Na в шихте до 5 % интенсивность ФСЛ вырастает более чем в 13 раз. Полученные результаты для спектров стимуляции кристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$ с различными примесями щелочных металлов приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерения ФСЛ в кристаллах $BaFBr:Eu^{2+}$, легированных щелочными металлами

Запоминающий люминофор	Положение пика, эВ	Красное смещение спектра стимуляции, эВ	Отношение интенсив. ФСЛ легированных образцов к нелегированным
$BaFBr : 0,1 \% Eu^{2+} : 5 \% Na^+$	2,06	0,08	13
$BaFBr : 0,1 \% Eu^{2+} : 4 \% K^+$	2,06	0,04	4
$BaFBr : 0,1 \% Eu^{2+} : 2 \% Rb^+$	2,09	0,06	2
$BaFBr : 0,1 \% Eu^{2+}$	2,18	0	1

На Рисунке 3 представлены спектры поглощения и нормированные спектры стимуляции для кристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$ и $BaFBr:Eu^{2+}:5 \% Na^+$ после их рентгеновского облучения при комнатной температуре. В спектрах поглощения наблюдаются пики при 2,65 эВ и 2,3 эВ, обусловленные $F(F^-)$ - и $F(Br^-)$ -центрами, соответственно. Легирование натрием приводит к сдвигу пика спектра стимуляции с 2,18 эВ до 2,06 эВ. Полоса поглощения кристалла $BaFBr:Eu^{2+}:5 \% Na^+$ с пиком на 2,3 эВ расширяется по полуширине до 1,99 эВ по сравнению с нелегированным образцом. То есть «красный сдвиг» в спектре

стимуляции сопровождается ростом и сдвигом полосы в спектре поглощения при легировании образца щелочными металлами, что означает изменение конфигурации фотостимулируемых центров.

Когда этот материал облучается ионизирующей радиацией, электроны возбуждаются в зону проводимости, оставляя дырки в валентной зоне. Свободные электроны захватываются анионными вакансиями фтора и брома, образуя $F(F^-)$ - и $F(Br^-)$ -центры. $F(F^-)$ -центры не играют роли в процессе ФСЛ – являются нефотостимулируемыми центрами, а разрушение $F(Br^-)$ -центров в течении фотостимуляции является излучательным, т.е. происходит процесс ФСЛ. Легирование кристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$ натрием приводит к замене ионов Ba^{2+} ионами Na^+ малой концентрации с образованием зарядокомпенсирующих вакансий. В процессе рентгеновского облучения при комнатной температуре формируются $F_A(Br^-)$ -центры. Полоса поглощения $F_A(Br^-, Na^+)$ -центров при комнатной температуре смещена к более низкой энергии по сравнению с обычными $F(Br^-)$ -центрами на 0,12 эВ (Рисунок 3). Очевидно, что именно эти $F_A(Br^-, Na^+)$ -центры доминируют в спектре стимуляции при низкой энергии. Легирование кристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$ щелочными металлами способствует образованию зарядокомпенсирующих вакансий брома, что увеличивает количество F-центров при рентгеновском облучении. Такое увеличение числа F-центров сказывается на спектре поглощения – полоса поглощения 2,3 эВ кристалла $BaFBr:Eu^{2+}$ при легировании натрием сдвигается в сторону до 2,2 эВ и существенно увеличивается по площади (Рисунок 3). Таким образом, наблюдаемое усиление интенсивности ФСЛ у легированных щелочными металлами кристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$ можно объяснить ростом количества зарядокомпенсирующих анионных вакансий, которые играют роль электронных ловушек в процессе фотостимуляции.

В **Главе 4** приводятся описания методов выращивания кристаллов $BaBrI$, $BaClI$, $SrBrI$, легированных редкоземельными ионами, и приводятся спектральные характеристики полученных образцов.

При планировании экспериментов по выращиванию йодидных кристаллов $BaBr_2-BaI_2$, $BaCl_2-BaI_2$, $SrBr_2-SrI_2$ мы предварительно изучили фазовые переходы в этих системах и сделали выводы о термическом поведении образцов, основываясь на данных термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Анализ шихты проводился в Лаборатории оксидных систем БИП СО РАН на синхронном термическом анализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH).

На Рисунке 4 представлены результаты ДСК и ТГ анализа для системы $BaBr_2-BaI_2$.

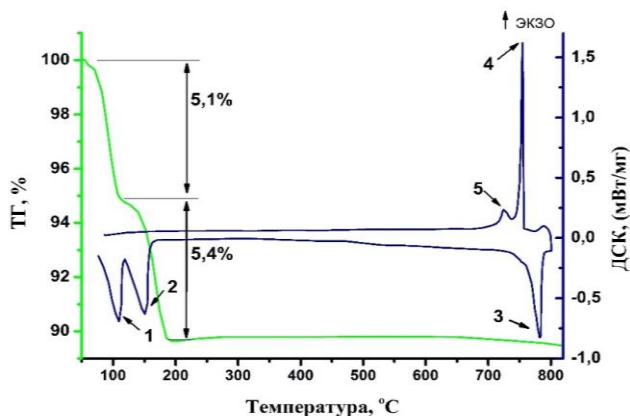


Рисунок 4 – Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии BaBrI

Потеря массы в интервале температур 50-180 °С составляет 10,5 %, что соответствует двум пикам (1 и 2) на кривой ДСК и обусловлено выходом воды из сырья. Плавление шихты происходит при температуре 781,7 °С (пик 3). Экзотермический пик, соответствующий температуре кристаллизации, наблюдается при 754,6 °С (пик 4). Пик 5 при температуре 724,2 °С на ДСК диаграмме, скорее всего, связан с полиморфным переходом из кубической фазы в стабильную ромбическую фазу. В работе Монберга (Monberg E., 1974) наблюдается подобный полиморфный переход в соединении BaBr₂ при температуре около 800 °С.

Что касается фазовых диаграмм подобных систем щелочноземельных галогенидов, то в литературе имеется крайне ограниченная информация по этому вопросу. В работе (Yan Z., 2016) подтверждается, что аналогичная система BaCl₂-BaBr₂ характеризуется непрерывным рядом твёрдых растворов (в отличие от рассматриваемой выше системы BaF₂-BaBr₂). Образование непрерывных твёрдых растворов (НТР) происходит, когда два или более компонента полностью растворимы друг в друге в твёрдом состоянии, формируют изоморфные смеси с непрерывно изменяющимся составом, что выполнимо благодаря схожести их кристаллических структур, размеров атомов и валентности (правило Юм-Розери). Такие растворы представляют собой гомогенные кристаллические фазы, где атомы одного элемента занимают узлы решётки другого. С учётом того, что системы BaBr₂-BaI₂, BaCl₂-BaI₂, SrBr₂-SrI₂ в целом соответствуют правилу Юм-Розери в отношении размерного, структурного и валентного факторов, можно сделать вывод, что каждая из них образует непрерывные твёрдые растворы замещения.

Для построения диаграммы плавкости системы BaBr₂-BaI₂ были определены температуры плавления и кристаллизации различных составов шихты в интервале от 100 мол. % BaBr₂ до 100 мол. % BaI₂ с шагом в 10 мол. %. Измельчённые образцы массой 15 мг помещались в платиновый тигель. В качестве эталона использовался предварительно прокалённый при температуре 1200 °С пустой платиновый тигель. Каждый состав исследовался в атмосфере аргона дважды, при этом каждый цикл включал в себя нагрев до 950 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры.

На диаграмме (Рисунок 5) изображены линии ликвидус (красная) и солидус (синяя). Линии ликвидус и солидус пересекаются в двух точках, которые представляют собой температуры плавления чистых компонентов BaBr_2 (справа) и BaI_2 (слева). Часть диаграммы выше линии ликвидуса представляет собой область жидкой фазы (расплав). Участок диаграммы между линиями ликвидус и солидус является областью двухфазной ассоциации (Ж+ α) – твёрдого раствора α и жидкой фазы Ж. Ниже линии солидус находится область одной твёрдой фазы α , т.е. твёрдого раствора. На Рисунке 5 чёрная кривая иллюстрирует изменение объёма кристаллической решётки в зависимости от соотношения компонентов BaBr_2 - BaI_2 . Наблюдается увеличение объёма при увеличении концентрации BaI_2 , но резких изменений параметров кристаллической решётки не фиксируется. Монокристалл BaBrI обладает ромбической сингонией, аналогично исходным компонентам BaBr_2 и BaI_2 . Проверка полученных результатов была выполнена методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker AXS D8 VENTURE путём исследования различных составов шихты в широком интервале соотношений исходных соединений (порошков) для системы BaBr_2 - BaI_2 . Результаты анализа подтвердили корректность наших выводов о том, что компоненты BaBr_2 и BaI_2 неограниченно растворимы между собой как в жидком, так и в твёрдом состоянии и представляют непрерывный ряд твёрдых растворов замещения.

Соединения щелочноземельных галогенидов отличаются своей гигроскопичностью на воздухе, поэтому большое внимание перед выращиванием кристаллов уделялось сушке исходного сырья. Уровни гидратации и возможные температуры дегидратации шихты перед выращиванием кристаллов BaBrI , BaClI и SrBrI устанавливали по кривым ДСК и ТГ. В качестве исходных материалов использовались безводные соли квалификации ОСЧ (ЛАНХИТ, Москва). Для выращивания кристаллов BaBrI применялись соединения BaBr_2 и BaI_2 , для кристаллов BaClI – BaCl_2 и BaI_2 , для SrBrI – SrBr_2 и SrI_2 . Соединения смешивались в молярном соотношении 1:1. Температуры плавления составляют: для BaBrI – 782 °С, для BaClI – 815 °С, для SrBrI – 507 °С.

Тем не менее, многоступенчатая предварительная просушка исходных

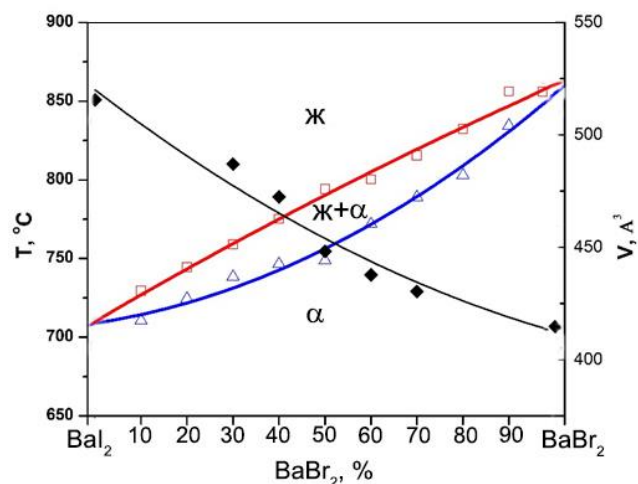


Рисунок 5 – Диаграмма плавкости системы BaBr_2 - BaI_2 и изменение объёма кристаллической решётки в зависимости от соотношения $\text{BaBr}_2/\text{BaI}_2$

реакционных смесей не обеспечивает полного удаления кислородсодержащих примесей, которые могут выступать в роли центров спонтанной кристаллизации, создавая множество дефектов и способствуя растрескиванию кристаллов. В связи с этим, следующим шагом в подготовке шихты стала фильтрация расплава через фильтр, изготовленный из кварцевого концентрата кристобалита с размером гранул около 400-450 мкм. Кварцевый концентрат, прошедший высокотемпературный отжиг, активно адсорбирует на своей поверхности кислородные и водородные примеси. После фильтрации наблюдается визуальное улучшение прозрачности расплава и отсутствие хлопьев, вызванных оксидными и гидроксидными включениями.

Для осуществления фильтрации расплава исходных соединений была разработана конструкция кварцевой системы, состоящая из двух рабочих объёмов, разделённых тонкой кварцевой трубкой (Рисунок б-а).

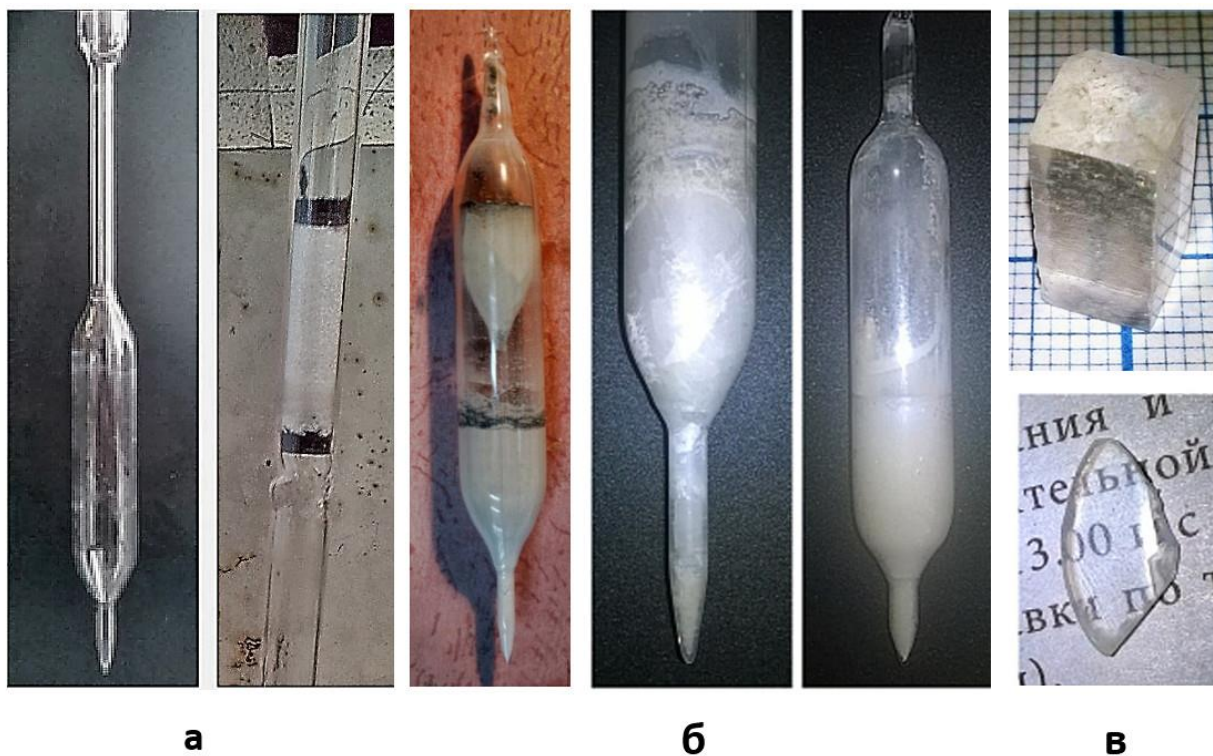


Рисунок б – Конструкция системы для фильтрации расплава и фильтр из кварцевой крупки (а); различные варианты кварцевых ампул с выращенными кристаллами (б); подготовленные образцы кристаллов $BaFBr:Eu^{2+}$ для спектральных исследований (в)

Верхний объём предназначен для предварительной сушки шихты. Между верхним и нижним объёмами системы установлен кварцевый фильтр, пройдя через который расплавленное сырьё поступает в нижнюю часть системы. После завершения фильтрации нижний объём отпаивается и помещается в ростовую установку для выращивания монокристалла. Процедуры сушки шихты и фильтрации расплава, вплоть до момента отпаивания ампулы, осуществляются при постоянном вакуумировании.

Одной из наиболее сложных задач при получении кристаллов данного типа является определение оптимального режима их выращивания. Серьёзной проблемой при выращивании кристаллов щелочноземельных йодидов является их склонность к растрескиванию при охлаждении после кристаллизации, особенно при наличии легирующей примеси в исходной шихте. Установлено, что одной из возможных причин данного явления служит анизотропия коэффициентов термического расширения в процессе изменения температуры. Причём термическая деформация кристаллической решетки вдоль оси b и вдоль связей Ва-Br больше почти в два раза, чем вдоль осей a и c (Onken D., 2018). Поэтому для предотвращения растрескивания кристаллов в процессе их выращивания необходимо обеспечить создание «мягких» тепловых условий с низкими градиентами температуры в зоне кристаллизации и провести послеростовой отжиг полученных кристаллов.

В связи с вышеизложенным, для получения кристаллов щелочноземельных йодидов нами использовалась специально сконструированная многозонная термическая установка для выращивания кристаллов методом Бриджмена. Установка включает двадцать нагревательных модулей, каждый из которых оснащен индивидуальными платино-платинородиевыми термопарами. Специальное программное обеспечение позволяет задавать и прецизионно контролировать температуру каждого нагревателя в отдельности. Это технологическое решение обеспечивает возможность моделирования температурного градиента с различными профилями, включая низкоградиентное выращивание кристаллов с последующим послеростовым отжигом и медленным охлаждением полученных образцов. Выращивание кристаллов производилось из расплава вертикальным методом Бриджмена в вакуумированных кварцевых ампулах диаметром от 10 до 30 мм. Для оптимизации процесса кристаллообразования были опробованы различные формы ампул с измененной конфигурацией носовой части (Рисунок 6-б).

Первоначально проводилось выращивание кристаллов при градиенте температур $10-15^{\circ}\text{C}/\text{см}$, что ожидаемо приводило к их растрескиванию. Поэтому для дальнейших экспериментов были подобраны параметры с более низкими градиентами температур и скоростью не более $1\text{ мм}/\text{час}$. Тепловое поле печи было сконфигурировано следующим образом: верхняя часть печи функционировала как изотермическая зона нагрева, где температура была на $20-50^{\circ}\text{C}$ выше температуры плавления соединения («горячая зона»), а нижняя часть печи выполняла роль «холодной зоны», находясь на $50-150^{\circ}\text{C}$ ниже температуры плавления соединения. Несколько промежуточных нагревателей образовывали переходную изотермическую зону между «горячей» и «холодной» зонами с температурным градиентом не более $4^{\circ}\text{C}/\text{см}$. В этой

градиентной зоне происходила кристаллизация расплава, то есть непосредственный рост кристалла. Низкие температурные градиенты при выращивании кристаллов способствовали уменьшению колебаний температуры в расплаве, что снижало вероятность возникновения неоднородностей кристалла, уменьшало термические напряжения до уровня, при котором они не приводили к образованию структурных дефектов и слоевой механизм роста кристаллов становился преобладающим.

После прохождения через рабочую зону температурного градиента ампула с выращенным кристаллом оставалась в «холодной» зоне ростовой установки на протяжении 24 часов (послеростовой отжиг). Затем ампула с кристаллом охлаждалась со скоростью 5-10 °С/час до комнатной температуры. В результате, были выращены кристаллы BaBrI, BaClI и SrBrI, легированные редкоземельными ионами Eu^{2+} , Ce^{3+} и Sm^{2+} с концентраций в диапазоне от 0,01 до 8 %, обладающие хорошим оптическим качеством.

В связи с гигроскопичностью галоидных материалов применялись специальные методы для защиты как исходных реактивов, так и выращенных образцов кристаллов от воздействия атмосферы. Извлечение выращенных кристаллов из ампулы и их обработка проводилась в сухом перчаточном боксе. Для спектральных исследований изготавливались либо монокристаллические пластины диаметром 10-15 мм и толщиной 2-3 мм, либо кубические образцы размером 10x10 мм (Рисунок 6-в). Подготовленные образцы сразу помещали в контейнеры с вазелиновым маслом для предотвращения потери прозрачности при контакте с воздухом, либо упаковывали в специально разработанные контейнеры с тонким стеклянным окном.

Параллельно с экспериментами по выращиванию данных кристаллов методом Бриджмена были проведены эксперименты по выращиванию кристаллов BaBrI:Eu²⁺ методом Чохральского на установке УВК. В методе Чохральского кристалл вырастает путём вытягивания из расплава на охлаждаемую затравку. Ключевым является обеспечение согласованности между скоростью вытягивания и тепловыми условиями, что позволяет осуществлять непрерывный рост без отрыва затравки от поверхности расплава (Рисунок 7-г).

В качестве затравки, фиксируемой на охлаждаемом верхнем штоке, рассматривались варианты: кварцевая трубка с прикреплённым кристаллом, предварительно полученным методом Бриджмена, стальная трубка с закреплённым кристаллом, кварцевый капилляр (Рисунок 7 а-в).

Хорошие результаты были достигнуты с использованием кварцевого капилляра в качестве затравки. После расплавления подготовленной шихты и её перегрева на 20-30 °С выше температуры кристаллизации свободный конец капилляра погружался в расплав, проникающий внутрь трубки. Постепенное снижение температуры расплава приводит к формированию поликристаллической структуры в капилляре и на его нижней части, что служит затравкой для роста объёмного кристалла при вытягивании его с заданной скоростью. В нашем случае скорость выращивания кристалла составляла 1 мм/час. Для усреднения радиальной асимметрии теплового поля и обеспечения перемешивания активатора шток с затравкой и растущим кристаллом вращался со скоростью 5 об./мин.

В наших экспериментах температурный градиент в зоне кристаллизации составлял около 30 °С/см. Как показано выше, большой температурный градиент приводит к растрескиванию кристаллов из-за возникающих термических напряжений. В перспективе для предотвращения такого явления можно использовать низкоградиентную (2-3 °С/см) технологию роста кристаллов методом Чохральского, которая позволяет выращивать высокосоввершенные кристаллы больших размеров. Однако эта технология требует значительных усложнений конструкции рабочей камеры и теплового узла для создания дополнительной температурной зоны с постоянной температурой, где будет происходить медленное охлаждение выращенного кристалла. Недостатком этого метода является необходимость полного экранирования теплового узла, в результате чего исчезает возможность визуального наблюдения роста кристалла. Для предотвращения деформации кристалла необходимо выполнить температурный отжиг выращенного образца. Для этого кристалл располагают в зоне нагрева.

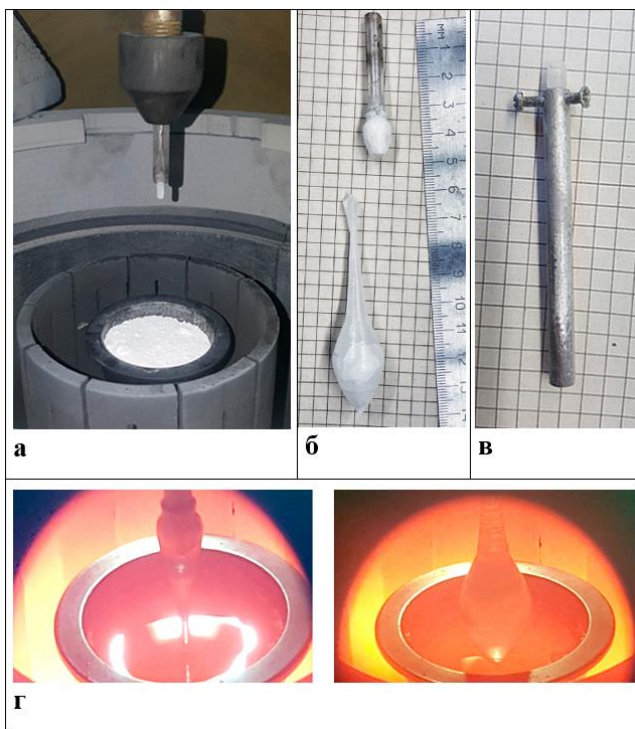


Рисунок 7 – Тепловой узел, тигель с шихтой и кварцевая трубка с закреплённым кристаллом в качестве затравки для выращивания кристаллов BaBrI методом Чохральского (а); кварцевый капилляр в качестве затравки и выращенный на ней кристалл BaBrI методом Чохральского с использованием метода перетяжки (б); стальная трубка с закреплённым кристаллом BaBrI в качестве затравки (в); выращивание кристаллов BaBrI методом Чохральского (г)

Далее образец может либо выдерживаться на определённых «температурных полках», либо охлаждаться с низкой скоростью для снятия термических напряжений. Данные кристаллы медленно охлаждались со скоростью охлаждения менее 10 °С/час. При увеличении скорости охлаждения до 15 °С/час кристаллы в большинстве случаев растрескивались.

Таким образом, были разработаны методы подготовки шихты и определены режимы выращивания щелочноземельных галоидных кристаллов методами Бриджмена и Чохральского. В ходе ростовых экспериментов были получены кристаллы BaBrI, BaClI и SrBrI хорошего оптического качества для спектральных измерений. Следует отметить, что метод Чохральского является более трудоёмким, поэтому выращивание кристаллов для наших исследований преимущественно выполнялось методом Бриджмена.

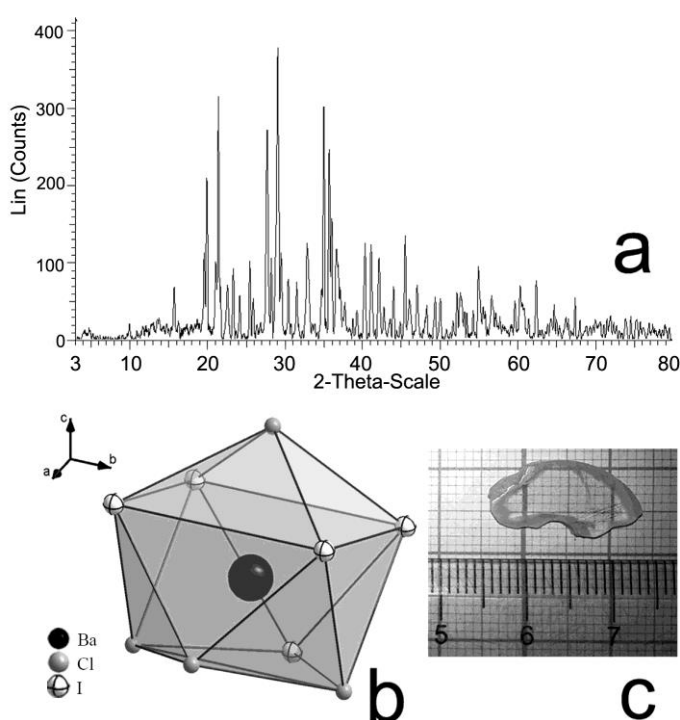


Рисунок 8 – Рентгенограмма порошкового образца BaClI (a).

Кристаллическая структура BaClI: расположение анионов Cl и I вокруг каждого атома Ba (b).

Исследуемый кристалл BaClI:0,1% Eu²⁺ (c)

и располагаются на зеркальной плоскости, перпендикулярной оси *b*. Положение атома бария координировано девятью анионами со средними межатомными расстояниями Ba–Cl~3,15 и Ba–I~3,59 Å (Рисунок 8-b). Рентгеноструктурный анализ порошка был выполнен на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker (CuKα-излучение). Регистрация дифрактограмм проводилась в диапазоне углов дифракции 2θ от 3 до 80° при следующих условиях: 40 кВ, 40 мА, время шага 1 с, размер шага 0,02°, зеркало Губеля. Рентгенограмма образца представлена

Кристаллографические данные выращенных кристаллов BaBrI были определены методом РФА. Информация о положении атомов в кристалле BaBrI и о его симметрии получена из базы ICSD. Дифрактограммы выращенных нами кристаллов BaBrI хорошо согласуются с ранее опубликованными данными в работе Гаутам Гандиа (Gundiah G., 2009).

Кристаллографические данные монокристаллов BaClI отсутствуют в литературе и результаты, полученные нами, являются новыми. В ромбической структуре (пространственная группа *Rnma*) исследуемого соединения атомы Ba, Cl и I занимают четырехкратные специальные позиции (4c)

на Рисунке 9-а и она аналогична той, что была получена в работе (Lenus A., 2002). Однако в отличие от указанного исследования, структура нашего образца была уточнена в установке пространственной группы $R\bar{3}m$ ромбической сингонии, а не $P6_{3m}$.

В Таблице 2 приводятся основные оптические характеристики кристаллов BaBrI, BaClI и SrBrI, легированных ионами Eu^{2+} .

Таблица 2. Основные сцинтилляционные свойства выращенных кристаллов

Кристалл	Световыход, фотон/МэВ	Пик свечения, нм	Время затухания, нс	Ширина запрещенной зоны E_g , eV	
				Эксперимент	PBE-GW ₀
BaBrI : 5 % Eu	74000	415	400	5,58	5,34
BaClI : 5 % Eu	25000	421	390	6,26	5,57
SrBrI : 0,1 % Eu	15000	418	320	5,83	5,50

Следует обратить внимание, что на рисунках и в таблицах здесь и далее указаны расчётные концентрации европия, вводимые в шихту перед выращиванием кристаллов, а не фактически установленное содержание по результатам анализа. В Таблице 2 представлены значения ширины запрещённой зоны исследуемых кристаллов, определённые по краю полосы фундаментального поглощения, которые согласуются с результатами неэмпирических квантово-химических расчётов.

Спектры люминесценции с максимумами на 2,99 эВ в BaBrI:Eu²⁺ и 3,02 эВ в BaClI:Eu²⁺ при возбуждении светом 4,27 эВ обусловлены переходом 5d-4f (Gundiah G., 2011). Спектры возбуждения люминесценции 5d-4f кристаллов BaBrI-Eu²⁺ и BaClI-Eu²⁺ согласуются со спектрами оптического поглощения. В кристаллах SrBrI полоса люминесценции европия 5d-4f наблюдается при 2,94 эВ, т.е. она несколько сдвинута в область более низких энергий по сравнению с полосой излучения Eu²⁺ в кристаллах BaBrI при 3,0 эВ. В кристаллах SrBrI интенсивный пик возбуждения при 3,5 эВ обусловлен переходом 4f-5d в ионах Eu²⁺.

Для оценки световыхода выращенных кристаллов были подготовлены образцы одинакового размера. Интегральную интенсивность рентгенолюминесценции исследуемых кристаллов сравнивали с люминесценцией широко применяемого сцинтиллятора CaF₂:Eu²⁺ с известным световым выходом (21500 фотон/МэВ). Поскольку свечение всех исследуемых образцов наблюдалось в одной области, корректировка на спектральную чувствительность не выполнялась.

Кривые затухания люминесценции, измеренные в максимуме пика излучения при возбуждении азотным лазером с длиной волны 337 нм, имеют

моноэкспоненциальный вид. Измеренные постоянные времени кинетики затухания фотолюминесценции составили $\tau = 390$ нс для кристаллов $\text{BaCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ и $\tau = 400$ нс для кристаллов BaBrI-Eu^{2+} . Эти значения аналогичны постоянным времени, полученным при других типах возбуждения (Bizarri G., 2011).

При легировании ионами церия в кристаллах BaBrI формируется два типа центров. В первом случае ион церия компенсируется междуузельным ионом йода или брома. Второй тип центров связан с ионами Ce^{3+} , которые компенсируются ионами кислорода O^{2-} . Эти два типа центра различаются по времени затухания люминесценции при фотовозбуждении. Быстрая компонента люминесценции центров первого типа является преобладающей и составляет 28 нс, для второго типа центров она равна 230 нс. Результаты исследования люминесценции в BaBrI:Ce^{2+} позволяют сделать вывод о возможности применения данных кристаллов для создания новых эффективных сцинтилляционных детекторов.

Рентгенолюминесценция кристаллов BaBrI:Sm^{2+} по своей интенсивности сопоставима со световыходом традиционного сцинтиллятора CsI:Tl (45000 фотонов/МэВ). Тем не менее, наличие в спектре люминесценции медленной компоненты длительностью 2,15 мс, связанной с переходами внутри $4f_6$ оболочки ионов самария, не позволяет этому материалу соответствовать требованиям, предъявляемым к сцинтилляторам. Однако данная система может использоваться в качестве рентгеновских люминофоров с излучением в красной области спектра.

В Главе 5 рассматриваются способы получения кварцевого стекла из кварцитов месторождения Бурал-Сардык и приведены результаты экспериментов по исследованию процессов его кристаллизации. Описаны способы получения модифицированных кварцевых стёкол с примесью Ce и Tl , даны их оптические характеристики. Приводятся результаты исследования люминесценции кислородно-дефицитных центров в кварцевых стёклах.

В ходе исследования сравнивались стёкла, полученные из химически обогащённого концентрата двух типов: прошедшего процесс кристобалитизации и из концентрата, не прошедшего такую процедуру (т.е. α -кварц). Перевод α -кварца в кристобалит проводился в результате отжига на воздухе кварцевого концентрата при температуре 1450°C в течение 24-48 часов. В зависимости от времени прокали, содержание фазы кристобалита в исходной шихте составляло от нуля до 80 %. Содержание фаз α -кварца и кристобалита в концентрате контролировалось методом РФА. Таким образом, нами исследовались стёкла, полученные из концентратов двух типов: α -кварц («суперкварцит») и кристобалит (кристобалит «суперкварцита»).

Эксперименты по получению кварцевого стекла проводились на

специально модифицированной промышленной установке для выращивания монокристаллов Редмет-8. Наплав образцов стекла производился в вакууме и вакуумно-компрессионным методом (в аргоне с давлением до 5 бар). Нагреватель резистивного типа, элементы теплового узла и тигель были изготовлены из графита. Температурный контроль осуществлялся ВР-термопарой и электронным пирометром. Кварцевый концентрат засыпался в графитовый тигель, после чего камера установки откачивалась форвакуумным и диффузионным насосами. После сушки сырья при температуре около 150 °С в течение нескольких часов температуру повышали. При падении вакуума в ходе повышения температуры делали временные выдержки для его восстановления, после чего запускалась программа повышения температуры до момента плавления со скоростью около 300 °С/час. При достижении температуры плавления кварца производили перегрев приблизительно на 100 °С и заполняли камеру аргоном до 5 бар со стабильной поддержкой заданной температуры. Расплав выдерживали под этим давлением в течение часа, после чего нагревание прекращали. При таком режиме плавки потеря массы составляла 10-20 %. Оптическое качество стёкол, полученных из концентратов α -кварца и кристобалита в вакууме, практически одинаково – прозрачное, но с наличием мелких пузырей, от которых практически полностью можно избавиться при наплаве стекла вакуумно-компрессионным методом. Визуально видно, что образцы стекла, полученные из α -кварца, прошедшего кристобалитизацию, практически не содержат пузырь по сравнению с образцами из концентратов, не прошедших эту процедуру. Таким образом, в результате выбранного режима были получены прозрачные бесцветные образцы кварцевого стекла без видимых пузырей.

Методика испытания на устойчивость к кристаллизации была следующая: пластинки кварцевого стекла толщиной 3 мм ступенчато через каждые 50 °С нагревались в интервале температур от 1000 °С до 1250 °С в муфельной печи на воздухе на подложке из кварцевой керамики. Скорость нагрева пластинок составляла 180 °С/ч. При заданной температуре выдерживали два часа, после чего пластинки охлаждали со скоростью 300 °С/ч. Для исследований использовались как полированные, так и неполированные пластинки (для исключения заражения поверхности элементами абразивов).

По результатам визуального наблюдения показано, что на поверхности стёкол, изготовленных из кварцевых концентратов α -кварца и кристобалита при выдержке 2 часа при температуре 1250°С, сначала появляются одиночные области кристаллизации. При повышении температуры выше 1250°С и увеличении времени выдержки пластин кварцевого стекла степень кристаллизации поверхности увеличивается вплоть до 100 %. При

кристаллооптической оценке поверхности исследуемых пластин в проходящем и в поляризованном свете в исследуемых образцах отмечалось появление изотропной кристаллической фазы кристобалита размером до 0,05 x 0,1 мм, показатель преломления которой значительно выше, чем у вмещающего материала исследованных пластин.

В результате кристаллооптической оценки отмечено, что при термических испытаниях стекло, полученное из концентрата кристобалита, является более стойким к кристаллизации, чем стекло, полученное из концентрата α -кварца, не прошедшего процедуру кристобалитизации. Поверхности образцов стёкол, полученных из суперкварцита и кристобалита суперкварцита, полированные на алмазных пастах и неполированные (при распиливании образца алмазной пилой), исследовали методом электронно-зондовой рентгеновской микроскопии с помощью микроанализатора JXA8200 (JEOL Ltd, Япония). На изображениях поверхности пластинок α -кварца и кристобалита, исследуемых после отжига при температуре 1200 °С на микроанализаторе в обратно рассеянных и вторичных электронах, обнаружены явные различия в структуре. В образце стекла из α -кварца структура мелкозернистая, а в образце стекла из кристобалита значительно более крупнозернистая. Наблюдаемое свойство однозначно позволяет сделать вывод о различии процессов, происходящих при подготовке кварцевых концентратов, используемых для получения стёкол. Это означает, что стёкла из концентратов различных кристаллических модификаций как будто наследуют структуру исходного материала и отличаются между собой ближним порядком, унаследованным от кристаллической фазы. Такое различие стёкол по своей структуре проявляется и в их физических свойствах, в частности, в стойкости к кристаллизации.

Динамика образования центров кристаллизации исследовалась методом РФА. Установлено, что на дифрактограммах всех образцов стёкол появляются характерные рефлексы фазы кристобалита при температуре 1150°С. После отжига пластинок при температуре 1200°С в течение двух часов наблюдалось увеличение интенсивности рефлексов фазы кристобалита в спектрах (Рисунок 9-а). После отжига при температуре 1200 °С из пластинок вырезали среднюю часть около 1 см² и истирали её в кварцевой ступке. В спектрах всех истёртых образцов рефлексов фазы кристобалита не наблюдается. После повторного отжига растёртого кварцевого стекла в спектрах вновь появляются интенсивные рефлексы кристобалита (Рисунок 9-б). Исчезновение рефлексов фазы кристобалита в образцах кварцевого стекла после истирания означает, что кристаллизация пластин после отжига при температуре 1200 °С в течение двух часов является поверхностной.

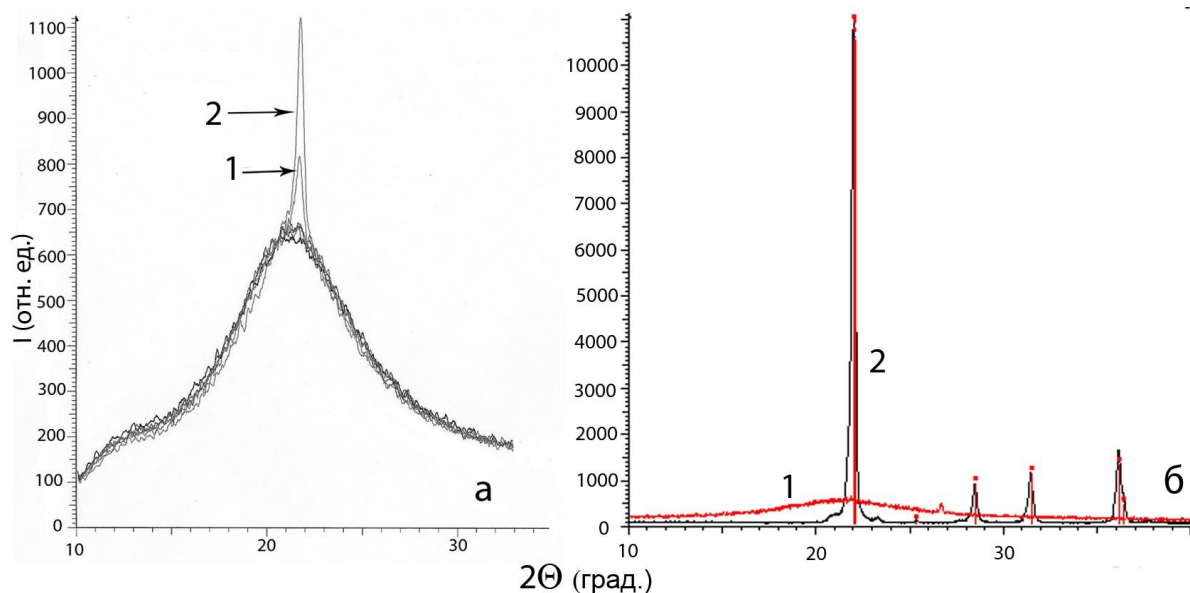


Рисунок 9 – Фрагменты дифрактограмм:

(а) 1 – кварцевого стекла после отжига пластинки при 1150°C, 2 – после отжига при 1200°C; (б) 1 – измельченного образца кварцевого стекла, предварительно отожженного при 1200°C, 2 – измельченного образца стекла после повторного отжига до температуры 1300°C

Такие измерения были проведены при ступенчатом нагреве образцов до температуры деформации пластинок. В результате всех экспериментов, после истирания средней части отожжённых пластинок в их РФА спектре рефлексов кристобалита не наблюдается. Это позволяет сделать вывод, что вплоть до температуры 1700 °С кристаллизация исследуемых образцов кварцевого стекла является поверхностной.

В спектрах поглощения нелегированных стёкол, полученных из кварцитов месторождения Бурал-Сардык отсутствуют полосы в области 0,45 эВ (2700-2800 нм), которые связаны с поглощением ОН групп, т.е. они аналогичны спектрам поглощения так называемого «сухого» стекла марки К1 (Рисунок 10, кривые 1 и 2).

Для легирования стёкол церием и титаном нами были опробованы две схемы обработки крупки – «мокрая» и «сухая». При активации «сухим» способом использовалась лигатура из диоксида церия и диоксида титана с содержанием церия 3 % и титана 0,15 %. После добавления расчётного количества активаторов крупка механически перемешивалась. Однако таким способом не удалось достигнуть равномерного распределения примеси по всему объёму образца. Для легирования «мокрым» способом использовалась смесь раствора хлорида церия и суспензии диоксида титана в воде. После перемешивания крупки с легирующим раствором излишек жидкости сливался. Влажный концентрат первоначально просушивался в вакуумном шкафу при температуре 100 °С.

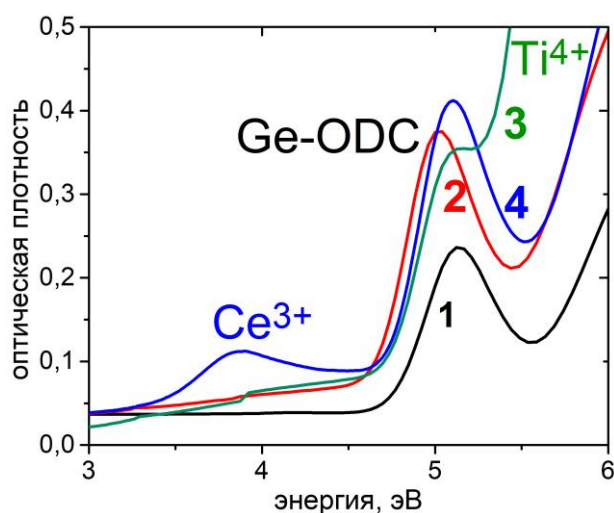


Рисунок 10 – Спектры поглощения кварцевых стекол:

- 1 – стекло марки К1,
- 2 – стекло, полученное из кварцитов месторождения Бурал-Сардык,
- 3 – стекло, легированное Ti (0,001 %),
- 4 – стекло, легированное Ce (0,1 %)

образца (Рисунок 11-б). При оценке оптической плотности стёкол было установлено, что её величина почти одинакова на различных участках образца. По данным анализа методом МС-ИСП концентрация примеси, вошедшей в готовое кварцевое стекло, составляет для титана около 75 %, для церия – 65 % от расчётной величины. Далее по тексту указаны расчётные концентрации примесей церия и титана в стёклах, полученных в процессе легирования концентрата.

Легирование титаном приводит к поглощению излучения образцом в УФ-области, начиная от 5,3 эВ (230 нм) (Рисунок 10, кривая 3). При легировании стекла церием в спектре поглощения образцов появляется полоса с пиком около 3,8 эВ (320 нм), интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации примеси (Рисунок 10, кривая 4). Комплексное легирование стекла соединениями титана и церия приводит к эффективному поглощению света в ближней УФ-области, что делает такой материал востребованным при разработке термостойких светофильтров и ламп накачки мощных лазеров. Спектры пропускания стёкол, легированных соединениями церия и титана, характеризуются чётко выраженным краем поглощения (Рисунок 11-а). Было подобрано соотношение этих примесей, при котором достигается требуемое для практического применения поглощение в УФ-области спектра. Однако необходимо было предотвратить появление оптических неоднородностей в объёме стекла, которые появляются при

Далее он помещался в муфельную печь, где медленно нагревался до температуры 400 °С, и при которой выдерживался в течение 30 минут. Затем производился нагрев до температуры 1100 °С и осуществлялась проковка в течение одного часа. Образованный спёк желтоватого цвета размельчался в кварцевой ступке и помещался в графитовый тигель для последующего наплава стекла. Наиболее оптимальной оказалась «мокрая» схема легирования стекла. Стёкла, полученные из концентрата, легированного по такой схеме, визуально были наиболее однородными по распределению примеси в объёме

высоких концентрациях легирующих компонентов. Оптимальная концентрация титана находится в пределах 0,01–0,02 %, а концентрация церия составляет 0,1–0,2 %. При увеличении концентрации церия до 0,3 % интенсивность полосы поглощения остаётся практически такой же, как и в образцах, легированных 0,2 % Се. При этом значительно уменьшается прозрачность образцов и проявляется их оптическая неоднородность, заметная визуально.

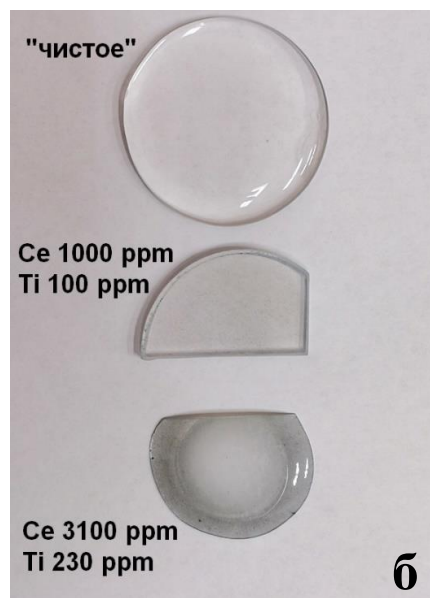
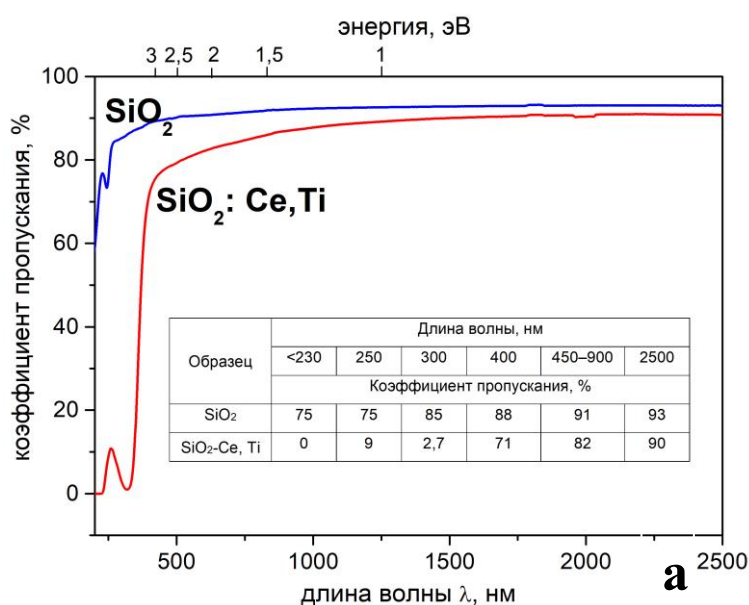


Рисунок 11 – (а) Спектральное распределение коэффициента пропускания кварцевой пластины толщиной 5 мм, активация Се 0,1 % (1000 ppm) Ti – 0,0017 % (170 ppm); (б) внешний вид образцов кварцевого стекла, легированного церием и титаном различной концентрации

В спектре поглощения всех исследуемых стёкол при комнатной температуре наблюдается полоса с максимумом в области 5,1 эВ (Рисунок 10). Эта полоса поглощения обусловлена дефектами типа «кислородная вакансия» рядом с примесью германия – так называемые Ge-ODC(II) центры (germanium oxygen deficient center). Появление Ge-ODC (II) центров в образцах стекла связано с восстановительными условиями в процессе наплава стекла, которые неизбежны при применении элементов теплового узла и тигля, изготовленных из графита. Наличие этих дефектов существенным образом влияет на электрические, оптические и люминесцентные свойства кварцевого стекла.

В спектрах фотолюминесценции стёкол, полученных из α-кварца и стёкол, которые получены из кварцевого сырья с небольшим содержанием фазы кристобалита (до 30 %), наблюдаются две полосы в области 3,2 эВ и 4,3 эВ (Рисунок 12-а). Полоса свечения в области 3,2 эВ связана с триплет-синглетным (T1-S0) переходом, а высокоэнергетическая полоса с максимумом 4,3 эВ связана с синглет-синглетным переходом (S1-S0) в Ge-ODC (II) центрах (Trukhin A., 2011). В спектре поглощения и возбуждения (Рисунок 10) полоса в

области 5,1 эВ связана с синглет-синглетным переходом с основного состояния $1A_1 (S_0)$ на возбужденное синглетное состояние $B_2 (S_1)$.

По результатам комплексного исследования методами РФА, оптической и электронно-зондовой микроскопии было установлено, что образцы кварцевого стекла, полученные из концентратов кристобалита и α -кварца, отличаются по своей структуре. Кроме того, стёкла из концентратов кристобалита более устойчивы к кристаллизации, чем стёкла, полученные из концентрата α -кварца. Причиной такого эффекта может быть различие в ближайшем порядке, что в свою очередь, должно проявляться и в люминесцентных свойствах стёкол с различным содержанием фазы кристобалита.

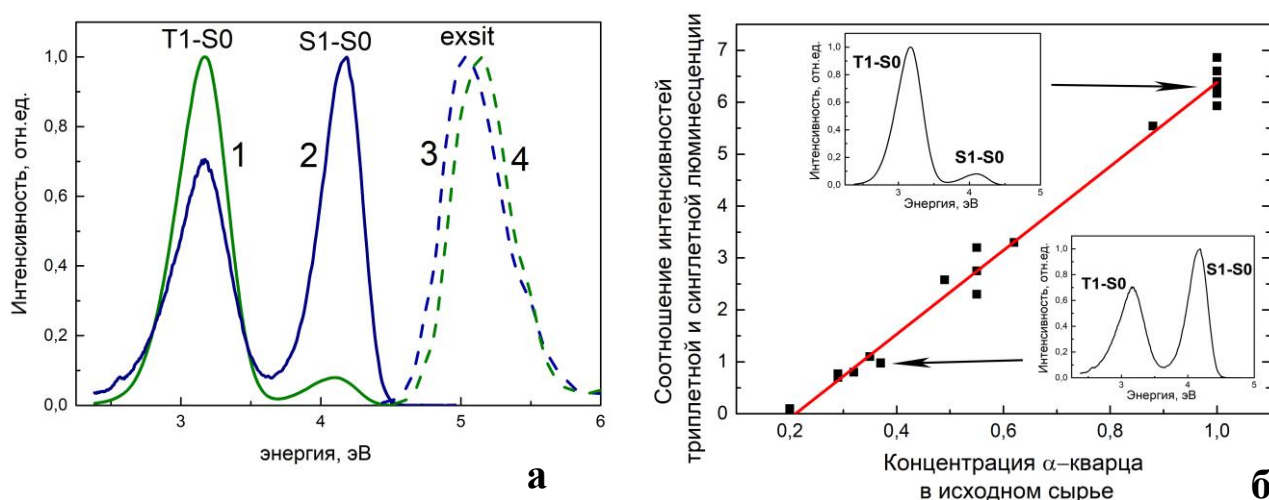


Рисунок 12 – (а) Спектры фотолюминесценции образца из α -кварца при возбуждении 5,15 эВ (кривая 1) и образца из кристобалита при возбуждении 5,02 эВ (кривая 2); спектры возбуждения образца из кристобалита (кривая 3) и образца из α -кварца (кривая 4), регистрируемые при 4,3 эВ и 3,2 эВ, соответственно. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

(б) Зависимость содержания фазы α -кварца в исходном сырье от соотношения интенсивностей триплетной и синглетной люминесценции Ge-ODC(II) центров

На Рисунке 12-а представлены спектры фотолюминесценции образцов стекла, полученных из концентратов α -кварца и кристобалита. При возбуждении светом в полосе 5,1 эВ, в спектрах фотолюминесценции образцов наблюдаются пики 3,2 эВ и 4,3 эВ. В спектре стекла из α -кварца (кривая 1) полоса триплет-синглетного перехода 3,2 эВ является более интенсивной, чем полоса при 4,3 эВ. И наоборот, в образце из кристобалита (кривая 2) интенсивность полосы синглет-синглетного перехода Ge-ODC (II) центров при 4,3 эВ выше, чем интенсивность полосы триплет-синглетного перехода при 3,2 эВ. Кроме того, для образца из кристобалита пик полосы возбуждения при 4,3 эВ немного смещён в область более низких энергий и расположен около 5,03 эВ (Рисунок 12-а).

На Рисунке 12-а полоса в спектре возбуждения люминесценции образца из кристобалита (кривая 3), обусловленная переходом S_0 - S_2 , соответствует более низкой энергии по сравнению с полосой в спектре возбуждения люминесценции образца из α -кварца (кривая 4), что может быть следствием различного характера окружения ODC(II) центров в этих образцах.

При возбуждении ODC(II) центра происходит безызлучательный переход из возбуждённого состояния S_1 в триплетное состояние. В кварцевых стёклах это приводит к появлению полосы люминесценции 3,2 эВ. С другой стороны, имеет место переход S_1 - S_0 , соответствующий полосе люминесценции при 4,3 эВ. Спектры возбуждения синглетной и триплетной люминесценции в образце из кристобалита при комнатной температуре выглядят идентично. Это может свидетельствовать о том, что в образце из кристобалита, как в более симметричной полиморфной модификации кварца, обнаружена только одна конфигурация ODC(II) центров. Таким образом, можно предположить, что локальное окружение ODC(II) центров в образцах из α -кварца и образцах из кристобалита различно. В образце из кристобалита ODC(II) центры имеют более высокую симметрию, что приводит к образованию только одного типа ODC(II). В образце из α -кварца симметрия ODC(II) центра ниже и схожа с α -кварцем, поэтому в этом случае наблюдаются два типа ODC(II) центров. Это предположение подтверждается различием спектров возбуждения люминесценции образцов из α -кварца и образцов из кристобалита в низкоэнергетической области. В отличие от образца из α -кварца наблюдаемая в образце из кристобалита полоса возбуждения люминесценции при 5,0 эВ немного смещена в низкоэнергетическую сторону.

Таким образом установлено, что в кварцевых стёклах, полученных из концентратов, содержащих фазы α -кварца и кристобалита, соотношение пиков триплетной и синглетной люминесценции зависит от концентрации кристобалита в сырье. С увеличением доли фазы кристобалита в сырье интенсивность синглетной люминесценции увеличивается, в то время как интенсивность триплетной люминесценции падает. На Рисунке 12-б обобщены результаты исследования серии стёкол, полученных из кварцевых концентратов с различным соотношением фаз α -кварца и кристобалита, и приведена зависимость фазового состава кварцевого концентрата от соотношения интенсивности синглетной и триплетной люминесценции. Образец из кристобалита получен из концентрата с наибольшим содержанием фазы кристобалита, а образец из α -кварца получен из концентрата с минимальным присутствием кристобалита.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наблюдаемые различия в интенсивностях синглетной и триплетной

люминесценции в кварцевых стёклах, а также в спектрах возбуждения, свидетельствуют о том, что окружение ODC(II) центров, а, следовательно, ближний порядок в стёклах, полученных из кварцевых концентратов с различным содержанием фазы α -кварца и кристобалита, отличается. В некотором смысле стекло наследует структуру исходного концентрата. В случае образца, изготовленного из концентрата с преобладанием фазы кристобалита, ближний порядок более симметричен по сравнению с образцом, приготовленным из концентрата α -кварца. То есть, люминесценция примесных центров Ge является чувствительной к изменению структуры кварцевого стекла.

В заключении обобщены основные результаты и выводы.

Диссертационная работа посвящена разработке методов получения кристаллических и аморфных функциональных материалов с прогнозируемыми свойствами путём развития методов выращивания кристаллов щелочноземельных галоидов и наплава кварцевых стёкол. Разработанные на основе модернизации методов Бриджмена, Чохральского и Штебера технологии роста монокристаллов позволили получать легированные кристаллы щелочноземельных галогенидов, которые являются перспективными запоминающими люминофорами и сцинтилляторами. Полученные из высокочистых кварцитов месторождения Бурал-Сардык кварцевые стёкла, легированные редкоземельными и переходными ионами, могут использоваться в качестве термостойких люминесцентных детекторов, светофильтров, применяться для производства безозоновых колб для систем накачки мощных лазеров. В результате комплексного исследования кварцевых стёкол показано, что образцы, полученные из концентратов α -кварца и кристобалита, различаются по своей структуре, что позволяет сделать вывод о различии их ближнего порядка, унаследованного от исходной кристаллической фазы. Установлено, что стекло, полученное из концентрата кристобалита, является более стойким к кристаллизации при термических испытаниях, чем стекло из концентрата α -кварца. Различие стёкол по своей структуре проявляется также в их люминесцентных свойствах.

Результаты, полученные в ходе исследования, представляют собой новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых способствует укреплению научно-технического потенциала страны.

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. Разработан способ, который методом Штебера в графитовом тигле с плоским дном позволяет выращивать ориентированные и бездефектные кристаллы BaFBr:Eu^{2+} , в которые можно вводить контролируемое количество примесей. Определены оптимальные условия роста, позволяющие получать

крупные монокристаллы BaFBr в графитовом тигле с плоским дном без специального затравливания в атмосфере гелия с фторированием расплава со скоростью вертикального перемещения границы раздела кристалл-расплав порядка 5 мм/час и при температурном градиенте 4-6 град/см.

2. Предложен новый подход к получению кристаллов BaFBr:Eu²⁺, позволяющий повысить эффективность этого материала как запоминающего люминофора путём дополнительного его легирования щелочными металлами Na, K и Rb.

3. Показано, что при легировании кристаллов BaFBr:Eu²⁺ примесью Na⁺ с концентрацией 5 % увеличивается интенсивность ФСЛ при комнатной температуре более чем на порядок величины в связи с увеличением зарядокompенсирующих вакансий брома, выполняющих роль электронных ловушек в процессе фотостимуляции. Снижение энергии стимулирующего излучения на 0,12 эВ связано с F_A(Br⁻)-центрами, которые образуются в процессе рентгеновского облучения кристаллов BaFBr:Eu²⁺ с примесью щелочного металла. Полоса поглощения этих центров смещена к более низким энергиям, по сравнению с обычными F(Br⁻)-центрами.

4. Разработаны способы подготовки шихты и определены условия выращивания гигроскопических щелочноземельных галоидных кристаллов методом Бриджмена на многозонной термической установке с градиентом температуры не более 4 град/см и скоростью выращивания около 1 мм/час в вакуумированных кварцевых ампулах с предварительной фильтрацией расплава. Получены кристаллы BaBrI, BaClI и SrBrI, легированные ионами Eu²⁺, Sm²⁺, Ce³⁺, оптического качества для спектральных измерений.

5. Определены параметры элементарной ячейки кристаллов BaClI. Установлено, что исследуемые образцы кристаллизуются в пространственной группе *Rnma* ромбической сингонии.

6. Для кристаллов BaBrI, BaClI и SrBrI, легированных ионами Eu²⁺, установлено, что европий входит в решётку в двухвалентном состоянии. Оценена ширина запрещённой зоны изучаемых кристаллов. При возбуждении рентгеновским излучением и гамма-источником ¹³⁷Cs оценён световыход выращенных кристаллов, их энергетическое разрешение, определена кинетика затухания люминесценции в этих кристаллах.

7. Разработана методика вакуумно-компрессионного наплава оптически прозрачного кварцевого стекла из концентратов кварцитов месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян). Установлено, что стекло, полученное из концентрата кристобалита, является более стойким к кристаллизации при термических испытаниях, чем стекло, полученное из концентрата α-кварца.

8. Из концентратов кварцитов месторождения Бурал-Сардык получены

модифицированные кварцевые стёкла с примесью церия и титана. Найден наиболее оптимальный способ легирования, при котором используется смесь раствора хлорида церия и суспензии диоксида титана в воде, которой обрабатывается кварцевая крупка перед наплавом стекла. Определено оптимальное соотношение примесей Ti и Ce (0,01 % и 0,001 %, соответственно) для получения «безозоновых» кварцевых стёкол с практически полным поглощением излучения в УФ области, начиная от 3,8 эВ (320 нм).

9. Установлено, что процессы подготовки кварцевых концентратов, используемых для получения стёкол, оказывают существенное влияние на структуру стекла, определяющую его функциональные свойства, в частности устойчивость к кристаллизации. Показано, что стёкла, полученные из α -кварца и кристобалита, отличаются ближним порядком, унаследованным от исходной кристаллической фазы.

10. Предложена люминесцентная методика структурно чувствительного анализа кварцевых стёкол. Установлено, что соотношение полос, обусловленных синглет-синглетными и синглет-триплетными переходами Ge-ODC(II) центров в спектрах люминесценции стекла, зависит от соотношения фазы α -кварца и фазы кристобалита в исходном материале. Интенсивность синглетной полосы возрастает с увеличением в шихте содержания кристобалита.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Radzhabov E. A., **Shalaev A.**, Nepomnyashikh A. I. Exciton luminescence suppression in BaF₂-LaF₃ solid solutions // Radiation Measurements. – 1998. – V. 29, № 3-4. – P. 307-309. ([https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(98\)00048-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(98)00048-1))

2. **Shalaev A.**, Radzhabov E. A. Photostimulation red shift for BaFBr:Eu²⁺ with alkali doping // Radiation Protection Dosimetry. – 1999. – V. 84, № 1-4. – P. 149-150. (<https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032706>)

3. **Shalaev A.**, Radzhabov E. A., Shabanova E. Introducing alkali impurities into BaFBr:Eu²⁺ crystals and their effect on photo-stimulated luminescence // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment. – 2002. – V. 486, № 1-2. – P. 471-473. ([https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00755-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00755-6))

4. **Shalaev A.**, Radzhabov E. A. The measurements of photostimulated luminescence in alkali doped BaFBr:Eu²⁺ at liquid nitrogen temperature // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2003. – V. 158, № 1-6. – P. 315-318. (<https://doi.org/10.1080/1042015021000052863>)

5. **Shalaev A. A.**, Radzhabov E. A. Single crystal growth of BaFBr:Eu storage phosphor with alkali impurities // Journal of Crystal Growth. – 2005. – V. 275, № 1-2. – P. E775-E777. (<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.11.092>)

6. Nepomnyashchikh A., **Shalaev A.**, Bobina N., Shendrik R., Paklin A.,

Myasnikova A. Growth and optical characterization of copper-doped lithium fluoride single crystals // Известия ВУЗов. Физика. – 2012. – Т. 55. – С. 125-127.

(<https://elibrary.ru/item.asp?id=19015568>)

7. Русаков А. И.; Васильковский А. О.; Субанакоев А. К.; **Шалаев А. А.** Особенности выращивания монокристаллов BaBrI-Eu. // Известия ВУЗов. Физика. – 2014. – Т. 57, № (12/3). – С. 185-188.

(<https://elibrary.ru/item.asp?id=23815779>)

8. Shendrik R., **Shalaev A. A.**, Myasnikova A. S., Bogdanov A., Kaneva E., Rusakov A., Vasilkovskiy A. Optical and structural properties of Eu²⁺ doped BaBrI and BaClI crystals // Journal of Luminescence. – 2017. – V. 192. – P. 653-660.

(<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.059>)

9. Мясникова А. С., Васильковский А. О., Богданов А. И., Шендрик Р. Ю., Канева Е. В., **Шалаев А. А.** Сцинтилляторы на основе дигалоидов бария, активированных ионами Eu²⁺: неэмпирический расчёт // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. – Т. 81, № 9. – С. 1205-1209.

(<https://doi.org/10.7868/S0367676517090083>)

10. Непомнящих А. И., **Шалаев А. А.**, Сизова Т. Ю., Сапожников А. Н., Паклин А. С. Исследование процессов кристаллизации стекла из кварцитов месторождения Бурал-Сардык // География и природные ресурсы. – 2016. – № 6. – С. 60-64. (<https://elibrary.ru/item.asp?id=28089883>)

11. Непомнящих А. И., Демина Т. В., Жабоедов А. П., Елисеев И. А., Лесников П. А., Лесников А. К., Паклин А. С., Романов В. С., Сапожников А. Н., Сокольникова Ю. В., Федоров А. М., **Шалаев А. А.**, Шендрик Р. Ю. Оптическое кварцевое стекло на основе суперкварцитов Восточных Саян // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43, № 3. – С. 288-295.

(<https://elibrary.ru/item.asp?id=29404962>)

12. Непомнящих А. И., Волкова М. Г., Жабоедов А. П., Лесников А. К., Лесников П. А., Паклин А. С., Сизова Т. Ю., Спиридонов А. М., Федоров А. М., **Шалаев А. А.**, Шендрик Р. Ю. Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44, № 2. – С. 169-177.

(<https://elibrary.ru/item.asp?id=32819322>)

13. Непомнящих А. И., **Шалаев А. А.**, Сизова Т. Ю., А.С. Паклин, Сапожников А. Н., Павлова Л. А. Температуры начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла // Кристаллография. – 2018. – Т. 63, № 2. – С. 314-319. (<https://doi.org/10.7868/S0023476118020273>)

14. **Shalaev A. A.**, Shendrik R., Myasnikova A. S., Bogdanov A., Rusakov A., Vasilkovskiy A. Luminescence of BaBrI and SrBrI single crystals doped with Eu²⁺ // Optical Materials. – 2018. – V. 79. – P. 84-89.

(<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.03.017>)

15. Rusakov A. I., **Shalaev A. A.**, Shendrik R. Y., Myasnikova A. S., Subanakov A. K. Growth and spectroscopy of BaBrI crystals activated by Eu²⁺ ions // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2069, № 1. – P. 020002.

(<https://doi.org/10.1063/1.5089830>)

16. Shendrik R., Myasnikova A., Rupasov A., **Shalaeв A.** Role of electron and hole centers in energy transfer in BaBrI crystals // *Radiation Measurements*. – 2019. – V. 122. – P. 17-21. (<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.01.008>)
17. **Шалаев А. А.**, Русаков А. И., Шендрик Р. Ю., Субанакоев А. К., Сокольникова Ю. В., Мясникова А. С. Выращивание щелочноземельных галоидных сцинтилляционных кристаллов и их оптические свойства // *Физика твердого тела*. – 2019. – V. 61, № 5. – P. 892-897. (<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.05.47588.20F>)
18. **Шалаев А. А.**, Шендрик Р. Ю., Русаков А. И., Сокольникова Ю. В., Мясникова А. С. Выращивание и исследование сцинтилляционных свойств кристаллов BaBrI, активированных ионами самария // *Физика твердого тела*. – 2019. – T. 61, № 12. – С. 2396-2399. (<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48561.21ks>)
19. Шендрик Р. Ю., Ковалев И. И., Русаков А. И., Сокольникова Ю. В., **Шалаев А. А.** Люминесценция кристаллов BaBrI, активированных ионами Ce^{3+} // *Физика твердого тела*. – 2019. – T. 61, № 5. – С. 930-933. (<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.05.47595.33F>)
20. **Shalaeв A.**, Shendrik R., Rusakov A., Bogdanov A., Pankratov V., Chernenko K., Myasnikova A. Luminescence of divalent lanthanide doped BaBrI single crystal under synchrotron radiation excitations // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2020. – V. 467. – P. 17-20. (<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.01.023>)
21. Rupasov A., **Shalaeв A.**, Shendrik R. Growth of BaBrI crystals by the Czochralski method // *Crystal Growth & Design*. – 2020. – V. 20, № 4. – P. 2547-2552. (<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01678>)
22. Sofich D., Shendrik R., Rusakov A., **Shalaeв A.**, Myasnikova A. Luminescent properties of BaBrI:Sm²⁺ scintillation crystals // *AIP Conference Proceedings*. – 2021. – V. 2392, № 1. – P. 040004. (<https://doi.org/10.1063/5.0061794>)
23. Гармышева Т. Ю., Шендрик Р. Ю., Паклин А. С., **Шалаев А. А.**, Канева Е. В., Непомнящих А. И. Люминесценция кислородно-дефицитных центров в кварцевых стеклах // *Физика и химия стекла*. – 2022. – T. 48, № 3. – С. 361-366. (<https://elibrary.ru/item.asp?id=48412543>)
24. Garmysheva T., Nepomnyashchikh A. I., **Shalaeв A.**, Kaneva E., Paklin A., Chernenko K., Kozlova A., Pankratov V., Shendrik R. Luminescence of ODC(II) in quartz and cristobalite glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2022. – V. 575. – P. 121199. (<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121199>)
25. **Шалаев А. А.**, Непомнящих А. И., Паклин А. С., Шендрик Р. Ю., Гармышева Т. Ю. Синтез и оптические свойства кварцевых стеколегированных церием и титаном // *Физика и химия стекла*. – 2022. – T. 48, № 5. – С. 520-526. (<https://doi.org/10.31857/S013266512110070X>)
26. Akilbekov A., Kenbayev D., Dauletbekova A., Polisadova E., Yakovlev V., Karipbayev Z., **Shalaeв A.**, Elsts E., Popov A. I. The effect of fast Kr ion irradiation on the optical absorption, luminescence, and Raman spectra of BaFBr crystals //

Crystals. – 2023. – V. 13, № 8. – P. 1260. (<https://doi.org/10.3390/cryst13081260>)

27. Akilbekov A., Kenbayev D., Dauletbekova A., **Shalaev A.**, Akylbekova A., Aralbayeva G., Baimukhanov Z., Baizhumanov M., Elsts E., Popov A. I. The effect of 147 MeV ⁸⁴Kr and 24.5 MeV ¹⁴N ions irradiation on the optical absorption, luminescence, Raman spectra and surface of BaFBr crystals // Crystals. – 2024. – V. 14, № 6. – P. 480. (<https://doi.org/10.3390/cryst14060480>)

28. Inerbaev T., Akilbekov A., Kenbayev D., Dauletbekova A., **Shalaev A.**, Polisadova E., Konuhova M., Piskunov S., Popov A. I. Color centers in BaFBr crystals: experimental study and theoretical modeling // Materials. – 2024. – V. 17, № 13. – P. 3340. (<https://doi.org/10.3390/ma17133340>)

29. Nepomnyashchikh A. I., Zhaboedov A. P., Zimin M. D., Garmysheva T. Yu., Kaneva E. V., Fedorov A. M., **Shalaev A. A.** and Subanakov A. K. Crystallization of quartz glass // Glass Physics and Chemistry. – 2025. – V. 51, №. 5. – P. 560-567. (<https://doi.org/10.1134/S1087659625600450>)

Подписано в печать 03.03.2026 г.

Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 2,2. Тираж 100 экз. Заказ № 48731.

Отпечатано в типографии «Братья-Пилоты»

664047 г. Иркутск, ул. Декабрьских Событий, 74А