

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института геологии и минералогии  
им. В.С. Соболева Сибирского отделения  
Российской академии наук,  
академик РАН  
Похилецко Николай Петрович



2015 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).**

Диссертация «**Новые кристаллы стронцийсодержащих галогенидов: поиск, выращивание и исследование их структуры и функциональных свойств**» выполнена в лаборатории роста кристаллов (№ 447) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель **Голошумова Алина Александровна** работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук в лаборатории роста кристаллов (№ 447) в должности младшего научного сотрудника.

В 2012 г. окончила геолого-геофизический факультет Новосибирского государственного университета (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет») по специальности «геохимия».

**По итогам обсуждения принято следующее заключение:**

**Цель** диссертационной работы А.А. Голошумовой - поиск и получение новых кристаллов стронцийсодержащих галогенидов, установление влияния их структурных особенностей на функциональные свойства. **Объектами исследования** являются кристаллы стронцийсодержащих галогенидов  $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ ,  $\text{SrMgF}_4$ .

**Актуальность исследований и постановка научной проблемы.**

Развитие современных устройств нового поколения во многом зависит от материалов, на основе которых они создаются. В качестве рабочих тел множества оптических приборов используются кристаллы, обладающие определенными функциональными свойствами. С ростом потребностей в высокотехнологичных приборах растут и требования к ним. Поэтому существует постоянная необходимость поиска новых, более эффективных кристаллических материалов. Природные объекты подсказывают путь поиска устойчивых соединений. Минералы группы галогенидов обладают такими свойствами, как высокая твердость, прочность и т.д. Их устойчивость возрастает в ряду от иодидов к фторидам. Но в природе не существует соединений, которые обладают характеристиками, оптимальными для использования в приборах. Получение новых кристаллов и их исследование важно и для развития фундаментальных научных представлений о различных физических свойствах твердых тел, типов структурного беспорядка, фазовых переходов различной физической



природы, а также путей управления характеристиками, на базе установленных закономерностей влияния состава и структуры кристаллов на их свойства.

В современных условиях одна из важнейших задач заключается в получении новых эффективных материалов-сцинтилляторов для регистрации ионизирующего излучения. На сегодняшний день наиболее эффективным сцинтилляционным кристаллом является  $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ . Он обладает наилучшими сцинтилляционными характеристиками, однако большое время затухания ограничивает его применение, поэтому интерес представляет исследование особенностей процесса легирования этих кристаллов разными ионами РЗ и оптимизация свойств. Преимущество Sr-содержащих кристаллических структур в том, что ионы стронция легко замещаются ионами большинства РЗЭ. Но гигроскопичность иодидов является серьезным недостатком. В связи с этим целесообразно исследовать стронцийсодержащие соединения более устойчивых бромидов.

Наряду с необходимостью получения эффективных сцинтилляторов в настоящее время остро стоит проблема наличия материалов для преобразования лазерного излучения в вакуумно-ультрафиолетовом (ВУФ) и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах. Такой материал должен иметь широкий диапазон прозрачности, высокую устойчивость к оптическим повреждениям. Кристаллы фторидов являются перспективными материалами, поскольку обладают такими свойствами. Как правило, кристаллы, прозрачные в коротковолновой области, имеют низкие коэффициенты нелинейности. Эффективное преобразование можно получить на кристаллах-сегнетоэлектриках.  $\text{SrMgF}_4$  может быть перспективным нелинейно-оптическим материалом для преобразования в ВУФ-УФ области спектра. Однако на сегодняшний день проблемой является получение кристаллов высокого оптического качества, и вопрос о сегнетоэлектрической природе  $\text{SrMgF}_4$  остается открытым.

#### **Наиболее важные научные результаты, полученные соискателем:**

Проведен анализ литературных данных по существующим минералам и искусственным кристаллам галогенидов и стронцийсодержащих соединений, обозначены критерии выбора перспективных сцинтилляционных и нелинейно-оптических материалов. Отработана методика синтеза исходных компонентов и выращивания кристаллов  $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ ,  $\text{SrMgF}_4$ . Показано, что при получении кристаллов  $\text{SrI}_2$ , легированных неизовалентными ионами РЗЭ<sup>3+</sup>, для обеспечения их оптимальной концентрации в кристалле необходимо введение содопанта – компенсатора заряда. В этом качестве может выступать ион  $\text{Na}^+$ . Установлено, что введение в матрицу  $\text{SrI}_2$  ионов РЗЭ<sup>3+</sup> в отличие от  $\text{Eu}^{2+}$  позволяет получать короткое время затухания.

В системе  $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$  образуется смешанное соединение  $\text{SrPb}_3\text{Br}_8$ . Кристаллы описываются ромбической симметрией с пространственной группой  $Pnma$ . При вхождении ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в структуру бромида свинца (II) изменяются параметры элементарной ячейки, происходит незначительное искажение кристаллической решетки. Выращенные кристаллы  $\text{SrPb}_3\text{Br}_8$  прозрачны от  $\approx 360$  нм. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  составляет 3.20 эВ.

Методом Стокбаргера-Бриджмена выращены кристаллы  $\text{SrMgF}_4$ , разработана методика постростового отжига, позволяющая повысить оптическое качество материала. Установлено, что кристаллы  $\text{SrMgF}_4$  при температуре  $\approx 480\text{K}$  претерпевают несобственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода. Низкотемпературная фаза описывается симметрией  $P2_1$ , высокотемпературная -  $Cmc2_1$ . Диапазон прозрачности выращенных кристаллов составляет 0.122 – 11.8 мкм. На основе данных о симметрии кристалла и электронной структуре обеих фаз были оценены коэффициенты нелинейности. Для низкотемпературной фазы эта величина превосходит аналогичный показатель ближайшего аналога  $\text{BaMgF}_4$ .

#### **Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации:**

Основу диссертации составляют исследования, проведенные в период с 2009 по 2015 гг. Лично автору принадлежит критический анализ литературы и обоснованный выбор объектов исследования, а также вклад в разработку методик синтеза и очистки исходных реагентов, выполнение экспериментов по выращиванию кристаллов  $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ ,



$\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ ,  $\text{SrMgF}_4$  и исследование их кристаллической структуры и свойств. Ряд инструментальных исследований и теоретических расчетов, трактовка результатов проведены совместно с В.М. Пашковым, С.И. Лобановым, Д.Ю. Наумовым, Ю.В. Шубиным, А.П. Елисеевым, И.Н. Огородниковым, С.В. Мельниковой, А.А. Томиленко.

**Высокая степень достоверности и обоснованности результатов проведенных исследований.**

Результаты диссертационной работы А.А. Голошумовой, ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, представительности и достоверности исходных данных, а также выборе набора методов исследования, оптимального для решения поставленных задач. Результаты исследований апробированы на российских и зарубежных конференциях, а также опубликованы в рецензируемых журналах.

**Научная новизна и практическая значимость научной работы соискателя:** Разработаны методики получения и выращены новые кристаллы двойных ( $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ ) и тройных  $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ ,  $\text{SrMgF}_4$  стронцийсодержащих галогенидов. Впервые показано, что введение в матрицу  $\text{SrI}_2$  ионов  $\text{PЗЭ}^{3+}$  позволяет значительно сократить время затухания относительно  $\text{PЗЭ}^{2+}$ , что позволит расширить области применения данного кристалла. Впервые найдено соединение  $\text{SrPb}_3\text{Br}_8$  в системе  $\text{SrBr}_2\text{-PbBr}_2$ , выращен монокристалл, определен его состав и исследована структура, установлен диапазон прозрачности и определена ширина запрещенной зоны. Впервые для кристаллов  $\text{SrMgF}_4$  экспериментально подтверждено наличие фазового перехода, установлена его температура, определены структуры низкотемпературной и высокотемпературной фаз, диапазон прозрачности, оценены коэффициенты нелинейности для обеих фаз. Показано, что в случае реализации периодической структуры кристаллы  $\text{SrMgF}_4$  могут использоваться в качестве нелинейно-оптического материала для преобразования когерентного излучения в ВУФ-УФ диапазоне.

**Соответствие диссертации специальности, по которой она рекомендуется к защите:** Диссертационная работа А.А. Голошумовой представляет собой законченную научную работу, посвященную поиску и получению новых кристаллов стронцийсодержащих галогенидов, установлению влияния их структурных особенностей на функциональные свойства. Область исследования полностью **соответствует формуле специальности 25.00.05 по геолого-минералогическим наукам по следующим разделам: 19.** Методы выращивания монокристаллов; **20.** Комплексные рентгеноструктурные, спектроскопические исследования монокристаллов природных и синтетических минералов – новых перспективных материалов.

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем:** Основные научные результаты и материалы диссертационного исследования полно изложены в научных публикациях соискателя А.А. Голошумовой (с соавторами). По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 2 статьи в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

**Основные публикации соискателя, в которых опубликованы материалы диссертации: статьи в журналах списка ВАК:**

1. С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко, А.А. Голошумова, С.И. Лобанов, Исследование сегнетоэластического фазового перехода в пирозлектрике  $\text{SrMgF}_4$  // *Физика Твёрдого Тела.* – 2014. – Т. 56. - № 4. - С. 727-730.
2. В.А. Пустоваров, И.Н. Огородников, С. И. Омельков, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, А.А. Голошумова, С.И. Лобанов, П.Г. Криницын // *Электронные возбуждения и*



люминесценция монокристаллов SrMgF<sub>4</sub> // *Физика Твердого Тела.* – 2014. – Т. 56. – №3. – С. 448-458.

**в других изданиях:**

3. Кашин Д.В., Пустоваров В.А., Выпринцев Д.И., Голошумова А.А., Исаенко Л.И. «Люминесцентная спектроскопия сцинтилляционных кристаллов SrI<sub>2</sub>, легированных ионами Eu(2+)» // *МСНТ «ПРОБЛЕМЫ СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОМЕТРИИ».* – 2010. – Вып.26. – С. 166 – 175.
4. V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, **A.A. Goloshumova**, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, A luminescence spectroscopy study of scintillation crystals SrI<sub>2</sub> doped with Eu<sup>2+</sup> // *Optical Materials.* – 2012. – V. 34. – P. 926-930.
5. I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, **A.A. Goloshumova**, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, V.M. Pashkov, A luminescence spectroscopy study of SrI<sub>2</sub>:Nd<sup>3+</sup> single crystals // *Journal of Luminescence.* – 2013. – V. 143. – P. 101-107.
6. I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, S.I. Omelkov, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, **A.A. Goloshumova**, S.I. Lobanov, A far ultraviolet spectroscopic study of the reflectance, luminescence and electronic properties of SrMgF<sub>4</sub> single crystals // *Journal of Luminescence.* – 2014. – V. 145. – P. 872-879.
7. **Alina A. Goloshumova**, Ludmila I. Isaenko, Dmitrii Yu. Naumov, Sergey I. Lobanov, Alexander P. Yelisseyev. VUV Optical SrMgF<sub>4</sub> Crystal: Synthesis, Crystal Growth and Phase Transition Investigation // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics.* – 2014. – V. 9. – P. 819 – 822.
8. Alexander P. Yelisseyev, Xingxing Jiang, Ludmila I. Isaenko, Lei Kang, Lei Bai, Zhushuai Lin, **Alina A. Goloshumova**, Sergei I. Lobanov, Dmitry Y. Naumov. Structures and optical properties of two phases of SrMgF<sub>4</sub> // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2015. – V. 17. – P. 500-508.

Диссертация «**Новые кристаллы стронцийсодержащих галогенидов: поиск, выращивание и исследование их структуры и функциональных свойств**» Голошумовой Алины Александровны рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – «минералогия, кристаллография».

Заключение принято на расширенном заседании лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН (№ 447). Присутствовало на заседании 14 человек (из них 3 доктора геол.-мин. наук, 2 доктора физ.-мат. наук, 1 доктор хим. наук, 1 доктор техн. наук, а также 1 кандидат хим. наук, 1 н.с., 2 м.н.с и аспиранта, 1 инженер, 1 лаборант). Результаты открытого голосования по вопросу принятия заключения по диссертации А.А. Голошумовой: «за» – 14 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 7/1 от 23 июня 2015 г.



---

Заключение оформили:

*Кох Александр Егорович*  
доктор технических наук, заведующий  
лабораторией роста кристаллов (№ 447) ИГМ  
СО РАН