

УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель декана физического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова



А.А. Федянин
А.А. Федянин

«16» июня 2016 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», физический факультет

Диссертация «Оптические и люминесцентные свойства новых сцинтилляционных кристаллов вольфраматов и пути их улучшения» выполнена на кафедре оптики, спектроскопии и физики наносистем физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. В период подготовки диссертации соискатель Крутяк Наталия Романовна работала младшим научным сотрудником физического факультета.

Крутяк Н.Р. закончила в 2001 г. физический факультет Львовского Национального Университета (ЛНУ) имени И. Франко (Львов, Украина) по специальности «Физика», а в 2004г. – аспирантуру ЛНУ. После окончания аспирантуры и до октября 2005 г. работала младшим научным сотрудником на кафедре физики полупроводников факультета электроники ЛНУ, а в 2006 - 2009 гг. работала в НИИЯФ МГУ в должности младшего научного сотрудника (0.5 ставки). С 2011 г. Крутяк Наталия Романовна является младшим научным сотрудником физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2016 г. Московской государственной академией водного транспорта. Научный руководитель – Каменских Ирина Александровна, к.ф.-м.н., доцент, основное место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», физический факультет.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Крутяк Н.Р. посвящена изучению оптических и люминесцентных свойств новых сцинтилляционных кристаллов вольфраматов, а именно легированных вольфраматов свинца и цинка, а также твердых растворов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, и путей улучшения этих свойств.

Целями диссертационной работы Крутяк Н.Р. являлись: исследование влияния замещения различных структурных элементов как катионной, так и анионной подрешеток на структуру, оптические, люминесцентные и сцинтилляционные свойства вольфраматов; поиск способов повышения эффективности переноса энергии разделенных e-h пар на центры собственного свечения вольфраматов; изучение свойств новых смешанных кристаллов на основе вольфраматов.

Актуальность работы обусловлена тем, что исследованные в работе вольфраматы представляют большой практический интерес в качестве эффективных преобразователей высокоэнергетического излучения в видимый свет. Вольфрамат свинца $PbWO_4$ является сцинтилляционным материалом высокой плотности, который находит новые применения, в

частности, в низкотемпературном электромагнитном калориметре детектора PANDA на строящейся установке FAIR (Facility for Antiproton and Ion Research) в Дармштадте, Германия, что обуславливает необходимость новых исследований этого кристалла. Вольфраматы цинка и магния являются сцинтилляторами, представляющими интерес для регистрации редких событий с использованием криогенных болометров.

Научная новизна работы определяется результатами, большинство из которых получено впервые. Впервые проведено комплексное исследование влияния примеси фтора на люминесцентные свойства кристаллов вольфрамата свинца, выращенных методом Чохральского. Впервые изучено влияние пространственного распределения термализованных электронов и дырок на формирование энергетической и температурной зависимости квантового выхода вольфрамата цинка. Впервые показан рост светового выхода для собственной люминесценции автолокализованных экситонов в смешанных оксидных кристаллах на примере $Zn_xMg_{1-x}WO_4$. На основе проведенного численного моделирования представлено объяснение этого эффекта.

Основные новые результаты диссертационной работы:

1. Объяснен механизм влияния легирования фтором на структурные, оптические и люминесцентные свойства кристаллов $PbWO_4$. Показано, что вхождение фтора приводит к увеличению постоянной решетки, уменьшению концентрации кислородных вакансий, образованию центров WO_3F , приводящих к появлению дополнительной полосы люминесценции при 550 нм и увеличению интенсивности люминесценции $PbWO_4$.
2. Установлено, что световой выход $PbWO_4$ при $T = -25^{\circ}C$, соответствующей рабочей температуре создаваемого калориметра PANDA, возрастает при солегировании кристаллов фтором и молибденом.
3. В результате анализа полученных экспериментальных данных и численного моделирования установлено, что в $ZnWO_4$ свечение примесных центров, связанных с MoO_6 , конкурирует со свечением автолокализованных экситонов при межзонном возбуждении в температурном диапазоне 60-300 К. При $T < 60$ К свечение центров MoO_6^{6-} полностью подавляется при межзонном возбуждении в результате автолокализации дырок на WO_6^{6-} комплексах.
4. Впервые исследованы структурные и люминесцентные свойства новых смешанных кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$. Формирование твердого раствора подтверждено линейной зависимостью энергии колебательных рамановских мод, ширины запрещенной зоны, положения пиков кривых термостимулированной люминесценции от x .
5. Установлено, что световой выход смешанных кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ при рентгеновском возбуждении имеет максимум при $x = 0.5$ при 300 К. На основе результатов люминесцентной спектроскопии и численного моделирования показано, что этот эффект связан с увеличением вероятности создания экситонов из разделенных $e-h$ пар за счет уменьшения длины термализации горячих электронов и дырок при промежуточных значениях x .

Личный вклад автора в получении представленных результатов заключается в непосредственном проведении измерений, в анализе и интерпретации результатов измерений, в том числе их численном моделировании, подготовке публикаций, представлении материалов диссертации на конференциях.

Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается использованием современного оборудования, применением отработанных методик проведения измерений и обработки результатов, комплексным подходом с использованием различных методов исследования, а также воспроизводимостью результатов, полученных для кристаллов, синтезированных в различных организациях.

Практическая значимость работы связана с возможностью использования монокристаллов вольфраматов в сцинтилляционных детекторах для решения задач в области физики высоких

энергий и элементарных частиц, в частности для регистрации редких событий в условиях сверхнизких температур. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для улучшения свойств уже существующих сцинтилляционных детекторов на основе вольфрамата свинца, а также для создания новых детекторов на основе твердых растворов замещения вольфрамов цинка-магния.

Апробация работы

Содержание диссертации полностью отражено в 53 научных публикациях, из которых 11 – статьи в реферируемых российских и зарубежных журналах и 42 – статьи в трудах конференций и тезисы докладов на российских и международных конференциях.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. R.E. Gladyshevsky, Yu.V. Zorenko, Z.T. Moroz, S.I. Mudry, N.R. Krutyak, M.V. Pashkovsky, I.M. Solsky. Stability of $PbWO_4$ crystal lattice. – *Functional materials*, V. 10, 80–85 (2003).
2. N. Krutyak, R. Gladyshevskii, Z. Moroz, S. Mudry, M. Pashkovskii and I. Solskii. Influence of PbF_2 and MoO_3 on properties of $PbWO_4$ crystals. – *Radiation Measurement*, V. 38, 563–566 (2004).
3. A. Kornyllo, A. Jankowska-Frydel, B. Kuklinski, M. Grinberg, N. Krutiak, Z. Moroz and M. Pashkovsky. Spectroscopic properties of $ZnWO_4$ single crystal doped with Fe and Li impurities. – *Radiation Measurements*, V. 38, 707–710 (2004).
4. V. Kolobanov, N. Krutyak, M. Pashkovsky, D. Spassky. Temperature dependence of the doped lead tungstate crystals luminescence. – *Radiation Measurements*, V. 42, 887–890 (2007).
5. L. Bardelli, M. Bini, P.G. Bizzeti, F.A. Danevich, T.F. Fazzini, N. Krutyak, V.V. Kobychchev, P.R. Maurenzig, V.M. Mokina, S.S. Nagorny, M. Pashkovskii, D.V. Poda, V.I. Tretyak, S.S. Yurchenko. Pulse-shape discrimination with $PbWO_4$ crystal scintillators. – *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, V. 584, 129–134 (2008).
6. F.A. Danevich, B.V. Grinyov, H. Kraus, N. Krutyak, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, L.L. Nagornaya, A.S. Nikolayko, O.G. Polischuk, A.N. Shekhovtsov, V.I. Tretyak, Yu.Ya. Vostretsov. Feasibility study of $PbWO_4$ and $PbMoO_4$ crystal scintillators for cryogenic rare events experiments. – *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, V. 622, 608–613 (2010).
7. Н.Р. Крутяк, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский, В.Н. Колобанов, Ю.Н. Горобец, М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, В.М. Пузииков, А.Н. Шеховцов, М. В. Пашковский. Люминесценция монокристаллов $PbWO_4$, легированных фтором. – *Журнал прикладной спектроскопии*, Т. 79, 228–235 (2012).
8. N.R. Krutyak, V.V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev, D.A. Spassky, I.A. Tupitsyna, A.M. Dubovik, E.N. Galashov, V.N. Shlegel, A.N. Belsky. The features of energy transfer to the emission centers in $ZnWO_4$ and $ZnWO_4:Mo$. – *Journal of Luminescence*, V. 144, 105–111 (2013).
9. D. Spassky, S. Omelkov, H. Magi, V. Mikhailin, A. Vasil'ev, N. Krutyak, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, A. Belsky. Energy transfer in solid solutions $Zn_xMg_{1-x}WO_4$. – *Optical Materials*, V. 36, 1660–1664 (2014).
10. N. Krutyak, V. Nagirnyi, D. Spassky, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Belsky. Luminescent and structural properties of $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ mixed crystals. – *Radiation Measurements*, V. 90, 43–46 (2016).
11. Н.Р. Крутяк, Д.А. Спасский, И.А. Тупицына, А.М. Дубовик. Влияние особенностей релаксации электронных возбуждений на люминесцентные свойства $MgWO_4$. – *Оптика и спектроскопия*, т. 121, 50–57 (2016).

Труды и тезисы докладов на международных конференциях, где были представлены наиболее значимые результаты работы:

1. R. Hladyshevs'kyi, N. Krutyak, Z. Moroz, S. Mudryi, M. Pashkovs'kyi, I. Sol'skyi. *The influence of PbF_2 and MoO_3 on the structural properties of $PbWO_4$ crystals* // Book of Abstracts of 5th European Conf. of Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2003), Prague, Czech Republic, P.146 (2003).

2. R. Gladyshevskii, N. Krutyak, S. Mudry, M. Pashkovskii, I. Solskii. *Structure of defects in lead tungstate crystals* // Book of Abstracts of III Int. Workshop "Physical aspects of the luminescence of complex oxide dielectrics (LOD'2004)", Kharkiv, Ukraine, P.12 (2004).
3. V. Kolobanov, N. Krutyak, M. Pashkovsky, D. Spassky. *Temperature dependence of the doped lead tungstate crystals luminescence* // Book of Abstracts of the 6th European Conf. on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2006), Lviv, Ukraine, p.259 (2006).
4. Krutyak N., Mikhailin V.V., Spassky D.A., Nagornaya L.L., Tupitsyna I.A., Dubovik A.M. *Spectroscopic characterization of zinc tungstate single crystals doped with lithium and fluorine* // Abstracts of the Satellite workshop of the Int. Conf. "Functional Materials" (ICFM'2011), Simferopol, DIP, Ukraine, p.443 (2011).
5. Krutyak N., Mikhailin V.V., Spassky D., Tupitsyna I.A., Dubovik A.M. *Luminescent properties of MgWO₄ crystals* // Int. Conf. on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE'2012), 235–236 (2012).
6. N.R. Krutyak, V.V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev, D.A. Spassky, I.A. Tupitsyna, A.M. Dubovik, E.N. Galashev, V.N. Shlegel, A.N. Belsky. *Temperature dependence of energy transfer to the luminescence centers in ZnWO₄ and ZnWO₄:Mo* // Book of Abstracts of Int. Conf. "Functional materials and nanotechnologies" (FM&NT), Tartu, Estonia, p.278 (2013).
7. Spassky D., Omelkov S., Mägi H., Mikhailin V., Krutyak N., Tupitsyna I., Dubovik A., Belsky A. *Energy transfer in solid solutions Zn_xMg_{1-x}WO₄* // Book of Abstracts of the 4th Int. Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM'2013), Gdansk, Poland, p.61 (2013).
8. N. Krutyak, D. Spassky, A.N. Belsky, I.A. Tupitsyna, A.M. Dubovik. *The influence of band structure on the luminescent properties of MgWO₄ single crystals* // Book of Abstracts of the 5th Int. Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM'2015), Gdańsk, Poland, p.118 (2015).
9. N. Krutyak, V. Nagirnyi, D.A. Spassky, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Belsky. *Luminescence and structural properties of Zn_xMg_{1-x}WO₄ mixed crystals* // Book of Abstracts of the 9th Int. Conf. on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2015), Tartu, Estonia, Tu-P-39 (2015).

Все вышеперечисленные опубликованные работы соответствуют теме диссертации и полностью отражают её содержание, а сама диссертация соответствует специальности 01.04.05 – оптика.

Основные положения и результаты диссертации докладывались Крутяк Н.Р. на российских и международных конференциях:

1. VIII, IX International Conference on crystal Chemistry of Intermetallic compounds, Lviv, Ukraine, September 2002, 2005.
2. Международная конференция студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике «ЭВРИКА», Львов, Украина, май 2003, 2004 г.
3. 5th European Conference of Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR'2003, Prague, Czech Republic, September 2003.
4. II International Conference "Physics of disordered systems", Lviv, Ukraine, October 2003.
5. X Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-10), Москва, Россия, апрель 2004 г.
6. III International Workshop "Physical aspects of the luminescence of complex oxide dielectrics (LOD'2004)", Kharkiv, Ukraine, September 2004.
7. 11^{ая} Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2004, Москва, Россия, ноябрь 2004 г.
8. 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2006), Lviv, Ukraine, June 2006.
10. Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» ИСМАРТ–2008, Харьков, Украина, ноябрь 2008 г.
11. XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008», МГУ, Москва, апрель 2008 г.

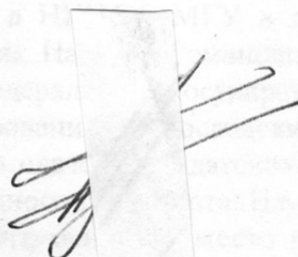
12. International Scientific Workshop "Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application – OMEE", Lviv, Ukraine, June 2009.
13. Satellite workshop of the International Conference "Functional Materials" ICFM'2011, Partenit, Ukraine, October 2011.
14. Научная конференция «Ломоносовские чтения-2012», МГУ, Москва, апрель 2012 г.
15. 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2012), Halle (Saale), Germany, September 2012.
16. 3^я Международная конференция "Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии" – ИСМАРТ-2012, Дубна, Россия, ноябрь 2012 г.
17. International conference "Functional materials and nanotechnologies" (FM&NT), Tartu, Estonia, April 2013.
18. 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM'2015), Gdańsk, Poland, July 2015.
19. 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2015), Tartu, Estonia, September 2015.

Диссертация «Оптические и люминесцентные свойства новых сцинтилляционных кристаллов вольфраматов и пути их улучшения» Крутяк Наталии Романовны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Заключение принято на заседании кафедры оптики, спектроскопии и физики наносистем физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

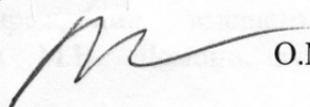
Присутствовало на заседании 24 чел. Результаты голосования: «за» - 24, «против» - 0, «воздержалось» - 0, протокол № 8 от «16» июня 2016 г.

Зам. зав. кафедрой оптики, спектроскопии
и физики наносистем
профессор



П.В. Короленко

Ученый секретарь кафедры оптики, спектроскопии
и физики наносистем
доцент

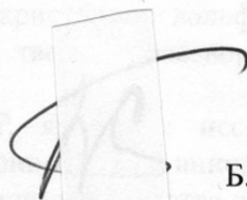


О.М. Вохник

Заклучение рассмотрено и утверждено на заседании Учёного совета Отделения экспериментальной и теоретической физики физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,

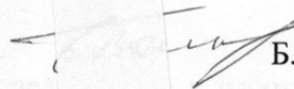
Протокол 3 от «16» июня 2016 г.

Заведующий Отделением экспериментальной
и теоретической физики
профессор



Б.И. Садовников

Учёный секретарь Отделения экспериментальной
и теоретической физики
доцент



Б.И. Волков