

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Демківа Тараса Михайловича

**"Трансформація електронних збуджень
у композитних люмінесцентних матеріалах",**
подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-
математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика
напівпровідників і діелектриків.

Дисертаційну роботу Тараса Михайловича Демківа присвячено вирішенню актуальної проблеми розробки нових люмінесцентних та сцинтиляційних матеріалів на основі полімер-неорганічних композитів, якими є полімерні матриці із диспергованими у них неорганічними наночастинками. Матеріали, що вивчаються у дисертації є типовими діелектриками, що забезпечує відповідність досліджень обраній спеціальності (фізика напівпровідників і діелектриків).

Роботу спрямовано на визначення механізмів сцинтиляційного процесу в неорганічних та органічних наносцинтиляторах, нанокомпозитних сцинтиляторах на основі полімерів з вкрапленими наночастинками з метою спрямованого пошуку дешевих, ефективних, швидкодіючих нанокомпозитних сцинтиляторів для реєстрації низькоенергетичних рентгенівських та гамма-квантів. Подібні сцинтиляційні матеріали можуть мати низьку собівартість, а їх використання певною мірою вирішує проблеми моніторингу довкілля та контролю за переміщенням радіонуклідів.

Актуальність роботи

Перші спроби створення нанокомпозитних сцинтиляторів ґрунтувались на використанні полімерної матриці лише як зв'язуючого середовища для люмінесцентних наночастинок. Наприклад, такий підхід використовувався у нанокомпозитах на основі люмінесцентних наночастинок $\text{LaF}_3\text{-Ce}$, диспергованих у полімерні матриці. Такі композити виявили відносно низьку сцинтиляційну ефективність. Розробляються також підходи базовані на можливості передачі енергії збудження від наночастинок до люмінесцентних полімерних матриць. Це дозволяє збільшити поглинальну здатність до іонізуючого випромінювання полімерних сцинтиляторів за рахунок наповнення їх наночастинками, що містять іони із великим Z_{eff} або іони, що володіють значним перерізом поглинання теплових нейтронів. Розглядаються також можливості зворотної передачі енергії збудження від полімерних матриць до

вкраплених наночастинок з метою створення надшвидких сцинтиляційних матеріалів із швидкодією на рівні сотень пікосекунд. Однак, на даний момент, не дивлячись на значну кількість досліджень у напрямку створення композитних полімер-неорганічних наночастинок, цілісного підходу до механізму сцинтиляційного процесу із врахуванням розмірних ефектів у наночастинках не запропоновано, що вказує на актуальність досліджень представлених у роботі.

Актуальність роботи також засвідчує узгодження її тематики із пріоритетними напрямками досліджень державної програми “Нанотехнології та наноматеріали” на 2010–2014 роки, а також із рядом держбюджетних тем виконуваних на фізичному факультеті Львівського національного університету імені Івана Франка.

Наукова цінність і новизна результатів

Автором реалізовано продуману ним стратегію досліджень механізмів передачі енергії збудження у композитних матеріалах від неорганічних наночастинок до люмінесцентних полістирольних матриць у залежності від природи та розміру наночастинок. Для цього ним вивчено не тільки особливості взаємодії високоенергетичного випромінювання із нанокompозитами, але і люмінесцентні властивості неорганічних наночастинок в залежності від їхнього розміру.

До найбільш вагомих наукових результатів, на мою думку, слід віднести наступні.

- Автором з’ясовано можливі механізми передачі енергії збудження у нанокompозитах від неорганічних наночастинок до полімерних матриць. Такими механізмами залежно від природи і розміру наночастинок може бути перепоглинання люмінесценції наночастинок полістирольною матрицею або її активаторами; резонансна передача енергії збудження від наночастинок до активаторів полімерної матриці; передача енергії збудження внаслідок зовнішнього фотоефекту, в результаті якого гарячі електрони емітовані наночастинками збуджують люмінесценцію полістирольної матриці.
- Запропоновано механізм гасіння екситонної люмінесценції наночастинок, що враховує дифузію автолокалізованих екситонів до поверхні наночастинок. Оцінено середні довжини дифузії автолокалізованих екситонів для ряду фторидних наночастинок та середню довжину дифузії остовних дірок в BaF_2 .
- Отримано кристалічні та полімерні системи, що містять вкраплені мікро- та нанокристали, популярних сьогодні перовскитів CsSnBr_3 та CsPbBr_3 .

– Показано, що в таких системах відсутня передача енергії збудження між матрицею та наночастинками. Такі системи дозволяють позбутися негативного впливу зовнішнього середовища на фізико-хімічні властивості наночастинок і використати повною мірою їх потенціал для розробки нових функціональних матеріалів.

Практичне значення результатів роботи

Отримані результати досліджень та моделювання сцинтиляційного процесу з врахуванням просторового обмеження є практичними вказівниками для розробки нового покоління наносцинтиляторів та полімерних нанокомпозитів, які можуть знайти широке застосування в галузі радіаційного контролю, дозиметрії, радіаційної спектрометрії.

Полістирольні композити з вкрапленими наночастинками перевершують за ефективністю реєстрації люмінесцентний полістирол без наночастинок більше, ніж на порядок, що зумовлено зростанням поглинальної здатності композиту за рахунок введення у нього наночастинок з великим ефективним атомним номером. Це в перспективі може дозволити виготовлення великорозмірних сцинтиляторів довільної геометрії із низькою собівартістю.

Запропонована модель аналізу часових параметрів люмінесценції автолокалізованих екситонів та остово-валентної люмінесценції дозволяє визначати такі мікроскопічні параметри міграції електронних збуджень як довжина дифузії автолокалізованих екситонів та остовних дірок. Останні є важливими при встановленні критеріїв визначення оптимальних розмірів наночастинок для різних областей застосування.

Виявлене зростання фотопровідності функціональних матеріалів на основі структур «провідний полімер (поліанілін) – непровідний полімер з наночастинками – провідний полімер» до 10 разів та генерація різниці потенціалів до 30 мВ вказує на можливу перспективу використання таких композитних матеріалів струмових детекторів низькоенергетичного X-випромінювання.

Достовірність і обґрунтованість наукових положень і висновків

Достовірність та ступінь обґрунтованості отриманих результатів та висновків для даної, в основному, експериментальної роботи визначається необхідним широким комплексом методик використаних автором для вивчення структури зразків та люмінесцентно-кінетичних процесів, що відбуваються у нанокристалах та нанокомпозитах. Визначення структури та розмірів досліджуваних наночастинок та вкраплених мікрочастинок проводилось

методами рентгеноструктурного аналізу, скануючої електронної мікроскопії та електронної мікроскопії напросвіт. Люмінесцентні параметри зразків визначались методами спектроскопії з часовим розділенням, із використанням імпульсних оптичних джерел збудження та рентгенівського випромінювання. Використання даних сучасних методик забезпечує рівень достовірності отриманих експериментальних та є основою обґрунтованості висновків.

Достовірність отриманих результатів забезпечується і обговоренням отриманих результатів на ряді вітчизняних та міжнародних конференціях, зокрема таких вузькоспеціалізованих як серія конференцій LUMDETR.

Ряд зауважень можна зробити як до змісту, так і оформлення дисертаційної роботи. Серед них:

1. Бажано було би детальніше пояснити чому за наявності резонансу між спектрами випромінювання наночастинок та спектрами поглинання активаторів композитних матеріалів не спостерігається резонансна передача енергії від наночастинок до полімерної матриці.
2. Зрозуміло, що неорганічні частинки та полімерна матриця є різнорідними матеріалами. Разом із тим, слід було дослідити, або ж, щонайменше, обговорити можливість і роль порушень поверхневого шару наночастинок за рахунок «прилипання» та «проникнення» молекул матриці.
3. Варто було б визначити світловий вихід не опосередковано за площею спектрів люмінесценції композитних сцинтиляторів, а безпосередньо вимірюючи так звані амплітуди спектри.
4. В тексті дисертації мають місце невиправлені помилки набору та типові «русизми». Зокрема, слід писати «внесок» замість «вклад», тощо.

Повнота викладу результатів в опублікованих працях

Основні результати дисертації опубліковано в 23 працях. Цей список налічує 21 статтю у реферованих фахових журналах, із них 13 – у журналах, індексованих Scopus; та 2 статті в інших виданнях. Практичні результати роботи захищено двома патентами на корисну модель. Приведені у висновках до розділів списки публікацій за кожним розділом роботи також свідчать про повноту опублікування її результатів.

Загальний висновок.

Вказані у зауваженнях недоліки не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи Тараса Михайловича Демківа. Результати дисертації є суттєвим внеском у фізику сцинтиляційних процесів у композитних полімер-неорганічних матеріалах. Дисертацію виконано

високому науковому рівні; вона є завершеним дослідженням і задовольняє вимогам Департаменту атестації кадрів вищої кваліфікації та ліцензування до докторських дисертацій. Автореферат дисертації Т.М. Демків достатньо повно відбиває основні положення та зміст дисертації. Вважаю, що Тарас Михайлович Демків заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук,
завідувач НДЛ
«Спектроскопія конденсованого стану речовини»
Київського національного університету
Імені Тараса Шевченка



С.Г. Неділько

Підпис С.Г. Неділько засвідчує



Вчений секретар
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка

Толешамова Т.М.
23.08.2019р.

Н.В. Караульна