

В І Д Г У К

офіційного опонента про дисертаційну роботу

Галяткіна Олександра Олександровича

“Взаємодія іонізуючого випромінювання з композитами на основі полімерів і мікро- та нановключень”,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Актуальність теми

Потреба промисловості в детекторах іонізуючого випромінювання є значна і у майбутньому, зважаючи на необхідність детального контролю за безпекою в аеропортах, пунктах пропуску, на важливих громадських заходах та за навколишнім середовищем, буде тільки зростати. Промислові масштаби виробництва таких детекторів, зокрема сцинтиляційних, ставлять жорсткі вимоги до вартості їх виробництва. Окрім добрих сцинтиляційних властивостей такі детектори мають бути дешеві у виробництві.

Сучасні нанотехнології дозволяють отримувати ефективні сцинтиляційні матеріали на основі широкозонних діелектричних фторидних нанокристалів виду MeF_2 ($Me = Ca, Ba, Sr$). Такі нанокристали є робочими елементами детекторів йонізуючого випромінювання та можуть використовуватися в якості люмінесцентних біоміток під час збудження оптичними та рентгенівськими квантами. Однак зі зменшенням розмірів таких наносцинтиляторів спостерігається різке погіршення їх ефективності – їх люмінесценція гаситься. Причиною зменшення інтенсивності люмінесценції наночастинок є виліт електронів за межі наночастинок під дією йонізуючого випромінювання. Якщо неорганічні наночастинок помістити у люмінесцентне органічне середовище (полістирол з люмінесцентними домішками), то можна отримати високоефективний композитний сцинтилятор. Для прогнозованого керування характеристиками нанокомпозитного наносцинтилятора необхідне дослідження механізмів передачі енергії від неорганічних наночастинок, коефіцієнт поглинання яких

є значний, до полістирольної матриці, поглинальна здатність яких мала при високоенергетичному збудженні. Тому дисертаційне дослідження механізмів перенесення енергії збудження від неорганічних наночастинок до полімерної люмінесцентної матриці залежно від їх розміру є **актуальною** задачею для створення нового покоління детекторів йонізуючого випромінювання.

Про **актуальність** тематики дисертаційного дослідження свідчить її зв'язок з державними науковими програмами:

“Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах” (реєстраційний номер № 0113U003996с);

“Дослідження характеристик плівкових та об'ємних полімерних сцинтиляційних композитів, які містять люмінесцентні наночастинки” (реєстраційний номер № 0113U003995с);

“Теоретичне визначення довжини термалізації у нанокристалах фторидів та фосфатів та їх експериментальні оцінки на основі вивчення фотоефекту у нанокompозитах” (реєстраційний номер № 0114U004543с) у межах державної цільової науково-технічної програми “Нанотехнології та наноматеріали” та “Випромінювальна релаксація високоенергетичних електронних збуджень у нанорозмірних матеріалах” (реєстраційний номер № 0112U002471);

“Взаємодія іонізуючого випромінювання із нанокompозитами на основі наночастинок диспергованих у діелектричні матриці” (реєстраційний номер № 0115U003251).

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел із 111 найменувань. Робота викладена на 152 сторінках та містить 60 рисунків і 6 таблиць.

Наукова новизна одержаних результатів

Вперше на підставі виконаних наукових досліджень отримано такі основні результати:

1. Встановлено існування взаємозв'язку між розміром вкраплених у полістирольну матрицю наночастинок BaF_2 , SrF_2 та $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ і просторовими параметрами розсіяння електронів (довжиною вільного пробігу та довжиною термалізації фотоелектрона) та процесом передачі енергії в полімерному композиті.
2. Показано наявність ефективного безвипромінювального перенесення енергії збудження від наночастинок BaF_2 , SrF_2 та $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ малого розміру (~ 20 нм) до полістиролу за рахунок фотоефекту.
3. Показано, що основний внесок у перенесенні енергії збудження від мікро- та наночастинок BaF_2 , SrF_2 та $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ великого розміру до полістиролу дає випромінювальний механізм перенесення енергії, зумовлений перепоглинання власної (BaF_2 , SrF_2) чи домішкової ($\text{LaPO}_4\text{-Pr}$) люмінесценції полістирольною люмінесцентною матрицею.
4. Виявлено виникнення електрорушійної сили у композитних зразках на основі електродів із вкрапленими наночастинами BaF_2 і SrF_2 , розділених тонким полімером, під дією рентгенівського опромінення унаслідок фотоефекту та зміну провідності в структурі провідний полімер – непровідний полімер з наночастинами – провідний полімер за умови рентгенівського опромінення.

Перший розділ присвячений огляду наукової літератури з досліджуваної проблеми. У ньому приведено основні етапи сцинтиляційного процесу в неорганічних та органічних сцинтиляторах, параметри сцинтиляційних матеріалів та опис взаємодії з ними йонізуючого випромінювання. Проаналізовано можливості використання неорганічних наночастинок як наповнювачів полістирольної матриці та процес перенесення енергії в полістирольному композиті.

У другому розділі приведено методику синтезу наночастинок BaF_2 , SrF_2 , яка базується на методі хімічного осадження та наночастинок $LaPO_4-Pr$ за допомогою методу гомогенної нуклеації з водних розчинів відповідних солей, що дають можливість отримати наночастинки з розміром близько 20 нм. Зазначено, що збільшення розмірів цих наночастинок досягалось за допомогою температурного відпалу. Описано методики препарування композитних плівок, а саме методику хімічної гомогенізації з використанням розчинника з наступним його випаровуванням та метод виготовлення зразків полістирольних композитів за допомогою одновісного статичного тиску, та методику виготовлення провідних полімерних матеріалів з наночастинками. Також в даному розділі приведено методики вимірювань.

У третьому розділі представлено результати досліджень спектрально-кінетичних та електричних властивостей люмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2 під дією рентгенівського випромінювання. Досліджувались залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції композитів від концентрації неорганічної складової, розміру наночастинок та товщини плівок. Встановлено, що інтенсивність рентгенолюмінесценції композитних плівок при збільшенні товщини від 0,1мм до 0,4 мм та концентрації вкраплених неорганічних наночастинок від 5ваг.% до 40 ваг.% лінійно збільшується, що можна пояснити за рахунок збільшення частки поглинутої енергії. Однак спеціальної уваги вимагає аналіз результатів щодо залежності ефективності полістирольного нанокompозиту від розмірів наповнених наночастинок. З цією метою проаналізовано можливі шляхи (механізми) перенесення енергії поглинутої наночастинками до полістирольної матриці.

Також зареєстровано зміну провідності композитних матеріалів наповнених наночастинками та генерація різниці потенціалів між електродами елемента, який складається з двох електродів (один з яких зі срібної пасти, другий – з наночастинками BaF_2 , скріплених срібною пастою, розділених

тонкою полімерною плівкою, під дією рентгенівського випромінювання різної потужності).

У четвертому розділі подано результати досліджень люмінесцентно-кінетичних та електричних властивостей полістирольних композитів з наночастинками SrF_2 . Зареєстровано збільшення інтенсивності люмінесценції композитних плівок зі збільшенням розмірів вкраплених наночастинок та зменшення часу загасання зі зменшенням розмірів вкраплених наночастинок. Також зареєстровано зміну провідності композитних матеріалів наповнених наночастинками SrF_2 під дією іонізуючого випромінювання.

У п'ятому розділі досліджені люмінесцентні параметри композитів на основі полістиролу з наночастинками $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$, спектр люмінесценції яких перекривається із спектрами поглинання матриці полістиролу. Так, наночастинки LaPO_4 , активовані йонами Pr^{3+} , володіють $5d\text{-}4f$ люмінесценцією на ділянці $\sim (220\text{-}285)$ нм. Виявлено, що основний механізм передачі енергії від празеодиму до полістиролу є випромінювальним. Зі збільшенням розміру наночастинок спостерігається зростання інтенсивності люмінесценції композитних плівок. За розміру наночастинок, меншого за довжину вільного пробігу електронів, переважаючим механізмом передачі енергії від наночастинок до полістирольного оточення є безвипромінювальний механізм.

Наукове та практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що проведені дослідження спектрально-кінетичних та електричних властивостей люмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2 , SrF_2 та $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ під дією рентгенівського випромінювання залежно від розмірів наночастинок розкрили механізми перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці. Розмірна залежність інтенсивності люмінесценції дає можливість для вибору оптимальних розмірів наночастинок, яка є складовою композитного матеріалу, що використовується як робочий елемент сцинтилятора з високим

коефіцієнтом світловиходу. Композитні полістирольні плівки з вкрапленими наночастинками можуть бути детекторами іонізуючого випромінювання в струмовому режимі.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Достовірність отриманих результатів та зроблених висновків забезпечується використанням сучасних добре апробованих експериментальних методів вимірювання спектрів люмінесценції, кінетики її загасання під час імпульсного збудження рентгенівськими квантами, методу малокутового рентгенівського розсіювання для визначення розмірів нанокристалів та технологічних методів (методу хімічного осадження, гомогенної нуклеації для синтезу наночастинок та методу високотемпературного відпалу для отримання різних розмірів наночастинок); методів виготовлення полістирольних композитів (методу хімічної гомогенізації та за допомогою одновісного статичного тиску). Отримані теоретичні оцінки не викликають сумніву, оскільки проведені розрахунки залежності інтенсивності люмінесценції полістирольних композитів від розміру наночастинок добре узгоджуються з експериментальними даними.

Зауваження до дисертаційної роботи та автореферату

Загалом робота виконана на високому науковому рівні, проте слід вказати ряд зауважень:

1. Однією з основних гіпотез роботи є те, що залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок фторидів визначається співвідношенням між довжиною термалізації електронів та розмірами наночастинок. Однак оцінка довжини термалізації електронів проводилась за формулою, параметри якої не передбачають їхньої залежності від розмірів наночастинок.

2. Для повного розуміння механізмів передачі енергії варто було б дослідити залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок не тільки при кімнатній, але і при низьких температурах.
3. Люмінесценція полістирольного композиту містить дві смуги. Натомість часові параметри загасання люмінесценції визначались тільки для однієї смуги випромінювання. Чи не варто дослідити кінетику загасання люмінесценції кожної смуги зокрема?
4. Текст роботи містить деякі стилістичні та граматичні огріхи.

Зазначені зауваження не є принциповими і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків дисертаційної роботи.

Висновки про відповідність дисертації встановленим вимогам

Дисертаційна робота Галяткіна Олександра Олександровича є **завершеним науковим дослідженням**, яке підтверджує високу кваліфікацію дисертанта.

Висновки дисертаційної роботи **повністю відображають** основні положення, які виносяться на захист.

Вважаю, що дисертант виконав поставлені завдання у повній мірі. Робота має перспективу подальшого розвитку в напрямку підвищення коефіцієнта корисної дії наносцинтиляторів.

Основні результати дисертаційної роботи представлені у провідних фахових вітчизняних і зарубіжних виданнях та збірниках матеріалів наукових конференцій. Автореферат і опубліковані роботи **повністю відображають** зміст дисертації.

Вважаю, що за актуальністю теми, обсягом, науковою новизною, практичною цінністю отриманих результатів і висновків дисертаційна робота Галяткіна Олександра Олександровича “Взаємодія іонізуючого випромінювання з композитами на основі полімерів і мікро- та нановключень” задовольняє всім вимогам, які ставляться Вищою атестаційною колегією Міністерства освіти і науки України до кандидатських

дисертацій, а її автор, Галяткін Олександр Олександрович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Доктор фіз.-мат. наук, професор,
завідувач кафедри загальної фізики
Дрогобицького державного педагогічного
університету імені Івана Франка



Р.М. Пелешак

Підпис п.Пелешака Р.М. засвідчую.

Проректор з наукової роботи,
професор



М.П. Пантюк