

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Чилія Максима Олеговича на тему: *“Рекомбінаційна люмінесценція і розмірні ефекти в сцинтиляційних матеріалах”*, подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – **фізика напівпровідників і діелектриків**

### **Актуальність теми.**

Важливим напрямком оптоелектронної техніки є використання фізичних явищ, які проявляються в нано- та субнанорозмірних функціональних матеріалах. На протязі останнього десятиліття значна увага приділяється всебічному вивченню монокристалів галоїдів лужноземельних металів типу  $MeX_2$ , ( $Me = Ca, Sr, Ba$ ;  $X=Cl, I$ ) активованих іонами рідкісноземельних елементів. Ці матеріали є перспективними для розробки вискоефективних сцинтиляторів, комп'ютерних дисплеїв та лазерів. Останнім часом інтерес зростає до нанорозмірних матеріалів, оскільки інкорпоровані тривалентні іони рідкоземельних металів в діелектричну матрицю проявляють залежні від розмірів унікальні оптичні і електричні властивості. Практичне використання сцинтиляційних нанорозмірних об'єктів можливе лише у випадку встановлення фізичних механізмів взаємодії високоенергетичного випромінювання в нанорозмірних частинках в процесі релаксації високоенергетичних електронних збуджень. Тому, актуальною науковою і прикладною задачею в цьому напрямку є розробка технологічних методів отримання наноструктурованих композитних сцинтиляційних матеріалів на основі галоїдів лужноземельних металів з наперед заданими оптимальними електронними і оптичними властивостями. Разом з тим, значний інтерес представляє вивчення спектрально-люмінесцентні і люмінесцентно-кінетичні властивості галоїдів лужноземельних металів в залежності від їх хімічної будови, типу легуючих іонів рідкісноземельних елементів і природи середовища матриці. Важливим завданням для таких складних матеріалів є дослідження структури електронних і екситонних енергетичних станів, електрон (екситон) - фононної взаємодії, вивчення ефектів автолокалізації та кінетики екситонних збуджень, впливу діелектричної матриці і поверхневих станів легованих наночастинок на процес безвипромінювальної рекомбінації носіїв та люмінесцентні властивості неорганічних наночастинок фторидів легованих іонами рідкоземельних металів. Актуальним для є також вивчення впливу структурних дефектів в нанорозмірних сцинтиляційних матеріалах які зумовлюють появу нових глибоких центрів люмінесценції і відповідних смуг випромінювання із більшими довжинами хвиль. На початок виконання дисертаційної роботи, перераховані вище фізичні явища є вивченими недостатньо.

Незважаючи на значну кількість робіт присвячених дослідженню структури і фізичних властивостей монокристалів галоїдів лужноземельних металів залишається багато невирішених проблем стосовно наноструктурованих матеріалів. Тому, вибраний об'єкт

досліджень безумовно є надзвичайно перспективним і актуальним як в плані експериментально-технологічних розробок, так і в прикладному аспекті.

Використання у дисертаційній роботі низки взаємодоповнюючих оптичних і структурних методів дослідження дозволило автору дослідити особливості фізичних процесів, що реалізуються за участю електронних та екситонних збуджень в нанорозмірних діелектричних структурах.

Дисертаційна робота Чилія М.О. являє собою завершений комплекс досліджень по вивченню особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження у лужногалоїдних нанокристалах металів, що володіють власною та домішковою люмінесценцією при різних температурах. Одержані автором результати є науково обґрунтованими та достовірними, що підтверджується використанням добре апробованих сучасних експериментальних методик та аналізом отриманих результатів на основі сучасних теоретичних уявлень про досліджувані ефекти і явища.

Дисертаційна робота Чилія М.О. “Рекомбінаційна люмінесценція і розмірні ефекти в сцинтиляційних матеріалах” є без сумніву актуальною та своєчасною. В дисертаційній роботі вирішується актуальна проблема встановлення природи власної та домішкової люмінесценції у нанокристалах галоїдів лужноземельних металів легованих іонами рідкісноземельних елементів.

### **Оцінка змісту дисертаційної роботи, її завершеність**

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею. Вона складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел із 159 найменувань.

**У вступі.** обговорюється актуальність теми, коротко описано зміст роботи, сформульовані мета та основні завдання дисертаційного дослідження, новизна, наукова і практична цінність задач, що розв'язані при виконанні дисертаційної роботи..

**У першому розділі** проаналізовано сучасні уявлення про фізичні механізми утворення вільних і автолокалізованих екситонів у лужно-галоїдних кристалах, екситоні механізми передачі енергії центрам свічення або домішковим іонам, розглянуто особливості сцинтиляційного процесу в монокристалах і наночастинках. Відзначено, що сцинтиляційний процес в наночастинках істотно змінюється у випадку коли довжина вільного пробігу та термалізації електрона, радіус Бора екситона стають співмірними або більшими за розмір наночастинки. Для наночастинок зростає співвідношення поверхня/об'єм і поверхневі енергетичні стани істотно впливають на їх оптичні властивості. Розглянуто проблеми, які виникають при практичному застосуванні наночастинок фторидів легованих рідкоземельними елементами та напрямки їхнього подальшого використання. Відзначено, що дуже важливим з точки зору практичного використання, є використання наноструктурованих композитів з неорганічних нанокристалів в полімерній матриці.

У другому розділі наведено технологічні методики приготування зразків  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ),  $\text{MeF}_2:\text{Ln}$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ;  $\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ) та  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  наночастинок легованих рідкоземельними елементами. Приведено опис рентгеноструктурних та оптичних методів дослідження наночастинок. Описано методику досліджень температурно-залежних спектрів люмінесценції, спектрів збудження фотолюмінесценції, кінетики загасання люмінесценції при оптичному збудженні та імпульсному (стаціонарному) збудженні рентгенівськими квантами. Наведено методику спектрально-кінетичних вимірювань спектрів люмінесценції, спектрів збудження люмінесценції та кінетики загасання для наночастинок фторидів при оптичному та синхротронному збудженні реалізованому на станції SUPERLUMI лабораторії HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина). Приведено математичні викладки дифузійної моделі яка використовувалась при оцінці довжини дифузії екситонних збуджень за радіаційний час життя в нанокристалічних матеріалах. Розроблена технологія отримання наночастинок фторидів та  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  з контрольованим розміром.

У третьому розділі наведено результати дослідження і аналізу властивостей власної низькотемпературної люмінесценції наночастинок фторидів. Проведено порівняльні дослідження залежності кінетики та інтенсивності люмінесценції при різних температурах в залежності від розміру наночастинок  $\text{CaF}_2$  і  $\text{SrF}_2$ . Показано, що автолокалізація екситонів яка виникає внаслідок сильної екситон-фононної взаємодії суттєво впливає на кінетику екситонів у наночастинках.

Встановлено, що за умови зона-зонного збудження квантами синхротронного випромінювання в температурно-залежних спектрах люмінесценції наночастинок  $\text{SrF}_2$  різного розміру, отриманих при збудженні квантами синхротронного випромінювання з енергією  $h\nu = 10.2 \text{ eV}$  ( $\lambda_{36} = 121 \text{ nm}$ ) реєструється смуга люмінесценції автолокалізованих екситонів при 305 нм, яка зміщується в довгохвильову область при зменшенні температури від 300 до 10 К, що пов'язано із збільшенням вкладу свічення триплетних екситонів. Інтенсивність рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів (АЛЕ) у наночастинках  $\text{CaF}_2$  та  $\text{SrF}_2$  сильно гаситься зі зменшенням розмірів наночастинок. Спостережуваний ефект зменшення інтенсивності свічення АЛЕ є значно меншим у випадку низькотемпературних досліджень спектрів люмінесценції АЛЕ ніж за кімнатної температури. Зменшення інтенсивності випромінювання АЛЕ при зменшенні розмірів наночастинок пов'язують із співмірністю довжини радіуса екситона Бора з довжиною термалізації електронів, що призводить до зростання ефективності процесу безвипромінювальної рекомбінації екситонних (електронних) збуджень на дефектних станах поверхні. Однак, інтенсивність свічення АЛЕ у наночастинках  $\text{SrF}_2$  розміром 30 нм збільшується майже в шість разів при пониженні температури від 300К до 80К, що вказує зменшення довжини термалізації вільних носіїв заряду зі зниженням температури.

Показано, що у випадку рентгенівського збудження наночастинок  $\text{CaF}_2$  та  $\text{SrF}_2$  зменшення залежності інтенсивності люмінесценції при зменшенні температури зумовлене двома факторами: скороченням довжини термалізації вільних носіїв заряду та зменшенням середньої довжини дифузії автолокалізованих екситонів.

Відзначено, що для лужногалоїдних кристалів фторидів ( $\text{SrF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  та  $\text{BaF}_2$ ) спостерігається випромінювання  $\sigma$ -та  $\pi$ -компонент АЛЕ які є спектрально розділені. Зокрема, випромінювання  $\sigma$ -компоненти АЛЕ проявляється в  $\text{SrF}_2$  тільки при низьких температурах (нижче 100К) і має швидкі часи загасання (~10 нс). При кімнатній температурі спостерігається лише випромінювання  $\pi$ -компоненти АЛЕ.

У роботі досліджено ефект появи в кінетиці загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів швидкої компоненти при зменшенні розміру наночастинок, який інтерпретовано зростанням ефективності процесу безвипромінювальної рекомбінації екситонів з участю станів поверхневих дефектів. Встановлено залежність оптичних характеристик від розміру наночастинок. Запропонована дифузійна модель кінетики гасіння люмінесценції АЛЕ у наночастинок яка враховує дифузію екситонів в об'ємі наночастинок та їх взаємодію з поверхневими дефектами. При цьому аналіз експериментальних кривих кінетики дозволив (враховуючи розподіл наночастинок за розміром) оцінити середню довжину дифузії АЛЕ. Показано, що довжина дифузії автолокалізованих екситонів у наночастинок  $\text{CaF}_2$  та  $\text{SrF}_2$  дорівнює 13-17 нм та 17-20 нм, відповідно, а довжина дифузії основних дірок у  $\text{BaF}_2$  - 3 нм. Проведено зіставлення теорії з експериментом.

**У четвертому розділі** вивчаються особливості домішкової люмінесценції негігроскопічних наночастинок  $\text{SrF}_2\text{-Ce}$  та  $\text{CaF}_2\text{:Eu}$  різного розміру синтезованих методом осадження з водного розчину вихідних компонент. Світловихід сцинтиляторних кристалів  $\text{SrF}_2\text{-Ce}$  (0,3 моль.%) становить 60% по відношенню до  $\text{NaI-Tl}$ . Наночастинки  $\text{SrF}_2\text{-Ce}$  є перспективними для наноструктурованих випромінювачів сцинтиляторів різного призначення. Відзначено, що для сцинтиляторів  $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{2+}$  з високим коефіцієнтом світловиходу (близько 19000 фотонів/MeV) можна змінювати спектральну область рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів  $\text{CaF}_2\text{:Eu}$  змінюючи концентрацію  $\text{Eu}^{2+}$  - і  $\text{Eu}^{3+}$  - іонів використовуючи як варіювання технологічних умов обробки дрібнозернистих нанолюмінофорів, так і змінюючи розміри наночастинок застосовуючи термічний відпал. Нанолюмінофори  $\text{CaF}_2\text{:Eu}$  є перспективними матеріалами для застосувань у фотодинамічній терапії і у ролі люмінесцентних біомаркерів. В розділі проведені експериментальні результати дослідження стаціонарної рентгенолюмінесценції наночастинок  $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ . При термічному відпалі діаметр наночастинок змінювався від 25 до 127 нм і також змінювалось співвідношення вмісту  $\text{Eu}^{2+}$  - і  $\text{Eu}^{3+}$ -іонів. Досліджено залежності інтегральної інтенсивності смуг рентгенолюмінесценції наночастинок  $\text{SrF}_2\text{:Eu}$  від температури відпалу і, відповідно від їх

розміру і відношення вмісту  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -іонів. Встановлено, що при термічному відпалі  $400 - 500^\circ\text{C}$  утворюються наночастинки із розміром  $37-44$  нм з максимальним світловиходом рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  у смугі випромінювання іонів  $\text{Eu}^{2+}$ . Відзначено, що у спектрах рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  відсутні численні смуги випромінювання радіаційних дефектів, які реєструються у спектрах неактивованих наночастинок  $\text{CaF}_2$ . Виявлене зростання світловиходу рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  наночастинок діаметром  $20-37$  нм інтерпретовано співмірністю довжини пробігу первинних фотоелектронів, породжених рентгенівськими квантами, з розміром наночастинки, що, відповідно, обумовлює зростання ймовірності взаємодії вторинних електронних збуджень, які виникають всередині наночастинки, з центрами люмінесценції. При використанні умов більш високотемпературного термічного відпалу розміри наночастинок зростає, а світловихід рентгенолюмінесценції зменшується за рахунок збільшення концентрації структурних дефектів, які погіршують процеси передачі енергії електронних збуджень від матриці до активатора і тому гасять люмінесценцію.

У роботі для наночастинок  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  розміром  $50$  нм за спектрами фотолюмінесценції виявлено перетворення  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  під впливом тривалого рентгенівського опромінення. Встановлено, що такий процес перетворення є малоефективним у нанолюмінофорах з розміром частинок  $140$  нм і відсутнє для розміру наночастинок  $20$  нм. Виявлений ефект пов'язано із великою довжиною вільного пробігу первинних фотоелектронів, порівняно із розміром малої наночастинки ( $d = 20$  нм) та різким зростанням кількості структурних дефектів наночастинок за високої температури відпалу ( $T_{\text{в}} = 1000$  C), що призводить до розпаду вторинних електронних збуджень, відповідальних за передачу енергії збудження від матриці до активатора.

У спектрах люмінесценції наночастинок  $\text{SrF}_2-\text{Ce}$  (1 моль%), окрім смуг випромінювання домішкових  $\text{Ce}^{3+}$ -центрів, виявлено смугу люмінесценції кластерів типу  $\text{CeF}_3$ , яка відповідає областям сегрегації домішкових іонів  $\text{Ce}^{3+}$  утвореним в процесі низькотемпературного синтезу наночастинок методом осадження з розчину. Показано, що у наночастинок  $\text{SrF}_2-\text{Ce}$  великого розміру, які утворюються при високотемпературному відпалі ( $T_{\text{відп}} = 600-800^\circ\text{C}$ ), утворюються включення нанофази  $\text{CeF}_3$ , що обумовлено зростання ефективності процесу міграції іонів церію. Встановлено, що мінімальний розмір наночастинок  $\text{SrF}_2-\text{Ce}$  для яких ще спостерігається інтенсивна рентгенолюмінесценція, становить  $65$  нм.

**П'ятий розділ** присвячено моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  в залежності від їх розміру. Відзначено, що практичне застосувань люмінесцентних скінтіляційних наночастинок вимагає знань про особливості механізмів релаксації високоенергетичних збуджень у нанорозмірних матеріалах, зокрема, встановлення механізмів гасіння гасіння свічення на етапі міграції

високоенергетичних електронних збуджень. Раніше показано, що у наночастинках фторидів різке гасіння рекомбінаційної люмінесценції спостерігається при значно більших розмірах ніж у наночастинках фосфатів. У даному розділі приведені результати досліджень залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції центрів при зміні розміру наночастинок  $YVO_4:Eu$  від 8 до 16 нм. Отримані результати інтерпретовані з врахуванням взаємодії центрів із приповерхневими дефектами та енергетичних втрат на етапі міграції електронних збуджень. Інтенсивність люмінесценції у випадку збудження рентгенівськими квантами виявляє сильнішу залежність від розмірів ніж у випадку прямого оптичного збудження. Причиною цього є те, що у випадку прямого оптичного збудження зменшення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок зумовлена лише процесами гасіння люмінесцентних центрів при взаємодії із поверхневими дефектами, тоді як при рентгенівському збудженні додатковим є ще механізм гасіння внаслідок втрат енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Це дозволило автору роботи виокремити і проаналізувати вклад гасіння на етапі міграції електронних збуджень.

В роботі запропоновано методику моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції в широкому інтервалі розмірів наночастинок. Оцінена середня довжина термалізації вільних носіїв заряду в наночастинках  $YVO_4$  становить близько 6 нм. Проведено теоретичні розрахунки залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок з врахуванням втрат енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Це дозволило оцінити мінімальні теоретичні розміри наночастинок  $YVO_4:Eu$  для яких очікується прояв інтенсивної рентгенолюмінесценції, який складає приблизно 27 нм. Таким чином, наночастинки  $YVO_4:Eu$  розміром 27 нм можуть бути використані у якості компоненти композитного полімер-неорганічного сцинтиляційного матеріалу.

**Степінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій та їх достовірність.** Основні наукові результати дисертаційної роботи є обґрунтованими, що підтверджується використанням відтворюваних технологічних методів низькотемпературного синтезу наночастинок  $BaF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $CaF_2:Eu$ ,  $SrF_2:Ce$  та  $YVO_4:Eu$  і взаємодоповнюючих експериментальних методів досліджень. Їх достовірність забезпечується коректним застосуванням теоретичних моделей і узгодженістю отриманих результатів з відомими літературними даними, а також публікаціями у фахових журналах.

### **Наукова новизна роботи**

До наукової новизни дисертаційної роботи слід віднести такі найбільш важливі результати:

1. Досліджено особливості гасіння рекомбінаційної люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках  $CaF_2$  та  $SrF_2$ . Встановлено ефект зменшення довжини термалізації вільних носіїв заряду при зниженні температури.

2. Запропоновано модель гасіння люмінесценції, яка враховує процеси дифузії екситонів в об'ємі наночастинок та їх взаємодію з поверхневими дефектами. Оцінено довжину термалізації автолокалізованих екситонів у наночастинок  $\text{CaF}_2$  та  $\text{SrF}_2$  (становить 13-17 нм), та довжину дифузії дірок у наночастинках  $\text{BaF}_2$  (становить 15-20 нм).

3. Вперше проведено дослідження залежності рентгенолюмінесценції наночастинок фторидів в залежності від температури. Встановлено, що при зменшенні розмірів наночастинок фторидів швидкість гасіння низькотемпературної рентгенолюмінесценції є меншою ніж за кімнатної температури.

4. Вперше для 50 нм частинок  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  виявлено ефект зміни зарядового стану іонів  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  під дією стаціонарного рентгеновського опромінення. Досліджено перерозподіл кількості домішкових центрів  $\text{Eu}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$  у наночастинках  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  різного розміру. Показано, що ефект генерування іонів  $\text{Eu}^{2+}$  є малоефективним у наночастинках  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  з розміром 140 нм, що обумовлено втратами енергії внаслідок зростання концентрації структурних дефектів. Відсутність такого ефекту для наночастинок  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  розміром 20 нм пов'язана із великою довжиною вільного пробігу первинних фотоелектронів, порівняно із розміром наночастинок.

5. Розроблено методику моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок від їхнього розміру із врахуванням з врахуванням взаємодії центрів із приповерхневими дефектами та енергетичних втрат на етапі міграції електронних збуджень. Для наночастинок  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  розраховано залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції і показано, що мінімальний розмір наночастинок становить 27 нм при якому ще очікується прояв інтенсивної рентгенолюмінесценції.

**Практична цінність дисертаційної роботи** полягає у встановленні закономірностей температурної зміни довжини термалізації електронів на основі залежностей інтенсивності люмінесценції наночастинок від їх розмірів, що є важливим при розробці приладів на основі криогенних сцинтиляційних матеріалів. Встановлено, що наночастинок  $\text{CaF}_2$  леговані рідкоземельними іонами  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Eu}^{2+}$  та наночастинок  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  при збудженні випромінюванням оптичного та рентгеновського діапазону є перспективними для використання в ролі випромінювальних наносцинтиляторів для фотодинамічної терапії, люмінесцентних біоміток, тощо. Виявлено технологічні умови створення наночастинок  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  які містять одночасно люмінесцентні центри  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Eu}^{2+}$  з наперед заданою їх концентрацією. Використання запропонованої моделі гасіння люмінесценції дозволяє аналізувати експериментальні криві кінетики загасання екситонного випромінювання та визначити довжину дифузії екситонів в наночастинках. Це дозволяє встановити мінімальні розміри наночастинок з інтенсивною рентгенолюмінесценцією. Наукові та прикладні результати, викладені у дисертаційній роботі, дозволили вирішити важливу проблему

розробки технології створення наноструктурованих композитних сцинтиляційних матеріалів з наперед заданими властивостями для різних оптоелектронних пристроїв, що застосовуються у найбільш важливих галузях техніки.

Отримані результати також впроваджені у Львівському національному університеті імені Івана Франка в держбюджетних науково-дослідних роботах: "Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах" (2015-2017 рр.), "Багатоколірні люмінесцентні наномаркери для біомедичних досліджень" (2016-2018 рр.), «Релаксація та міграція електронних збуджень у нанокompозитних сцинтиляційних полімерних матеріалах» (2017-2019 рр.).

### **Повнота викладу основних положень дисертації в опублікованих працях**

Автором дисертації проведені цікаві і оригінальні теоретичні і експериментальні дослідження. Основні результати роботи достатньо повно висвітлені у 11 наукових працях у наукових фахових виданнях, у тому числі: 6 статтях у міжнародних та вітчизняних фахових наукових журналах, з яких 5 публікацій входять до наукометричних баз «Scopus», 1 статті у збірнику наукових праць та 5 тезах доповідей та матеріалах міжнародних конференцій. Опубліковані роботи в достатній мірі відображають основні положення дисертації. Матеріал автореферату в повній мірі відображує матеріал дисертаційної роботи.

### **Недоліки та зауваження по роботі**

Незважаючи на загальну позитивну оцінку дисертації, виникає ряд зауважень:

1. Чітко не відзначена новизна отриманих результатів в порівнянні з існуючими літературними даними. На початку кожного експериментального розділу необхідно вказати посилання на оригінальні роботи автора і коротко сформулювати нові результати отримані в цих роботах.

2. Розміри нелегованих наночастинок оцінено із даних рентгенівської дифрактометрії. Реалістичні розміри частинок можуть бути отримані для всіх досліджуваних зразків, якщо використати методи скануючої електронної мікроскопії з електронним дисперсійним аналізом і атомно-силової мікроскопії. Такі дані є важливими при аналізі результатів оптичних досліджень.

3. При температурному відпалі наночастинок  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  збільшується розмір частинок та змінюється інтенсивність домішкової люмінесценції іонів  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ . Проте, не вказано як змінюється концентрація рідкоземельних атомів Eu.

4. На рис. 4.9 (ст.121) показано, що характер зміни інтенсивності смуг випромінювання наночастинок  $\text{SrF}_2\text{-Ce}$  від їх розміру для випадку фото- (крива 1) та рентгенівського збудження (крива 2) є протилежними. Це є цікавим експериментальним результатом який потребує детального пояснення. Крім того, в тесті не наведено



підтвердження припущенню, що при збільшенні розміру внаслідок температурного відпалу у наночастинках SrF<sub>2</sub>-Ce зменшується вміст домішкових іонів Ce<sup>3+</sup>.

5. На рис.1.1 (ст.14) зроблені англійсько-українські підписи, “on – центровий АЛЕ”, “off – центровий АЛЕ”. На ст.25 тексту дисертації наведено переклад англійського слова “stochastic” як “схоластичний”, а не “стохастичний” (випадковий) процес. В тексті зустрічаються орфографічні помилки, наприклад, “диполь–диполинова взаємодія” (ст.24), “коливання відстаней між Y-O іонами” (ст.30), тощо.

Дисертаційна робота оформлена у відповідності до вимог Міністерства освіти і науки України. Основні висновки дисертаційної роботи та її автореферату ідентичні за кількістю та змістом та відображають основні досягнення дисертації, які виносять на захист її автором.

Дисертаційна робота Чилія М.О. “Рекомбінаційна люмінесценція і розмірні ефекти в сцинтиляційних матеріалах”, має важливе наукове та прикладне значення, і за науковим рівнем, новизною та достовірністю результатів повністю відповідає вимогам п. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою № 567 Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. щодо кандидатських, а її автор Чилій Максим Олегович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук  
провідний науковий співробітник, професор  
завідувач лабораторії оптичної  
субмікронної спектроскопії  
Інституту фізики напівпровідників  
ім. В.Є.Лашкарьова НАН України

В. В. Стрельчук

Підпис В. В. Стрельчука засвідчують  
Вчений секретар ІФН ім. В.Є.Лашкарьова  
НАН України  
доктор хім. наук, проф.



В. М. Томашик