

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Чилія Максима Олеговича

“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

10 Природничі науки

Актуальність.

Динамічний розвиток науково-технічного прогресу зумовлює гостру необхідність пошуку нових підходів до вирішення проблеми всіх сучасних світло випромінювальних пристроїв, основою роботи яких є явище люмінесценції. Особливі зусилля накладаються на створення білих світло діодів на базі квантоворозмірних ефектів. Люмінесценція є також ефективним методом реєстрації йонізуючих випромінювань. Люмінесцентні детектори такого випромінювання відносяться до пристроїв, потреба у яких з року в рік зростає через необхідність все більш масштабного радіаційного контролю.

Тому дуже важливим і цікавим є з одного боку перехід до нанорозмірних об'єктів, як потужного інструменту цілеспрямованої зміни властивостей об'єктів, з іншого, вивчення особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження у отриманих нанокристалах, та з'ясування особливостей процесів міграції, трансформації енергії, що відбуваються у неорганічних нанокристалах при збудженні їх в широкому енергетичному діапазоні. Через це дослідження, які провів автор в даній дисертаційній роботі є надзвичайно актуальними.

Актуальність теми підтверджується також зв'язаними з нею науковими тематиками: це і науковий напрямок кафедри на якій виконана робота, і держбюджетні науково-дослідні теми Міністерства освіти та науки України:

“Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах”, “Багатоколірні люмінесцентні наномаркери для біомедичних досліджень”, «Релаксація та міграція електронних збуджень у нанокompозитних сцинтиляційних полімерних матеріалах».

Основні наукові результати та їх новизна.

Серед основних результатів необхідно відзначити: 1) запропоновану автором модель гасіння люмінесценції у наночастинках MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba$), яка враховує міграцію збуджень до поверхні та їхній безвипромінювальний розпад за участю приповерхневих дефектів а також темпи гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів при зменшенні розмірів наночастинок; 2) вплив зменшення розміру наночастинок на перезарядку домішкових центрів $Eu^{2+} \leftrightarrow Eu^{3+}$ у наночастинках $CaF_2:Eu^{3+}$ за стаціонарного збудження X-променями; 3) методику моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок від їхнього розміру із врахуванням залежності ефективної маси електронів від їхньої кінетичної енергії.

Практична цінність роботи.

1. На основі отриманих результатів у роботі запропоновано: 1) розробка люмінофорів білого світла завдяки створенню наночастинок $CaF_2:Eu$ з одночасно присутніми люмінесцентними центрами Eu^{3+} та Eu^{2+} 2) спосіб отримання інформації про температурну зміну довжини термалізації електронів, яка є важливою для розробки криогенних сцинтиляційних матеріалів; 3) наносцинтилятори для фотодинамічної терапії, як люмінесцентні біомітки під час збудження оптичними та X-квантами; 4) розробки наносцинтиляторів на основі моделювання

залежностей інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок та середніх довжин термалізації електронів.

Достовірність і обґрунтованість наукових результатів.

Основні висновки дисертації підтверджуються:

- кореляцією результатів незалежних досліджень отриманих поєднанням значної кількості сучасних фізичних методик, зокрема таких, як спектроскопії з часовим розділенням з використанням синхротронного та імпульсного рентгенівського випромінювання, рентгеноструктурних досліджень.
- великим обсягом експериментальних даних та відтворюваністю результатів, одержаних на великій кількості зразків;
- узгодженістю експериментальних даних із розробленими автором теоретичними моделями.
- Отримані в результаті досліджень, висновки дисертаційної роботи дозволяють застосувати їх у подальших наукових дослідженнях.

Коротка характеристика роботи.

Перший розділ оглядовий, в якому розглянуто основні етапи сцинтиляційного процесу в широкозонних діелектриках, його особливості для об'ємних і нанорозмірних сцинтиляторів. Проаналізовано та описано особливості люмінесценції в нано-розмірних матеріалах. Показано, що в разі переходу до нанокристалів виявляються нові (або змінюються відомі) параметри матеріалу.

У другому розділі описано методики синтезу наночастинок MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), наночастинок MeF_2 , активованих Eu^{2+} та Ce^{3+} , та наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Описані експериментальні методики дослідження спектрально-кінетичних параметрів наночастинок під час збудження квантами синхротронного випромінювання, X-променями та квантами з оптичного діапазону в

широкому температурному інтервалі дали змогу отримати достатній обсяг інформації про особливості процесів випромінювальної релаксації енергії збудження в досліджуваних нанокристалах.

Третій розділ присвячений дослідженням особливостей власної рекомбінаційної люмінесценції за умови збудження оптичними й Х-квантами в наночастинках SrF_2 та CaF_2 різного розміру. Обґрунтовується механізм збільшення довжини термалізації електронів з підвищенням температури.

У кінетиці загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів наночастинок SrF_2 та CaF_2 за кімнатної температури в разі збудження Х-квантами зменшення розмірів наночастинок призводить до появи в кінетиці загасання неекспоненційності – початковий етап загасання виявляє різкіший спад люмінесценції. Для аналізу форми кінетики запропоновано модель гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках, яка враховує процеси дифузії екситонів в об'ємі наночастинок та їхню взаємодію з поверхневими дефектами.

У четвертому розділі вивчаються особливості домішкової люмінесценції за умови оптичного збудження та збудження Х-квантами в наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ та $\text{CaF}_2:\text{Eu}$.

Як показали дослідження кінетики загасання люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$, передача енергії відбувається безвипромінювально внаслідок мультипольної взаємодії, якій передують її міграція по одиничних церієвих центрах у наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$, що зумовлює наявність етапу розгорання люмінесценції. У випадку рентгенівського збудження інтенсивність люмінесценції різко знижується зі зменшенням розмірів наночастинок, що зумовлено втратами енергії на етапі міграції електронних збуджень. Оцінений мінімальний розмір наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$, які ще мають порівняно інтенсивну рентгенолюмінесценцією, становить 65 нм.

У випадку $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ максимальний світловихід рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ у смузі випромінювання іонів Eu^{2+} простежувався для наночастинок з розміром 37–44 нм. Подальше збільшення розмірів наночастинок зумовлює зменшення світловиходу рентгенолюмінесценції через зростання концентрації дефектів ґратки внаслідок різкого збільшення розмірів наночастинок при термічному відпалі. Також у наночастинках $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ з середнім розміром 50 нм виявлено перетворення $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ під впливом тривалого рентгеновського опромінення. Таке перетворення малоефективне в нанолюмінофорах з більшим середнім розміром зерна (140 нм).

У п'ятому розділі наведено результати досліджень особливостей домішкової люмінесценції за умови оптичного збудження та збудження Х-квантами в наночастинках $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ за різних температур і виконано моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

З результатів дослідження домішкової рекомбінаційної люмінесценції було встановлено, що мінімальний розмір наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, які ще володіють відносно інтенсивною рентгенолюмінесценцією становить 27 нм.

Недоліки роботи.

Незважаючи на повноту наукових висновків та послідовність викладу матеріалу, дисертаційна робота не позбавлена недоліків:

- 1) У другому розділі описано синтез наночастинок методом хімічного осадження. При синтезі наночастинок таким методом може проявлятися зміна концентрації домішки. Автором не сказано чи враховував він можливість зміни концентрації домішки і як проводився контроль відсоткового вмісту домішки в зразку.
- 2) Для визначення довжини дифузії екситонів, використовуючи дифузійну модель, автор використовує теоретично змодельовані розподіли за розмірами наночастинок. Чому б не використати експериментальні розподіли за розмірами

наночастинок, які можна було б отримати, наприклад, методами малокутового розсіяння.

3) При аналізі процесів термалізації потрібно було б враховувати фононний спектр та тип фононів, оскільки такий механізм розсіяння повинен би впливати на довжину термалізації електронів.

Однак вказані зауваження не стосуються питань наукової цінності та значущості для практичного застосування результатів і висновків дисертаційної роботи та не впливають на її цінність у цілому.

Публікації.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в роботах, серед яких: 6 наукових статей, з яких 4 в іноземних виданнях, 5 тез доповідей на конференціях, у тому числі 3 міжнародних.

Структура та об'єм дисертації.

Дисертація складається з вступу, п'ятих розділів, висновків та списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації становить 178 сторінок друкованого тексту, який включає: 72 рисунки, 5 таблиць, список використаних джерел з 166 найменувань.

Висновок.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Чилія Максима Олеговича “*Рекомбінаційна люмінесценція і розмірні ефекти в сцинтиляційних матеріалах*”, є завершеною науково-дослідницькою роботою, яку виконано на високому науковому рівні із застосуванням сучасних експериментальних методів. За рівнем, актуальністю, новизною, об'ємом дисертація відповідає вимогам ДАК України, які ставляться до робіт на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук відповідно до пунктів 13, 14 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, а її автор Чилій Максим Олегович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-

математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук
професор кафедри фізики,
старший науковий співробітник
Національного університету
«Львівська політехніка»

Товстюк Н.К.

Підпис Товстюк Н.К. засвідчую:
Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»
кандидат технічних наук,
доцент



Брилинський Р.Б.