

**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  
зі спеціальності 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків.

Відомо, що потреба у значній кількості датчиків йонізуючого випромінювання формує вимоги до таких матеріалів, високі люмінесцентні характеристики (значний світловихід та швидкодія під час реєстрації йонізуючого випромінювання) та технологічність і дешевизна виготовлення. Найбільш розповсюдженими матеріалами для сенсорів йонізуючого випромінювання є люмінесцентні, які можуть бути виготовлені з органічного або неорганічного матеріалу. Органічні люмінесцентні матеріали дешеві у виробництві, володіють наносекундними часами загасання люмінесценції та світловиходом. Однак ці характеристики нівелюються низькою поглинаючою здатністю до йонізуючого випромінювання. Органічні сцинтилятори добре поглинають йонізуюче випромінювання, володіють необхідними величинами світловиходу, однак є дорогими у виробництві, і швидкодія їх є, як правило, на порядок менша, ніж в органічних сцинтиляторів. Перспективними є дослідження, направлені на отримання композитного матеріалу, який би об'єднував переваги органічних та неорганічних сцинтиляторів. Тому актуальність дослідження, метою якого було з'ясування особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження у композитних люмінесцентних матеріалах з вкрапленими наночастинками з урахуванням впливу просторового обмеження на люмінесценцію наночастинок, здійсненого Демківим Т.М., не викликає сумнівів.

Відзначимо, що дисертаційна робота за структурою і викладом відповідає вимогам ДАК МОН України. Автор вдало спланував структуру дисертаційної роботи, яка складається з анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку цитованої літератури та чотирьох додатків.

Автор проаналізував проблеми, що пов'язані зі забезпеченням необхідних люмінесцентних характеристик композитних матеріалів на основі полістирольної матриці та неорганічних включень у випадках, коли матриця є пасивним та активним середовищем з рочки зору формування сцинтиляційного імпульсу. У роботі показано, що на початок виконання досліджень системно не враховувався вплив просторового обмеження на механізми люмінесценції у нанокомпозитах, що містять неорганічну та органічну частини. У зв'язку з цим особливу увагу автор звернув на ідентифікацію механізмів передачі поглинутої композитом енергії йонізуючого випромінювання від неорганічної компоненти до органічної. Ним проведено детальні дослідження люмінесцентних та спектрально-кінетичних характеристик композитів та з'ясовано ме-

ханізми люмінесцентних процесів. Вдало вибрані об'єкти дослідження, область випромінювання яких перекривається, або матриці і його активаторів ( $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ), або самих активаторів ( $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ ,  $\text{CeF}_3$ ), а також такі ( $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ ), в яких області випромінювання не перекриваються з поглинанням полістирольної матриці. окремо досліджувались полістирольні композити, які містять нелюмінесцентні частинки ( $\text{LaF}_3$ ,  $\text{LaF}_3\text{-Gd}$ ).

Обґрунтованість наукових досліджень та висновків дисертаційної роботи зумовлена коректністю поставлених задач, правильною і достатньо детальною інтерпретацією отриманих результатів та їх узгодженістю із сучасними науковими поглядами і відомими дослідними даними. Достовірність та надійність результатів досліджень забезпечені використанням сучасних методик експерименту, отриманням добре відтворюваних та систематизованих експериментальних даних, узгодженістю з результатами теоретичних досліджень.

Постановка основних дисертаційних завдань, вдалий вибір об'єктів та методів дослідження дозволили авторові отримати ряд принципово нових важливих конкретних наукових результатів, серед яких особливо варто відзначити такі:

1. Показано на основі розрахованого розподілу електронів у зоні провідності за кінетичними енергіями після етапу помноження електронних збуджень в  $\text{YVO}_4$ , що основна частина електронів має енергію, близьку до мінімальної – енергії електронів біля дна зони провідності. Останнє дає підставу вважати, що у полістирольних композитах з вкрапленими наночастинками термалізовані електрони не будуть вносити суттєвого вкладу у сцинтиляційний імпульс.

2. З'ясовано механізми перенесення енергії від неорганічних наночастинок наночастинок до полімерної матриці. У випадку композиту з наночастинками, у яких спектр випромінювання перекривається зі смugoю поглинання полістиролу або його активаторів  $\text{CeF}_3$ , реалізується випромінювальний механізм перенесення енергії від наночастинок до полістиролу. Вклад механізмів перенесення енергії, зумовлених резонансною передачею або випромінювальним перенесенням є значно менший порівняно з електронним механізмом збудження.

3. Показано, що люмінесценція нанокомпозитів з вкрапленими наночастинами малого розміру ( $\text{LaF}_3$ ,  $\text{LaF}_3\text{-Gd}$ ,  $\text{GdF}_3$ ), люмінесценція яких відсутня або погашена за рахунок виходу електронів за межі наночастинок чи концентраційного гасіння, демонструють зростання інтенсивності люмінесценції в на порядок із спектральним складом випромінювання (смуги при 350 і 420 нм) та часовими константами ( $\tau \sim 3$  нс), характерними для люмінесцентного полістиролу. Останнє підтверджує, що основним механізмом виникнення люмінесценції є збудження полістирольної матриці електронами, які утворюються за механізмом фотоефекту.

4. Доказом виходу електронів у полімерну матрицю під дією рентгенівського випромінювання є зростання провідності композитного матеріалу на основі непровідного полімеру (полістирол та поліанілін) з наночастинками ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ) до 10 разів та виникнення різниці потенціалів до 30 мВ.

У дисертації представлено й інші результати, але, на нашу думку, вищезазначених достатньо, щоб дати високу оцінку значимості роботи, в якій розв'язано важливу наукову проблему. Отримані автором результати за ступенем наукової новизни, актуальністю, обсягом проведених досліджень, спектром використаних методів, які забезпечують достовірність та відтворюваність даних, переконливо засвідчують високий науковий рівень дисертації. Водночас слід звернути увагу на те, що дисертаційна робота та автoreферат не позбавлені й окремих недоліків:

1. Розмір вкраплених мікро(нано) кристалів визначався, як вказує дисертант, з використанням скануючої електронної мікроскопії та оцінювався з рентгенівських даних за методом Шеррера, які, в основному, подані в додатку "Б.2. Методика рентгеноструктурних досліджень". Однак, у дисертації дані скануючої електронної мікроскопії представлено лише для обмеженого числа об'єктів: для лантановмісних мікрокристалів у матриці  $\text{NaCl}$  та кристалів  $\text{CsBr}-\text{Sn}$  у розділі 6 (рис. 6.6, 6.7 та 6.10). Тому не зрозуміло, яким чином визначався середній розмір інших нанооб'єктів у "нульовому випадку", тобто після синтезу та інших технологічних процедур. Потрібно зауважити, що отримані зразки наночастинок напевно володіли певною дисперсністю, тому чи враховано розподілі наночастинок за розмірами і чи взагалі проводилися такі оцінки.

На наш погляд, автору варто було обґрунтовувати вибір процедури відпалення зразків, зокрема, вибір температурного інтервалу, температур відпалу, кроку та тривалості. Крім цього, рисунки розділу Б.2, за виключенням рис. Б.2.3, малоінформативні, так як з представлених рентгенограм об'єктів, відпалених при різних температурах, не видно змін характеристик ліній. Також не зрозуміло, чому для  $\text{CeF}_3$  не проводилася процедура відпалів (таблиця Б2.1). Насамкінець, у цьому підрозділі на стор. 320 не вірно вказано результати рентгеноструктурних досліджень  $\text{SrF}_2-\text{Ce}$ , які проілюстровані на рис. Б.2.4, а не на рис. 1.1, як вказано в тексті).

2. У дисертації не обговорюється, чому у випадку композитів з вкрапленими наночастинками  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  та інших, для яких реалізується механізм перепоглинання люмінесценції полістиролом або його активаторами, не спостерігається свічення самих наночастинок.

У випадку композитних плівок на основі полістиролу з домішками *n*-терфінілу та POPOR з огляду на малі товщини плівок можна очікувати зменшення процесів перепоглинання свічення *n*-терфінілу. У такому випадку недоцільно давати 2 активатор – POPOR. Це, на наш погляд, дозволило б дещо покращити швидкодію композитів.

3. Автору бажано було би провести дослідження спектрів пропускання

композитних матеріалів, в тому числі й для оцінки втрат на розсіяння світла.

Слід відзначити, що названі недоліки носять рекомендаційний характер і не знижують загальної високої оцінки дисертаційної роботи Т.М.Демківа, обумовленої актуальністю її теми, вибором об'єктів та методів досліджень, науковою новизною та обґрунтованістю отриманих результатів. Широке коло представлених у дисертації результатів опубліковано в провідних зарубіжних та українських фахових журналах ("Journal of Applied Physics", "Journal of Luminescence", "Physica Status Solidi B.", "Radiation Measurements", "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A", "Фізика твердого тела", "Functional materials", "Journal of Physical Studies", Ukrainian Journal of Physical Optics", "Вісник Львівського університету. Серія фізична"), апробовано на авторитетних міжнародних наукових конференціях.

Результати дисертаційної роботи мають важливе практичне значення, оскільки вони, безумовно, будуть використані для подальшого розвитку модельних уявлень, що пов'язані з впливом просторового обмеження на люмінесценцію нанокомпозитів. Практична значимість досліджень Демківа Т.М. не обмежується лише проблемами фундаментальних досліджень, але й актуальні для створення нового покоління технологічних достатньо дешевих композитних сцинтиляторів. Ці результати, частина яких оформлена відповідними авторськими патентами на винаходи відповідно до законодавства України, в перспективі можуть бути базовими при розробці нових технологічних достатньо дешевих композитних сцинтиляторів для різних галузей. Отримані наукові дані автора також можуть бути використані у лекційних спецкурсах вищих навчальних закладів з поглибленим вивченням фізичних властивостей низьковимірних об'єктів, на підприємствах і в установах, які займаються виробництвом та застосуванням сцинтиляційних матеріалів і приладів на їх основі, зокрема у НТК "Інститут монокристалів" НАН України (м. Харків), Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.Є.Вєркіна (м. Харків), Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України (м. Київ), НВП "Карат" (м. Львів), Національному університеті "Львівська політехніка", Київському національному технічному університеті "Київський політехнічний інститут", Київському національному університеті імені Тараса Шевченка, Львівському національному університеті імені Івана Франка, Одеському національному університеті імені I.I.Мечникова, Дніпропетровському національному університеті імені О.Гончара та ін.

Зазначимо, що дисертаційне дослідження Т.М.Демківа виконано у відповідності до цілого ряду галузевих тем, у тому числі й у державних комплексних програм, та у міжнародному науково-дослідному центрі HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина).

Дисертація Т.М.Демківа є завершеним дослідженням. Автореферат достатньо повно передає зміст дисертаційної роботи.

На нашу думку, дослідження "Трансформація електронних збуджень у композитних люмінесцентних матеріалах" повністю відповідає затвердженним Постановою № 567 Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року вимогам Департаменту атестації кадрів МОН України щодо докторських дисертацій, а його автор, Демків Тарас Михайлович, безсумнівно, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,  
доктор фіз.-мат. наук,  
завідувач відділу матеріалів  
функціональної електроніки  
Інституту електронної  
фізики НАН України

О.В. Гомоннай

Підпис Олександра Васильовича Гомонная засвідчує:

Вчений секретар  
Інституту електронної фізики НАН України  
кандидат хімічних наук

Л.Г. Романова

