

## ВІДГУК

офіційного опонента про дисертаційну роботу

ВІСТОВСЬКОГО Віталія Володимировича

Релаксація та міграція електронних збуджень в сцинтиляційних матеріалах за умови просторового обмеження,

яка подана на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків.

Дисертаційна робота Вістовського Віталія Володимировича присвячена вирішенню актуальної проблеми: отримання і аналізу вихідної інформації щодо розробки нових люмінесцентних та сцинтиляційних матеріалів на основі використання властивостей мікро- та наночастинок. Матеріали, які вивчаються у дисертації є типовими діелектриками, що свідчить про відповідність досліджень обраній спеціальності (фізика напівпровідників і діелектриків). Вивчення механізмів фізичних процесів люмінесцентного відгуку у цих системах, яке запропоновано у дисертаційній роботі, безумовно свідчить про відповідність роботи фізико-математичним наукам.

У теперішній час вже існують результати багатьох досліджень де наведена інформація про випромінювальну релаксацію у наноматеріалах за умови збудження в домішковій області та області краю фундаментального поглинання. *Особливістю даної роботи є аналіз механізмів релаксації електронних збуджень за умови опромінення світлом та фотонами іонізуючих (рентгенівське і синхротронне) випромінювань, що викликає переходи в області зона-зонного поглинання, сцинтиляційних матеріалів на основі мікро- та наночастинок. У роботі наведено результати досліджень автора з фазоутворення та люмінесцентно-кінетичних властивостей сцинтиляційних мікрокристалів украплених у матриці галоїдів лужних металів; досліджень процесів релаксації високоенергетичного збудження у наночастинках різної природи, які демонструють екситону, остовно-валентну та домішкову люмінесценцію. Розмір переважної частини мікрокристалів знаходиться в межах 1-10 мкм.*

**Мета дисертаційної роботи** полягає в встановленні особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження у наночастинках, що здатні демонструвати різні види люмінесценції та у системах із вкрапленими мікрокристалами. Виходячи із цього роботу можна віднесена до таких, що знаходиться на передньому краї наукових проблем сьогодення.

Для досягнення мети роботи було **поставлено і вирішено** наступні основні **завдання**:

1. Було отримано люмінесцентно-кінетичні параметри нанорозмірних та об'ємних матеріалів при збудженні в області фундаментального поглинання

та в області прозорості світлом, рентгенівським та синхротронним випромінюванням. Для цього було досліджено: спектри люмінесценції і її збудження; криві кінетики загасання люмінесценції в діапазоні  $10^{-10}$  -  $10^{-2}$  с. Температурні залежності люмінесцентних параметрів визначались для діапазону температур 8 - 300 К.

2. Визначено особливості процесів агрегування домішкових іонів  $Me^{2+}$  та  $La^{3+}$  в кристалічних матрицях AX (A = Na, Cs; X = Cl, Br, I; Me = Ba, Sr, Ca), спектрально-кінетичні особливості люмінесценції вкраплених мікрокристалів та механізми переносу до них енергії збудження від кристалічних матриць.

3. Отримано закономірності зміни люмінесцентно-спектральних властивостей в залежності від розмірів наночастинок фторидів  $MeF_2$  (Me = Ca, Sr, Ba) та фосфатів  $LnPO_4-Re$  (Ln = La, Lu; Re = Pr, Ce, Eu), які демонструють різні види люмінесценції (екситону, остовно-валентну, домішкову).

4. Вивчено випромінювальну релаксацію енергії у наночастинках різних розмірів і для різних діапазонів енергії збуджуючих фотонів: внутрішньоцентрового, екситонного, поглинання з переносом заряду, зона-зонного поглинання, фотонного помноження.

5. Доведено закономірності впливу розміру наночастинок фторидів та фосфатів на інтенсивність та кінетику їх рентгенолюмінесценції. Виявлені прояви розмірних ефектів, поверхні частинки та поверхневих дефектів у процесах перетворення високоенергетичного збудження в випромінювання світла.

На мій погляд об'єкт і предмет дослідження сформульовані вірно. Тобто:

**Об'єкт дослідження** - Фізичні процеси, що лежать в основі взаємодії електромагнітного випромінювання з наноструктурованими матеріалами (нанодисперсні матеріали, вкраплені мікрокристали) за умови збудження в домішковій та фундаментальній області поглинання.

**Предмет дослідження** – люмінесцентно-кінетичні параметри екситонів, домішкових іонів лантанідів, процеси релаксації та міграції електронних збуджень, вплив розмірних та поверхневих ефектів на спектрально-кінетичні та сцинтиляційні параметри наночастинок та вкраплених мікрокристалів.

Для вирішення вище наведених завдань було використано сучасне обладнання і сучасні методи дослідження, і відтворювані умови синтезу зразків для досліджень, що є підтвердженням достовірності отриманих результатів.

В результаті проведених досліджень були отримані наступні **нові наукові результати**:

1. Вперше синтезовано низку кристалічних систем на основі вкраплених у кристалічних матрицях мікрокристалів, активованих іонами лантанідів, для

яких встановлено природу вкраплених мікрокристалів і локалізацію домішкових іонів для різного хімічного складу домішок у кристалічних матрицях NaX та CsI (X=Cl, Br). Наявність методики такого синтезу гарантувала відтворюваність експериментальних результатів і, відповідно, їх достовірність. Дослідження показали, що передача енергії збудження від матриць NaX та CsI до вкраплених мікрокристалів відбувається лише шляхом перепоглинання власного випромінювання матриць.

2. Для низки наночастинок  $\text{MeF}_2$  (Me = Ca, Sr, Ba), що демонструють люмінесценцію автолокалізованих екситонів отримано залежності інтенсивності люмінесценції від їх розмірів для різних енергій збуджуючих фотонів. Показано, що при прямій генерації екситонів світлом розмірні залежності інтенсивності люмінесценції визначаються процесами передачі енергії збудження від екситонів до приповерхневих дефектів. У випадку збудження фотонами в області зона-зонного поглинання у наночастинках малого розміру основну роль у процесах гасіння люмінесценції відіграють втрати енергії на етапі міграції носіїв заряду.

3. Вперше показано, що осовно-валентна люмінесценція у наночастинках  $\text{BaF}_2$  залежить від розмірів наночастинок. а гасіння осовно-валентної люмінесценції визначається міграцією осовних дірок до поверхні наночастинок.

4. Доведено, що інтенсивність домішкової люмінесценції наночастинок  $\text{RePO}_4:\text{Ln}$  (Re = La, Lu; Ln = Eu, Pr, Ce) є найменш чутливою до їх розмірів у випадку внутрішньоцентрового збудження та при збудженні в смугах з переносом заряду. Найбільш різке зменшення інтенсивності домішкової люмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок має місце при збудженні в діапазоні низькоенергетичних зона-зонних переходів. Залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок у випадку збудження в області фотонного помноження має проміжний характер у порівнянні із двома попередніми випадками збудження.

5. Встановлено, що залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок  $\text{MeF}_2$  (Me = Ca, Sr, Ba) та  $\text{RePO}_4:\text{Ln}$  (Re = La, Lu; Ln = Eu, Pr, Ce) від їх розміру у випадку рентгенівського збудження має пороговий характер. При переході від найбільших із досліджуваних 35 - 100 нм до найменших (5-20 нм) вона зменшується на порядки. Встановлено мінімальні розміри наночастинок, які ще мають інтенсивну люмінесценцію при рентгенівському збудженні.

6. Розроблено методику моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок від їх розміру. Показано, що основним параметром, який визначає інтенсивність рентгенолюмінесценції наночастинок є відношення довжини термалізації електронів до їх розмірів. Запропоновано підхід до створення наноматеріалів, які би мали інтенсивну рентгенолюмінесценцію при мінімальних середніх розмірах зерна наночастинок.

**Практичне значення** отриманих результатів полягає у можливості цілеспрямованого пошуку сцинтиляційних матеріалів із необхідними властивостями, а саме:

Результати щодо особливостей фазоутворення домішкових мікрокристалів у кристалічних матрицях та локалізації домішкових люмінесцентних іонів роблять можливим цілеспрямоване створення нових люмінесцентних матеріалів, які містять два види кристалічних фаз із різною валентністю катіонів.

Знання механізмів міграції та трансформації високоенергетичного збудження в нанокристалах можуть бути підґрунтям для створення нових сцинтиляційних матеріалів.

Залежності інтенсивності внутрішньоцентрової та рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок надає можливість отримати значення мінімальних розмірів наночастинок для різних практичних застосувань.

Результати щодо значно слабшого впливу розміру наночастинок на інтенсивність остовно-валентної люмінесценції у порівнянні із люмінесценцією автолокалізованих екситонів дозволяють визначити перспективи використання наночастинок  $\text{BaF}_2$  у якості швидкодіючого сцинтиляційного матеріалу, у якому подавлена тривала компонента загасання люмінесценції.

Запропонований механізм гасіння рекомбінаційної люмінесценції, пов'язаний із захопленням вторинних електронів дефектами поверхні наночастинок в процесі їх термалізації або їх вильоту за межі наночастинок, надає можливості пошуку матеріалів наночастинок, які б мали достатню інтенсивність люмінесценції за умови рентгенівського збудження.

Підхід щодо моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок може бути використаний для непрямой оцінки параметрів матеріалу, зокрема, ефективної маси електрона у зоні провідності.

Особистий внесок здобувача у результати дисертаційної роботи є визначальним. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 40 наукових працях. Серед них 27 статей у реферованих фахових журналах і опубліковані тези українських і міжнародних конференцій.

**Структура дисертації.** Робота складається із анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку літератури (256 посилань), 6 додатків, 10 таблиць та 134 рисунки. Загальний обсяг – 340 сторінок.

У розділі 1 "люмінесцентні властивості активованих мікрокристалів вкраплених в кристалічні матриці" наведено результати досліджень фазоутворення та люмінесцентно-кінетичних властивостей кристалічних

діелектричних систем типу  $\text{NaX-MeX}_2$  (1 моль.%) -  $\text{EuX}_3$  (0,01 моль.%),  $\text{CsX-MeX}_2$  (1 %) -  $\text{EuX}_3$  (0,01 %) та  $\text{NaX-LaX}_3\text{-EuX}_3$  (Me=Ca, Sr, Ba; X=Cl, Br, I).

У розділі 2 "люмінесценція автолокалізованих екситонів у наночастинках  $\text{CaF}_2$  та  $\text{SrF}_2$ " вивчалась люмінесценція автолокалізованих екситонів за умови оптичного та рентгенівського збудження у наночастинках  $\text{CaF}_2$  і  $\text{SrF}_2$  різного розміру.

У розділі 3. "Остовно-валентна люмінесценція наночастинок  $\text{BaF}_2$ " проведені дослідження особливостей люмінесценції автолокалізованих екситонів та остовно-валентної люмінесценції за умови оптичного та рентгенівського збудження у наночастинках широкозонного діелектричного матеріалу  $\text{BaF}_2$  різного розміру.

У розділі 4 "Домішкова люмінесценція наночастинок  $\text{LaPO}_4\text{-Re}$  (Re = Eu, Pr, Ce)" було досліджено особливості домішкової люмінесценції за умови оптичного та рентгенівського збудження у наночастинках  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ ,  $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$  та  $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$  різного розміру

У розділі 5 "Домішкова люмінесценція наночастинок  $\text{LuPO}_4\text{-Re}$  (Re = Eu, Pr, Ce)" за умови оптичного та рентгенівського збудження вивчено домішкову люмінесценцію у наночастинках  $\text{LuPO}_4\text{-Pr}$ ,  $\text{LuPO}_4\text{-Eu}$ ,  $\text{LuPO}_4\text{-Ce}$  та  $\text{LuPO}_4\text{-Pr,Ce}$  різного розміру.

У розділі 6 "Моделювання залежностей рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їх розміру" наведені результати такого моделювання.

Таким чином у дисертації

Проведено комплекс спектрально-люмінесцентних та люмінесцентно-кінетичних досліджень ряду кристалічних діелектричних систем на основі вкраплених у кристалічні матриці мікрокристалів, активованих іонами лантанідів та порошкових зразків наночастинок із різними розмірами зерна, що мають власну та домішкову люмінесценцією. Встановлено закономірності випромінювальної релаксації енергетичних збуджень для об'єктів різного розміру, природи люмінесцентних центрів та енергетичного діапазону збуджуючих квантів.

Отримані результати започатковують **новий напрям у фізиці сцинтиляційних матеріалів** – взаємодію високоенергетичного електромагнітного випромінювання із діелектричними кристалами за умови просторового обмеження.

До найбільш важливих наукових результатів роботи хотів би віднести доказ того, що:

- люмінесценція автолокалізованих екситонів у наночастинках  $\text{MeF}_2$  (Me = Ca, Sr, Ba) суттєво залежать від їх розмірів;

- інтенсивність остовно-валентної люмінесценції у наночастинках  $BaF_2$  як при фото- так і при рентгенівському збудженні значно менше залежить від розмірів наночастинок ніж випромінювання автолокалізованих екситонів, а гасіння остовно-валентної люмінесценції визначається міграцією остовних дірок до поверхні, для якої характерна довжина становить 1,5–7,0 нм, що є менше за розміри досліджуваних наночастинок  $BaF_2$ ;
- інтенсивність домішкової люмінесценції наночастинок  $RePO_4-Ln$  ( $Re = La, Lu; Ln = Eu, Ce, Pr$ ) виявляє загальну тенденцію до зменшення при зменшенні розмірів наночастинок;
- залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba$ ) та  $(RePO_4:Ln)$  ( $Re = La, Lu; Ln = Eu, Pr, Ce$ ) від їх розміру, яка у випадку рентгенівського збудження має різкий, пороговий характер. При переході від найбільших із досліджуваних 35 - 100 нм до найменших (5-20 нм) вона падає на порядки.;
- розраховані і експериментальні залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їх розміру виражають однакову тенденцію – збільшення довжини термалізації електрона при переходів від фосфатів до фторидів;
- основним параметром, який визначає інтенсивність рентгенолюмінесценції наночастинок є відношення довжини термалізації електронів до їх розмірів.

Нажаль як і будь-яка велика за обсягом робота, дисертація Вітовського Віталія Володимировича не вільна від недоліків. В якості прикладів таких недоліків можна на вести наступне:

1. С. 22 Важко погодитись із точкою зору автору дисертації. що сцинтилятори на основі неорганічних матеріалів є кращими у порівнянні із органічними, бо мають більший вихід світла.

Насправді, різниця у використанні органічних і неорганічних сцинтиляторів полягає в тому, що вони мають різні сфери використання. Зосереджуючись лише на “поверхневому” підході можна навести наступне.

Для реєстрації фотонів гамма чи рентгенівського випромінювання (які до речі, відрізняються лише за походженням) краще використовувати матеріали із великим  $Z_{ef}$  - тобто неорганічні матеріали. Для реєстрації теплових нейтронів необхідні матеріали із великим значенням перерізу радіаційного захоплення, а це - неорганічні матеріали.

Для реєстрації найбільш шкідливих для людського організму випромінювань необхідні найлегші органічні матеріали. Якщо мова йде про заряджені короткопробіжні частинки, то їх зворотне розсіювання (тобто коли частика вилітає назад і не реєструється сцинтилятором) тим більше чим

більш важкі елементи (з великим  $Z_{эф}$  і  $A$ ), які утворюють матеріал сцинтилятора. Коли вирішується задача спектрометрії швидких нейтронів, яка можлива за умов селективної реєстрації протонів віддачі, необхідні органічні монокристали, композиційні сцинтилятори на основі їх гранул, або органічні рідкі сцинтилятори, молекули яких містять багато водню.

Безумовно, найбільш складні задачі реєстрації можна вирішувати з використанням змішаних систем. Це так звані "фосвіч" детектори, це - сцинтиляційні композиційні матеріали, де в органічну матрицю, яка не сцинтилює введеного гранули неорганічних матеріалі. Завдяки таким композиційними матеріалам нам, наприклад, вдалося розробити сцинтилятори, які витримують дозові навантаження на порядки величини більше ніж ті матеріали, що використовувались до цього у фізиці високих енергій.

Порівняння матеріалів, що базується на значенні їх виходу світла обґрунтовано, коли йдеться про певне коло задач де використанні, наприклад, лише неорганічні сцинтиляційні матеріал, що, в дійсності, і обговорюється у дисертації.

2. Робота по суті є експериментальною, але експериментальні умови практично не описані. Їх опису необхідно було приділити більше уваги.

3. У діелектриків не може бути вільних електронів у тому сенсі у якому ми розуміємо це для металів, бо для діелектриків за відсутності зовнішнього електричного поля, основними є токи зміщення, а не провідності. Треба надати пояснення: Що автор розуміє під вільними електронами у ситуації, яка розглядається у дисертаційній роботі?

4. У роботі гасіння рентгенолюмінесценції наночастинок при зменшенні їхніх розмірів пояснюється втратами енергії в процесі термалізації електронів за рахунок досягнення ними поверхні або за рахунок їхнього виліту за межі наночастинок. Однак автор, констатує це, не приділяє достатньої уваги на оцінкам впливу гасіння рентгенолюмінесценції за рахунок вильоту високоенергетичних електронів за межі наночастинок.

5. До стилістичних помилок і описок треба віднести:

с4 “Збудження домішкових іонів фотоквантами із енергією....”. Має бути “Збудження домішкових іонів фотонами світла...”.

с.5. “є проміжним між випадками прямого оптичного створення екситонів ” - "є проміжним між випадками прямого збудження екситонів світлом"

с. 175 “що відповідає оптичному створенню екситонів...”. Має бути: “що відповідає оптичному збудженню екситонів...”

с. 176 “Розмір збуджень з переносом заряду...”. Більш коректним є, наприклад, таке формулювання: “Розмір ділянки кристалу, яку охоплює збудження з переносом заряду...”

і т. ін.

Вищенаведені зауваження не відносяться до пунктів наукової новизни і основних результатів роботи. Тому вони не зменшують цінність роботи. Робота написана чіткою літературною українською мовою. Зміст автореферату відповідає змісту дисертації.

Дисертація Вістовського Віталія Володимировича є закінченим науковим дослідженням у якому вирішено актуальну наукову проблему встановлення особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження у наночастинках, що здатні демонструвати різні види люмінесценції, та у системах із вкрапленими мікрокристалами.

За отриманими результатами і рівнем досліджень ця робота відповідає спеціальності 01.04.10- фізика напівпровідників і діелектриків. Сукупність досліджень, що наведені в дисертації Вістовського Віталія Володимировича, значимість отриманих результатів, їх достовірність і актуальність переконують в тому, що дисертація відповідає вимогам до докторських дисертацій по фізико-математичним наукам, а автор заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10- фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент

Доктор фізико - математичних наук,  
професор

М.З. Галунов

Підпис М.З. Галунова ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар  
Інституту сцинтиляційних матеріалів  
НАН України, к.т.н.



 - Ю.М. Дацько