ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Вістовського Віталія Володимировича

„Релаксація та міграція електронних збуджень у сцинтиляційних матеріалах за умови просторового обмеження”,

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

Пріоритетним напрямком розвитку матеріалознавства, фізики твердого тіла та фізики напівпровідників і діелектриків був і є пошук нових матеріалів, який в останні роки проходить під знаком бурхливого прогресу в дослідженні особливостей поведінки мезоскопічних структур та низьковимірних систем з лінійними розмірами в одиниці й десятки нанометрів. Дослідження таких об’єктів стало можливим завдяки методам молекулярно-пучкової епітаксії, іонної імплантації, колоїдного синтезу, що дозволили отримувати не тільки ансамблі окремих нанооб'єктів, а й їх складні топологічні структури, що створило нові можливості для їх використання в різноманітних приладах з надвисоким рівнем мініатюризації, започаткувавши нанотехнологію як окрему галузь приладобудування. Зауважимо, що в сучасному матеріалознавстві спостерігається активна тенденція отримання в нанокристалічному вигляді поряд з традиційними, також нових матеріалів, які проявляють, зокрема, люмінесцентні властивості, і у яких процеси релаксації енергії збудження в умовах просторового обмеження мають певні особливості. Практичне використання люмінесцентних мікро- та нанокристалів для створення нових об’ємних та наносцинтиляторів стимулює дослідження люмінесцентних характеристик діелектричних наноструктурованих матеріалів за умови високоенергетичного збудження. Зазначимо, що дані про особливості релаксації високоенергетичних носіїв заряду у наноматеріалах мають не тільки прикладне, але і фундаментальне значення, оскільки вони дозволяють отримати відомості про особливості та просторово-часові параемтри процесів розміну енергії, що мають місце після поглинання матеріалом квантів. Саме такі ефекти в мікро та наносистемах обрано дисертантом за предмет досліджень, і, з огляду на сказане вище, тематика дисертаційної роботи є, безперечно, вкрай актуальною.

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

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. Вперше досліджено та проведено певні узагальнення фазоутворення вкраплених мікрокристалів у лужно-галоїдних матрицях NaX (X=Cl, Br, I) та CsI. Показано, що у випадку ефективного утворення вкраплених мікрокристалів

люмінесцентні домішкові іони Eu^{2+} та Ce^{3+} локалізуються переважно у мікрокристалах. Для таких систем "мікрокристали-кристал" встановлено особливості передачі енергії збудження від кристалічної матриці до вкраплених мікрокристалів. З'ясовано, що енергія збудження від матриць NaX та CsI передається до мікрокристалів лише внаслідок перепоглинання свічення, передача енергії шляхом міграції електронних збуджень відсутня.

2. Для ряду наночастинок, що володіють екситонною (MeF_2, Me=Ca, Sr, Ba) та домішковою ($LnPO_4$-Re, Ln = La, Lu; Re = Pr, Ce, Eu) люмінесценцією показано, що при внутріцентровому збудженні залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок визначається в основному взаємодією люмінесцентних центрів із приповерхневими дефектами, а у випадку рекомбінаційного (фото- або рентгенівського) збудження визначальними стають втрати енергії збудження на етапі термалізації електронів. Запропоновано використовувати відношення між довжиною термалізації електронів та розмірами наночастинок у якості величини, що характеризує втрати енергії збудження у випадку рентгенолюмінесценції.

3. Розроблено методику моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок для різних матеріалів. Проведене моделювання дозволило дисертанту сформулювати вимоги до наноматеріалів, які володітимуть інтенсивною люмінесценцією при малих розмірах наночастинок.

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 – встановлено закономірності випромінювальної релаксації енергетичних збуджень для об'єктів різного розміру, природи люмінесцентних центрів та енергетичного діапазону збуджувальних квантів, що дозволило започаткувати новий напрям у фізиці сцинтиляційних матеріалів. Отримані автором результати за ступенем наукової новизни, актуальністю, обсягом проведених досліджень, спектром використаних методів (рентгеноструктурного аналізу, малокутового рентгенівського розсіювання, скануючої електронної мікроскопії, електронної мікроскопії на просвіт, люмінесцентної спектроскопії з використанням сучасних оптичних джерел збудження, синхротронного та рентгенівського випромінювання і систем реєстрації)) та застосуванням відомих теоретичних підходів до інтерпретації отриманих експериментальних даних, які забезпечують достовірність та відтворюваність даних, переконливо засвідчують високий науковий рівень дисертації. Водночас слід звернути увагу на те, що дисертаційна робота й автореферат не позбавлені й окремих недоліків:

1. Розмір вкраплених мікро(нано) кристалів визначався з даних скануючої електронної мікроскопії у режимах реєстрації вторинних електронів і катодолюмінесценції та ,як вказується в додатку "Г.2. Методика визначення розмірів наночастинок", оцінювався з рентгенівських данних. Однак, у додатку немає детального опису такої процедури. Не зрозуміло, розмір об'єктів оцінювався за формулою Шеррера, чи використовувся метод Вільямсона-Холла. Зауважимо, що у таблиці Г.1 не вказано у яких одиницях (анстремах, нанометрах чи

мікронах) представлено розмір наночастинок MeF_2. Зрозуміло, що отримані зразки наночастинок володіли певною дисперсністю, тому чи враховано розподіли наночастинок за розмірами і чи взагалі проводилися такі оцінки.

2. Відомо, що в кристалах типу NaCl (Br, I) в результаті дії рентгенівського та ультрафіолетового випромінювання з області фундаментального поглинання утворюються радіаційні дефекти, які входять у центри забарвлення і за певних умов (температури або освітлення певної довжини хвилі) розпадаються (знебарвлюються). Наприклад, для кристала NaBr такі процеси детально досліджено авторами Ч.Е.Лущик, Р.И.Гиндина, Н.Е.Лущик, Л.А.Плоом, Л.А.Пунг, Х.А.Соовик, А.А.Эланго. "Электронные возбуждения и радиационные дефекты кристалла NaBr" (Труды Института физики Академии наук Эстонской СССР, с.3-44, Тарту, 1975). Чи не утворються в об'єктах у процесі реєстрації спектрів люмінесценції радіаційні центри забарвлення, які в досліджуваному спектральному діапазоні можуть давати, зокрема смуги поглинання, за рахунок чого можуть змінюватися інтенсивності смуг рентгенолюмінесценції та відбуватися зміни в самих спектрах рентгенолюмінесценції при температурних дослідженнях (розділ 1). Можливо варто було б провести додаткові дослідження, зокрема спектрів поглинання або спектральних залежностей термолюмінесценції об'єктів $NaX-MeX_2-Eu^{2+}$ (X=Cl, Br, I; Me=Ba, Sr, Ca).

Слід зазначити, що люмінесценція вкраплених мікрокристалів ефективно збуджується в області прозорості матриці. Дисертант не обговорює малу ефективність перенесення енергії електронного збудження матриці у випадку, коли збуджуючі кванти потрапляють в область зона-зонного поглинання матриць NaX (X=Cl, Br, I) та CsI.

3. При дослідженнях залежностей рекомбінаційної інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок (з використанням високотемпературного відпалу зразків) та при обговоренні результатів автор оперує лише середніми розмірами наночастинок. На нашу думку, дисертанту варто було б надати більш детальну інформацію про саму процедуру таких вимірювань. Не зрозуміло, чи враховувалася дисперсія частинок за розміром та чи на одному й тому ж об'єкті проводився високотемпературний відпал і вимірювання залежностей рекомбінаційної інтенсивності люмінесценції від розміру, чи це була інша процедура.

4. Зазначимо, що роботі не вказано, яким чином контролювався відсотковий вміст активаторних домішок – рідкісноземельних іонів (Pr, Eu, Ce).

Слід відзначити, що названі недоліки носять рекомендаційний характер і не знижують загальної високої оцінки дисертаційної роботи В.В.Вістовського, обумовленої актуальністю її теми, вибором об'єктів та методів досліджень, науковою новизною та обгрунтованістю отриманих результатів. Широке коло представлених у дисертації результатів опубліковано в провідних зарубіжних та українських фахових журналах ("J. Appl. Phys.", "J. Phys.: Condens. Matter., "J. Lumin.", "Rad. Meas.", "Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.", "Funct. mater.", "Вісник ЛНУ Сер. фіз.), апробовано на авторитетних всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях.

Отримані наукові результати автора можуть бути використані як підгрунтя для подальших теоретичних та експериментальних досліджень сцинтиляційних матеріалів, 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 Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.Є.Вєркіна (м. Харків), Донецькому фізико-технічному інституті ім.О.О.Галкіна НАН України (м. Донецьк), Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України (м. Київ), Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України (м. Київ), Інституті монокристалів НАН України (м. Харків), 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, Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича, Одеському національному університеті імені І.І.Мечникова, Дніпропетровському національному університеті імені О.Гончара та ін.

Зазначимо, що дисертаційне дослідження В.В.Вістовського виконано у відповідності до цілого ряду галузевих тем, у тому числі й у рамках державної програми "Нанотехнології та наноматеріали" та ряду міжнародних проектів у науковому центрі HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина).

Запропонований у роботі підхід до аналізу та створення систем збудження, локалізації, підсилення та виведення випромінювання з систем "мікрокристал-кристал" безумовно має практичне значення. Так, відомості про локалізацію у них домішкових люмінесцентних іонів роблять можливим створення люмінесцентних матеріалів, що містять дві люмінесцентні домішки різної валентності, які при цьому будуть просторово розділеними, що запобігатиме безвипромінювальній передачі енергії між ними. Встановлена слабка залежність інтенсивності остовно-валентної люмінесценції дозволяє пропонувати наноматеріали, що нею володіють, у якості швидкісних сцинтиляторів з погашеною екситонною люмінесценцією та тривалим часом загасання. З'ясовані залежності інтенсивності внутріцентрової та рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок для люмінесценції різної природи дозволяють визначити обмеження на мінімальні розміри наночастинок, які можуть бути використані як наносцинтилятори, зокрема, для різних методик радіотерапії та при розробці об'ємних сцинтиляційних матеріалів на основі полімерних матриць із вкрапленими мікрокристалами.

В цілому, робота є завершеним науковим дослідженням і свідчить про високу професійну підготовку автора в галузі фізики напівпровідників і діелектриків, фотоніки сцинциляційних матеріалів та мезоскопічних систем.

Дисертація В.В.Вістовського є завершеним дослідженням. Текст автореферату з достатньою повнотою відображає основний зміст дисертації.

На нашу думку, дослідження "Релаксація та міграція електронних збуджень у сцинтиляційних матеріалах за умови просторового обмеження"

повністю відповідає затвердженим Постановою Кабінету Міністрів України від № 567 24 липня 2013 року вимогам Департаменту атестації кадрів МОН України щодо докторських дисертацій, а його автор, Вістовський Віталій Володимирович, 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 засвідчую:

Вчений секретар
Інституту електронної фізики НАН України
кандидат хімічних наук Л.Г. Романова