

ВІДГУК
офіційного опонента про 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 – фізики напівпровідників і діелектриків

Дисертаційна робота Вістовського В.В. присвячена встановленню особливостей процесів випромінюваньної релаксації енергії збудження у діелектричних наночастинках, що мають різні види люмінесценції та у системах із вкрапленими мікрокристалами з урахуванням просторового обмеження.

Актуальність роботи

На сьогоднішній день значного використання знайшли сцинтилятори на основі об'ємних неорганічних кристалів. Серед сцинтиляційних матеріалів можна виділити наступні: монокристал NaI-Tl, який має високий світло вихід (41 000 фотонів/МeВ), але малу швидкодію (тривалість сцинтиляції 230 нс); сцинтилятор на основі монокристалу ортосилікату лютецію, активованого церієм, який має світловихід 26000 фотонів/МeВ, коротку тривалість сцинтиляційних імпульсів (40 нс), однак технологія його отримання є складною і дорогою; сцинтиляційні кристали типу MeX₂ (Me = Ca, Sr, Ba; X=Cl, Br, I), активовані йонам Eu з рекордними сцинтиляційними параметрами для сцинтиляторів (світловий вихід 100 тис. фотонів/МeВ), але ці кристали є гігроскопічними і потребують захисту від атмосферного впливу. Один із шляхів пошуку нових сцинтиляційних матеріалів пов'язаний з використанням унікальних фізичних властивостей наночастинок, диспергованих в кристалічних, полімерних та скляних матрицях. Нанорозмірні об'єкти мають фізико-хімічні властивості, які суттєво відрізняють їх від об'ємних аналогів. Зокрема, одночасне збільшення інтенсивності люмінесценції та скорочення часів загасання є актуальними для створення наносцинтиляторів на основі наночастинок. Однак інформація про випромінювальну релаксацію таких об'єктів відома для випадку

збудження в області створення вільних екситонів, а досліджені квантово-розмірних ефектів у наночастинках для збудження в області зона-зонних переходів або перебігу рекомбінаційних процесів за участю домішкових станів практично нема.

Виходячи з **актуальності** тематики дослідження дисертантом було сформульовано мету, яка полягає у встановленні закономірностей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження у діелектричних наночастинках, що мають різні види люмінесценції та у системах із вкрапленими мікрокристалами з урахуванням просторового обмеження.

Про **актуальність** тематики дисертаційного дослідження свідчить її зв'язок з державними науковими програмами:

- “Люмінесцентна спектроскопія високоенергетичних електронних збудень у нанорозмірних системах” (0106U001287);
- “Трансформація та міграція електронних збудень у наноструктурованих оптичних матеріалах” (0109U002075);
- “Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах” (0113U003996).

Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, додатків та списку використаних джерел із 256 найменувань. Робота викладена на 339 сторінках та містить 134 рисунки.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше синтезовано кристалічні системи на основі вкраплених у кристалічних матрицях мікрокристалів, активованих йонами лантанідів, типу $\text{NaX}-\text{MeX}_2-\text{EuX}_3$, $\text{CsI}-\text{MeX}_2-\text{EuX}_3$ і $\text{NaX}-\text{LaX}_3-\text{LnX}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Eu}$) та встановлено оптимальні умови температурного відпалу для формування вкраплених мікрокристалів і з'ясовано геометрію локалізації домішкових іонів у кристалічних матрицях NaX та CsI ;
- вперше досліджено залежності інтенсивності люмінесценції автолокалізованих екситонів від розмірів наночастинок MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) для різних енергій збуджувальних квантів та показано, що у випадку прямого оптичного утворення екситонів розмірні залежності

інтенсивності люмінесценції визначаються процесами передавання енергії збудження від екситонів до приповерхневих дефектів, тоді як у випадку збудження квантами в області зона-зонного поглинання у наночастинках малого розміру основну роль у процесах гасіння люмінесценції відіграють втрати енергії на етапі міграції вільних носіїв заряду;

- вперше встановлено, що залежність параметрів оставно-валентної люмінесценції у наночастинках BaF_2 від їх розмірів є слабшою порівняно з параметрами екситонної люмінесценції;
- вперше встановлено, що інтенсивність домішкової люмінесценції наночастинок $\text{RePO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Lu}; \text{Ln} = \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Ce}$) є найменш чутливою до їхніх розмірів у випадках як внутрішньоцентрового збудження так і при збудженні в смугах з перенесенням заряду;
- вперше показано, що найбільше зменшення інтенсивності домішкової люмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок спостерігається для випадку збудження в діапазоні низько-енергетичних зона-зонних переходів;
- вперше в межах розробленої моделі встановлено, що основним параметром, який визначає інтенсивність рентгенолюмінесценції наночастинок, є відношення довжини термалізації електронів до розмірів наночастинок.

Наукове та практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що встановлені закономірності фазоутворення домішкових мікрокристалів у кристалічних матрицях та локалізації домішкових люмінесцентних йонів дозволяють прогнозовано створювати люмінесцентні матеріали.

Встановлено параметри, які є визначальними для створення наносцинтиляторів із інтенсивною рентгенолюмінесценцією при мінімальних розмірах зерна наночастинок.

Отримані результати щодо значно слабшого впливу розміру наночастинок на інтенсивність оставно-валентної люмінесценції порівняно з люмінесценцією автолокалізованих екситонів дозволяють використовувати наночастинки BaF_2 як швидкодіючий сцинтиляційний матеріал, у якому

пригнічена тривала компонента загасання екситонної люмінесценції. Запропоновано новий клас наночастинок, що мають остаточно-валентну люмінесценцію, які можуть бути наповнювачами для швидкісних нанокомпозитних полімер-неорганічних сцинтиляторів.

Розроблена математична модель залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок може бути використана для непрямої оцінки ефективної маси електрона в зоні провідності.

Матеріали дисертації будуть використані в інституті фізики НАН України, інституті фізики напівпровідників НАН України, Львівському, Чернівецькому національних університетах, Дрогобицькому державному педагогічному університеті імені Івана Франка.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Достовірність отриманих результатів та зроблених висновків забезпечується використанням сучасних добре апробованих експериментальних методів, зокрема, рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії. Достовірність результатів забезпечується їх узгодженістю з відомими літературними даними, які відповідають граничним випадкам та їх апробацією на багатьох наукових конференціях всеукраїнського і міжнародного рівня, публікаціями у фахових міжнародних і вітчизняних журналах, які входять до міжнародних наукометрических баз.

Зауваження до дисертаційної роботи та автореферату.

Не дивлячись на значний науковий доробок автора в напрямку досліджень релаксації та міграції електронних збуджень у сцинтиляційних матеріалах, необхідно зробити наступні зауваження:

1. У дисертаційній роботі зазначено, що ефективність утворення вкраплених мікрокристалів типу MeX_2 ($\text{Me}=\text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) є найвищою для хлоридів і зменшується у ряді $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$, однак причини такої закономірності у роботі не обговорюються.
2. Одним із висновків роботи є те, що залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розмірів наночастинок визначається відношенням довжини термалізації електронів до

розмірів наночастинок. Даний висновок зроблено лише на основі люмінесцентних досліджень проведених при кімнатній температурі. Оскільки, виявлено, що довжина термалізації електронів залежить від температури, то дослідження при низьких температурах суттєво доповнили б розуміння механізму гасіння рекомбінаційної люмінесценції на етапі міграції електронних збуджень.

3. У роботі вказано, що наночастинки різні за розмірами отримують за рахунок відпалу при різних температурах, однак ніде не обговорюється можлива зміна валентності домішкових центрів у процесі відпалу. Наприклад відомо, що при зміні температури іони церію можуть зазнавати валентної трансформації, зі стану Ce^{3+} до Ce^{4+} , що, без сумніву, впливатиме на інтенсивність люмінесценції наночастинок.

Зазначені зауваження не є принциповими і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків дисертаційної роботи.

Висновки про відповідність дисертації встановленим вимогам

Дисертаційна робота Вістовського Віталія Володимировича є **завершеним науковим дослідженням**, яке підтверджує високу кваліфікацію дисертанта.

Висновки дисертаційної роботи **повністю відображають** основні положення, які виносяться на захист.

Вважаю, що дисерант виконав поставлені завдання у повній мірі. Робота має перспективу подальшого розвитку і розширення.

Основні результати дисертаційної роботи представлені у провідних фахових вітчизняних та зарубіжних наукових журналах, що входять до міжнародних наукометрических баз (Scopus, Web of Science) і збірниках матеріалів наукових конференцій. Автореферат і опубліковані роботи **повністю відображають** зміст дисертації.

Вважаю, що за актуальністю теми, обсяgom, науковою новизною, практичною цінністю отриманих результатів і висновків дисертаційна робота Вістовського Віталія Володимировича “Релаксація та міграція електронних збуджень у сцинтиляційних матеріалах за умови просторового обмеження”

задовільняє всім вимогам, які ставляться Вищою атестаційною колегією Міністерства освіти і науки України до докторських дисертацій, а її автор, Вістовський Віталій Володимирович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків.

Доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач кафедри загальної фізики
Дрогобицького державного
педагогічного університету
імені Івана Франка

Р.М.Пелещак

