

До разової спеціалізованої ради ДФ 35.051.107
Львівського національного університету
імені Івана Франка
м. Львів, вул. Університетська, 1

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу
Карнаушенка Владислава Олександровича
“Енергетичні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів
у фторидних сполуках”
яка представлена на здобуття ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 «Природничі науки»
за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Актуальність теми дисертації.

Дисертаційне дослідження "Енергетичні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках" є важливим та актуальним як у контексті практичного застосування, так і для розв'язання завдань фундаментальної науки. Рідкісноземельні елементи, які стали невід'ємною частиною в різноманітних галузях науки та технології, включаючи оптоелектроніку, радіаційну техніку, медицину, металургію та інші, потребують детального вивчення їх енергетичних рівнів для розробки нових ефективних матеріалів та пристроїв.

Розуміння механізмів, що лежать в основі формування енергетичних рівнів 4f та 5d іонів лантанідів у фторидних сполуках, відкриває можливості для практичних рекомендацій та створення нових математичних моделей і прогнозування поведінки нових сполук такого типу. Це особливо важливо, враховуючи унікальні спектроскопічні та оптичні властивості лантанідів, оскільки дозволяє значним чином покращити фізико-технічні характеристики сенсорів, оптичних пристроїв та сцинтиляторів.

Практична цінність роботи

Аналіз особливостей розташування 4f та 5d станів іонів лантанідів у структурах фторидів, таких як CeX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) та $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$), допомагає розкрити принципи формування забороненої зони цих кристалів. Дана інформація принципово важлива для керування довжиною випромінюваної світлової хвилі та процесами випромінювання, що має велике значення для створення ефективних сцинтиляційних детекторів. Оптимізація люмінесцентних характеристик цих матеріалів сприятиме вдосконаленню обладнання для медичних, ядерних та космічних технологій.

Ступінь наукової обґрунтованості результатів, сформульованих в роботі

Дисертант успішно провів глибокий аналіз численних міжнародних наукових джерел, прямо пов'язаних з темою його дисертації, і у своїй роботі опирається як на найсвіжіші, так і вивірені положення та ідеї з даної галузі. Дисертація оформлена у послідовному та логічному порядку, повністю відповідає критеріям наукового стилю. Об'єктивність представлених результатів підтверджена порівняннями з чисельними результатами інших науковців і власними експериментальними даними. Застосовані методології та програмне забезпечення є добре відомими та апробованими у світовій науковій спільноті і успішно себе продемонстрували у численних працях. Використані параметри розрахунків забезпечують зазначену в роботі точність. Усі описані експерименти проведено на високоякісному науковому обладнанні, яке відповідає сучасним вимогам в області фізики конденсованих систем. Анотація включає тільки ті положення, які повністю висвітлені в основному тексті дисертації.

Наукова новизна

У представлений дисертації автор досліджує відмінність підходів і пропонує обґрунтовану методологію для розрахунку енергетичних структур кристалів CeX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) та $LaF_3:Ln$ ($Ln=Ce-Lu$). Наведені в роботі методології дозволяють точно визначити позиції 4f та 5d станів іонів лантанідів у фторидних структурах, маючи при цьому адекватну для порівняння з експериментальними спектрами ширину забороненої зони. Дисертант визначає присутність двох підзон 5d1 та 5d2 в зоні провідності кристалів CeF_3 , $CeCl_3$ та $CeBr_3$, які генетично виникають з 5d станів іону Ce^{3+} . Автор також аналізує і описує відмінності у формуванні оптичних спектрів кристалів CeF_3 та $LaF_3:Ce$, що ґрунтуються на специфіці енергетичних рівнів Ce^{3+} у цих кристалах. Підсумовуючи, Карнаушенко В. О. наводить діаграму електронних зонних структур для повної серії кристалів $LaF_3:Ln$ ($Ln = Ce - Lu$), отриману з перших принципів.

Зв'язок роботи з державними програмами, планами, темами

Дана дисертаційна робота була проведена відповідно до ключових напрямків досліджень кафедр загальної та експериментальної фізики у Львівському національному університеті імені Івана Франка. Автор активно брав участь у виконанні наукового проекту для молодих вчених, що фінансувався з державного бюджету, з назвою "Електронні та екситонні стани в новітніх іонних напівпровідниках типу органічно-неорганічних перовськітів" (№ д. р. 0119U002205) (2019-2021 рр.).

Структура і зміст дисертації (Характеристика основних положень роботи)

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог Постанови Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 р., що регламентує порядок присудження ступеня доктора філософії. Робота складається зі 162 сторінок друкованого тексту, розміщених відповідно до стандартної структури, включаючи список умовних скорочень, вступ, огляд літератури, представлення матеріалів та методології, результати та обговорення, висновки, список джерел і додаток. Робота також містить 3 таблиці та 51 ілюстрацію, а список джерел включає 127 пунктів.

Дисертаційна робота розпочинається зі вступу, де автор обґрунтовує актуальність теми, вказує цілі та задачі дослідження, описує об'єкт і предмет, а також методологію дослідження, вказується наукова новизна отриманих результатів та їх практична значимість, а також особистий внесок автора у дослідження.

Перший розділ дисертації охоплює трійку пунктів з дев'ятьма підпунктами та включає висновки. Спочатку, автор розглядає взаємодію кристалу з радіаційним випромінюванням, включаючи подальше перенесення збуджень до люмінесцентних центрів. Далі дисертант розглядає особливості емісії цих центрів та наводить характеристики сцинтиляційних матеріалів і детекторів. Остання частина розділу присвячена сцинтиляціям у фторидних кристалах. Описуються основні характеристики найпопулярніших сцинтиляторів цього типу, сучасний стан їх дослідження, а також особливості люмінесценції лантанідів.

У другому розділі міститься детальний математичний виклад використаних теоретичних підходів, а також методика та обладнання для проведення експериментальних досліджень. Закріплені апроксимації алгоритмів допомагають читачеві переконатись у правильності їх застосування. Значну увагу у розділі приділено квантово-механічному опису теорії функціоналу густини (DFT), яка слугує основою для всіх методів, що використовуються в роботі. Також описано процедуру геометричної оптимізації комп'ютерної моделі кристалічної ґратки та різноманітні методи, включаючи метод приєднаних проєкційних хвиль (PAW), метод поправок Хаббарда і гібридний функціонал обмінної-кореляційної взаємодії PBE0.

Третій розділ приводить результати вивчення енергетичної структури флюоридних кристалів церію у структурах з різними галогенами. Зокрема, наведено зонну структуру, а також парціальні та загальні густини електронних станів кристала CeF_3 , проведено порівняння отриманих результатів з експериментальними люмінесцентними спектрами, здійснено аналіз механізмів люмінесценції. Аналогічний підхід використовується автором у дослідженні кристалів CeCl_3 , CeBr_3 і CeI_3 . Даний розділ завершується висновками про

енергетичну структуру кристалів серії CeX_3 ($X = F, Cl, Br, I$), яка формується в результаті суперпозиції енергетичних станів електрона у полі дірок $4f^0$ та np^0 .

Четвертий розділ дисертації описує особливості розташування енергетичних рівнів у кристалах $LaF_3:Ln$ ($Ln = Ce-Lu$). Розділ розпочинається з представлення розрахованої енергетичної структури кристала $LaF_3:Ce$, за чим слідує пояснення змін енергетичної структури у фторидних кристалах лантанідів при переході до концентрованих систем. Далі дисертант описує $4f$ та $5d$ електронні стани іону домішки празеодиму у кристалі LaF_3 . Автор також наводить розраховані густини станів і зонну структуру кристалів $LaF_3:Sm$ і $LaF_3:Pm$, розглядає вплив домішок Yb^{3+} та Lu^{3+} на енергетичну структуру LaF_3 . Завершуючи розділ, Карнаушенко В. О. презентує теоретичну діаграму енергетичних положень $4f$ станів іонів Ln^{3+} і порівнює її з відомою емпіричною моделлю, підтверджуючи узгодженість незалежних досліджень.

Повнота викладу матеріалів у роботах, які опубліковані автором

Дослідницька робота автора відображена у наукових публікаціях та була представлена на профільних наукових конференціях та семінарах. Загалом, на основі дисертаційної роботи було опубліковано 15 робіт, включаючи 6 статей у провідних спеціалізованих журналах. Чотири з них були включені до баз даних Scopus та Web of Science, а дві інші опубліковані в українських фахових виданнях. Додатково, представлено 9 тез доповідей з міжнародних наукових конференцій та семінарів.

Відомості про дотримання академічної доброчесності

Порушень академічної доброчесності в дисертаційній роботі Карнаушенка В. О. та його наукових публікаціях не виявлено.

Зауваження до дисертації

1. Представлення електронної зонної структури досліджуваних кристалів у різних розділах подається графічним матеріалом різних видів, що ускладнює аналіз і розуміння матеріалу роботи.
2. В роботі відсутній єдиний підхід для написання назви іону: у випадку Yb та Lu вказується їх заряд $+3$ (Yb^{3+} та Lu^{3+}), тоді як для Pr , Sm , Pm заряд іону не зазначається.
3. Для Таблиці 1 "Стоксів зсув у різноманітних сцинтиляційних матеріалах" не вказано джерело інформації. Зустрічаються і деякі неузгодження у тексті, як, наприклад, на стор. 20 у 2-му реченні передостаннього абзацу, тощо.
4. Літературний огляд в розділі 1 видається трохи завеликим, зокрема пункти 1.1 та 1.2, які містять загальновідомий матеріал.

Висновок щодо відповідності дисертації встановленим нормам.

Дисертація Карнаушенка Владислава Олександровича на тему «Енергетичні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках», подана на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» є завершеним дослідженням, в якому розглянуто актуальні проблеми пошуку нових матеріалів для швидкісних сцинтиляторів та джерел випромінювання. У роботі та наукових публікаціях дисертанта немає порушень академічної доброчесності. Вважаю, що за актуальністю, новизною, практичним значенням та обсягом результатів дисертаційна робота відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (з наступними змінами) та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №44 від 12 січня 2022 року, а її автор, Карнаушенко Владислав Олександрович, заслуговує присудження йому ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Рецензент:

Доктор фізико-математичних наук,
професор, завідувач кафедри
фізичної та біомедичної електроніки
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Олег БОРДУН