

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.**

Актуальність дослідження енергетичних положень  $4f$  та  $5d$  рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках обумовлена широким спектром практичного застосування цих кристалів. Найбільш поширеною сферою їхнього використання є фізика високих енергій, де останні застосовуються як сцинтилятори, забезпечуючи надійний збір даних про високоенергетичне випромінювання. Окрім того, такого типу кристали можна зустріти в оптоелектронних пристроях, зокрема у лазерних системах та світлових випромінювачах, а також в сенсорах, з великим потенціалом для подальшого покращення їхніх характеристик.

Розвиток детекторів іонізуючого випромінювання та інших пристроїв на базі фторидів частково обмежений комплексом проблем, пов'язаних із взаємодією електронних станів лантанідів з локальним хімічним оточенням, що є предметом наукових інтересів великої кількості дослідників по всьому світу. Розуміння механізмів утворення  $4f$  та  $5d$  рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках, дозволить запропонувати матеріали з наперед визначеними люмінесцентними властивостями, а отже сприятиме розвитку наукового та технічного прогресу.

### **Практична цінність роботи**

Отримання у рамках виконання цієї дисертаційної роботи відомостей про положення енергетичних рівнів кристалів  $CeX_3$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ) та  $LaF_3:Ln$  ( $Ln = Ce-Lu$ ) має важливе значення для проектування детекторів та сенсорів на основі

цих кристалів. Сформована квантово-механічна схема орбіталей, а також опис можливих оптичних переходів в ній, допоможуть створити нові світловипромінювальні пристрої зі заданими характеристиками випромінювання. Отримані дані також можуть бути корисними для навчання студентів за напрямками прикладної та загальної фізики, зокрема у курсі, присвяченому міграції та трансформації електронних збуджень у конденсованих системах.

### **Ступінь наукової обґрунтованості результатів, сформульованих в роботі**

Автор детально опрацював наявні результати досліджень з даної тематики, які були опубліковані закордонними вченими, з метою якісного порівняння отриманих у дисертації результатів і підтвердження їх узгодженості. Основний матеріал роботи представлено логічно та на високому теоретичному рівні. Результати, представлені в роботі, підкріплені значним обсягом даних, є об'єктивними і підтвержені як теоретичними, так і експериментальними методами. Експерименти проводилися за допомогою сучасного наукового обладнання, точність якого не викликає сумнівів. Також використано відоме у науковій спільноті програмне забезпечення Abinit. Анотація роботи чітко відображає її зміст. Робота написана науковим стилем, українською мовою. Критичний аналіз підтверджує логічну відповідність мети дослідження і його тематики, розкриваючи послідовність вирішення поставлених завдань.

### **Наукова новизна**

Основні наукові результати, які представлені в дисертаційній роботі Карнаушенка В.О. і складають наукову новизну, є такими:

1. Розроблено методику для визначення енергетичних структур кристалів  $CeX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) та  $LaF_3:Ln$  ( $Ln=Ce-Lu$ ), яка надає змогу визначити положення  $4f$  та  $5d$  станів іонів лантанідів у фторидних сполуках з високим ступенем точності.
2. У зоні провідності кристалів  $CeF_3$ ,  $CeCl_3$  та  $CeBr_3$  виявлено наявність двох під-зон  $5d1$  та  $5d2$ , які виникають з  $5d$  станів іонів  $Ce^{3+}$ . Використовуючи модель під-зон, пояснено низький світловий вихід люмінесценції кристалів  $CeI_3$ .
3. Проаналізовано та визначено відмінності в утворенні оптичних спектрів кристалів  $CeF_3$  та  $LaF_3:Ce$ , які базуються на специфіці розташування енергетичних рівнів іонів  $Ce^{3+}$  залежно від їхньої концентрації.
4. Представлено діаграму електронних зонних структур серії кристалів  $LaF_3:Ln$  ( $Ln=Ce-Lu$ ), яка розрахована теоретично з перших принципів.

## **Зв'язок роботи з державними програмами, планами, темами**

Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямками досліджень кафедр загальної та експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка. Автор брав участь у науково-дослідній роботі держбюджетної теми для молодих вчених: “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)**

Дисертація В.О. Карнаушенка є науковим дослідженням, яке представлено на 162 сторінках та включає огляд літератури, опис методів дослідження, отримані за допомогою комп'ютерного моделювання результати та їхній детальний аналіз. Дисертант обґрунтовує вибір тематики, що стосується природи формування енергетичних рівнів  $4f$  та  $5d$  іонів лантанідів у сполуках з галогенами, зазначаючи її фундаментальну важливість для прогнозування та створення нових сцинтиляторів.

У першому розділі, присвяченому аналізу сцинтиляційних процесів у неорганічних кристалах, автор висвітлює основні методи взаємодії іонізуючого випромінювання з кристалами різного типу, залежно від виду радіоактивних частинок ( $\alpha$ - і  $\beta$ -частинки,  $\gamma$ -кванти). Карнаушенко В. О. представляє основні характеристики сцинтиляційних матеріалів і детекторів, а також визначає ефективність свічення сцинтиляторів. Використовуючи ці механізми, дисертант описує процеси люмінесценції у фторидних кристалах лантанідів, відповідно до сучасних наукових уявлень. З огляду на наведений у цьому розділі сучасний стан досліджень зазначеної проблематики, актуальність обраної теми дисертації проявляється достатньо чітко.

У другому розділі дисертації автор детально розкриває фізичні та математичні основи теорії функціоналу густини (DFT), сучасного інструменту для дослідження енергетичної структури кристалів. Використані в роботі апроксимації і методи, включаючи метод приєднаних проекційних хвиль (PAW) і процедуру оптимізації Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS), детально описано з метою підтвердження точності результатів. Окремо представлено підходи для урахування сильної кореляції електронів на  $d$  та  $f$  орбіталях в рамках DFT, і методологію експериментальних вимірювань. В роботі використано сучасні теоретичні підходи дослідження енергетичної структури кристалів та вимірювальне експериментальне обладнання.

Третій розділ роботи присвячено теоретичному та експериментальному дослідженню енергетичної структури і механізмів люмінесценції кристалів

$CeX_3$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ). Автор розглядає особливості структури зони провідності, зокрема наявність під-зон з різними ефективними масами електронів. Висновки базуються на результатах розрахунків і аналізі наукової літератури, і свідчать про наявність локалізованих і делокалізованих станів, що формують вище згадані під-зони. Автор пояснює експериментальні спектри, користуючись розрахованою енергетичною структурою, і аналізує механізми перенесення енергії. Проводиться узагальнення для кристалів  $CeCl_3$  і  $CeBr_3$  та подається порівняння з існуючими моделями.  $CeI_3$  розглядається як окремий випадок з ускладненнями. Розділ закінчується висновком про енергетичну структуру серії кристалів  $CeX_3$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ).

Четвертий розділ дисертації описує особливості позиціонування енергетичних рівнів іонів лантанідів у матриці  $LaF_3$ . Автор демонструє точність розрахованої за допомогою методу PAW та корекції Хаббарда зонної енергетичної структури, порівнює теоретичні дані з експериментальними. В.О. Карнаушенко розглядає вплив поправок Хаббарда на ширину забороненої зони. Загальні дані для серії кристалів показують, що валентні зони формуються  $2p$  станами фтору, зони провідності  $5d$  рівнями лантану, а  $4f$  стани іонів лантанідів розташовані в середині забороненої зони.

У висновках наведено основні результати, які складають наукову новизну.

### **Повнота викладу матеріалів у роботах, які опубліковані автором**

Результати рецензованої роботи відображено у публікаціях автора та широко апробовано на наукових конференціях. За матеріалом дисертаційної роботи опубліковано 15 праць, з яких 6 статей у провідних фахових журналах (з них 4 статті, включених у науко-метричні бази даних Scopus та Web of Science, 2 статті у фахових виданнях України) та 9 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та семінарах.

### **Відомості про дотримання академічної доброчесності**

При розгляді дисертаційної роботи порушень академічної доброчесності не виявлено.

### **Зауваження до дисертації**

1. Обрані параметри теоретичних розрахунків у програмному забезпеченні Abinit, а саме енергія обрізання плоских хвиль  $\sim 2500$  eV, а також сітка Монхроста-Пака розмірністю  $10 \times 10 \times 10$ , здатні забезпечити вищий рівень точності отриманих результатів.

2. В висновку 5 не вказано, які саме іони лантанідів використовуються у скороченні “LaF<sub>3</sub>:Ln”. Що означає “інтенсивність густини станів”?
3. Абревіатура BFGS (процедура оптимізації Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно) відсутня у переліку умовних скорочень, попри використання в основному тексті дисертації. У різних розділах, по різному пишеться слово під-зона (місцями з дефісом, місцями без).

Проте, наведені зауваження аж ніяк не впливають на позитивну оцінку дисертації, яка засвідчує високий рівень кваліфікації здобувача.

### **Висновок щодо відповідності дисертації встановленим нормам.**

Дисертаційна робота Карнаушенка Владислава Олександровича “Енергетичні положення  $4f$  та  $5d$  рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках” подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 105 – “Прикладна фізика та наноматеріали” є завершеним науковим дослідженням, яке розглядає природу формування енергетичної структури кристалів на основі сполук лантанідів з галогенами.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, практичним значенням, обсягом та інтерпретацією результатів дисертаційна робота відповідає вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 р. № 40 “Про затвердження Вимог до оформлення дисертацій” і затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44 “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії”, а її автор, Карнаушенко Владислав Олександрович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 – “Природничі науки”, спеціальності 105 – “Прикладна фізика та наноматеріали”.

### **Рецензент:**

Доктор фізико-математичних наук,  
доцент, професор кафедри  
сенсорної та напівпровідникової електроніки  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка

**Андрій ЛУЧЕЧКО**