

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

### **ВІДГУК**

офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, професора,  
завідувача сектору оптичного скла і кераміки

Інституту фізичної оптики імені О. Г. Влоха МОН України

**Шпотюка Олега Йосиповича**

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

#### **1. Актуальність теми дисертаційного дослідження.**

Функціональні матеріали на основі лантанідів володіють унікальними фізичними властивостями, пов'язаними з активацією їх  $4f$  та  $5d$  рівнів. В зв'язку з можливостями практичного використання відповідних процесів, особливої актуальності набирають дослідження позиціонування цих рівнів в кристалічних матрицях, необхідні для розуміння їх оптико-спектроскопічних властивостей.

Протягом багатьох років, вивчення люмінесцентних властивостей фторидних кристалів лантанідів було предметом численних досліджень, особливо з точки зору їх перспективності у фізиці високих енергій. Сцинтилятори на основі цих кристалів здобули особливу популярність завдяки швидкій кінетиці загасання люмінесценції, високій радіаційній стійкості, а також ефективному світловиходу. Ці характеристики в значній мірі залежать від положень  $4f$  та  $5d$  рівнів іонів лантанідів відносно вершини валентної зони і нижньої частини зони провідності. Проведені дослідження показали, що зміна позицій електронних рівнів  $4f$  та  $5d$  під час переходу матеріалу з газової в кристалічну фазу, в основному, залежить від їх координаційного оточення. Дослідники активно вивчали ці стани в активаторах як експериментально, так і теоретично, але менше уваги було приділено особливостям їх розміщення та дисперсії в концентрованих системах. Дослідження властивостей і явищ в цих кристалах, пов'язаних із відкликом на радіаційне випромінювання, неможливо без детальної інформації про їх зонну структуру, процеси переносу заряду та електронних збуджень.

Розуміння механізмів утворення  $4f$  та  $5d$  рівнів іонів лантанідів у сполуках з галогенами, а також особливостей їх розміщення відносно вершини валентної зони і нижньої частини зони провідності, дозволяють зрозуміти принципи формування електронної будови у серіях кристалів типу  $\text{LnX}_3$  та  $\text{LaX}_3:\text{Ln}$  (де Ln означає лантаніди, X – галогени), а отже змоделювати нові робочі середовища для радіаційних детекторів з наперед заданими експлуатаційними (люмінесцентними) властивостями. Тому дисертаційна робота Карнаушенка Владислава Олександровича, присвячена встановленню енергетичних положень  $4f$  та  $5d$  рівнів іонів лантанідів у фторидних структурах та переходів між ними, що формують люмінесцентні спектри цих матеріалів, є, безумовно, актуальною.

Завдання такого дослідження викладені дисертантом достатньо коректно:

1. Сформулювати методологію використання теорії функціоналу густини для дослідження електронно-енергетичної структури кристалів типу  $\text{CeX}_3$  (X = F, Cl, Br, I) та  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  (Ln = Ce-Lu).
2. Розрахувати електронно-енергетичну структуру кристала  $\text{CeF}_3$ , визначити його спектрально-люмінесцентні характеристики та ефективні маси електронів на різних електронних рівнях зони провідності. Базуючись на розрахованій електронній зонній структурі провести інтерпретацію отриманих люмінесцентних спектрів.
3. Провести теоретичні дослідження енергетичної структури та визначити механізми основних оптичних переходів в кристалі  $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ , провести порівняльний аналіз результатів з кристалом  $\text{CeF}_3$ .
4. Визначити тренди у формуванні ширини забороненої зони та положення станів  $4f$  Ce у кристалах  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{CeBr}_3$ ,  $\text{CeI}_3$ .
5. Дослідити парціальні і загальні густини станів та побудувати діаграму зонних структур серії кристалів  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  (Ln=Ce-Lu).

## **2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.**

Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрями 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 перовскитів” (№ д. р. 0119U002205) (2019-2021 рр.).

## **3. Наукова новизна одержаних результатів.**

В дисертаційній роботі розроблено методологію розрахунку енергетичної структури кристалів типу  $\text{CeX}_3$  (X = F, Cl, Br, I) та  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  (Ln=Ce-Lu). Запропонований підхід дозволяє з високою точністю визначити позиції  $4f$  та  $5d$  станів іонів лантанідів у фторидних структурах, а також встановити значення

ширини забороненої зони для порівняння з експериментальними спектрами. Було виявлено наявність двох підзон  $5d1$  та  $5d2$  у зоні провідності кристалів  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$  та  $\text{CeBr}_3$ , що генетично утворені з  $5d$  станів йону  $\text{Ce}^{3+}$ . Даний результат розширює існуюче розуміння про структуру та властивості кристалів фторидів. В роботі було вивчено та висвітлено процеси формування оптичних спектрів кристалів  $\text{CeF}_3$  та  $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ . Їх відмінності пояснюються особливостями позиціонування енергетичних рівнів  $\text{Ce}^{3+}$  у цих кристалах, що має важливе значення для використання їх у різноманітних оптичних приладах. Представлено діаграму електронних зонних структур повної серії кристалів  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$ ), розраховану з перших принципів.

#### **4. Наукове та практичне значення.**

Отримані результати з визначення позицій та дисперсії рівнів  $4f$  та  $5d$  йонів лантанідів у фторидних кристалах серій  $\text{CeX}_3$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) та  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$ ), разом з величиною ширини забороненої зони, дозволяють зрозуміти основні закономірності, що впливають на формування цих рівнів. Ці дані є важливими для регулювання довжини емітованої світлової хвилі та кінетики переходів між рівнями  $5d \rightarrow 4f$ ,  $4f \rightarrow 4f$ ,  $3P \rightarrow 4f$  та  $3P \rightarrow B3$ , що має визначальне значення для створення ефективних сцинтиляційних детекторів. Це покращує взаємодію між сцинтилятором та фотоелектронною пластинкою, збільшує світловий вихід та часову роздільну здатність.

Кристали  $\text{CeX}_3$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) та  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$ ) широко використовуються як чутливі елементи в детекторах в медицині, фізиці високих енергій, радіаційній безпеці та космічній галузі. Покращення люмінесцентних властивостей цих кристалів приведе до прогресу технічних характеристик пристроїв у згаданих галузях, а також позитивно позначиться на якості вимірювань високоенергетичного випромінювання.

#### **5. Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях.**

Результати дисертації Карнаушенка В.О. “Енергетичні положення  $4f$  та  $5d$  рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках” відображено у публікаціях автора та апробовано на авторитетних наукових зібраннях.

Всього за матеріалом дисертаційної роботи Карнаушенка Владислава Олександровича опубліковано 15 наукових праць, з яких 6 статей – у провідних фахових виданнях (з них 4 статті опубліковані в наукових виданнях, що включені до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, а ще 2 наукові статті опубліковані у фахових виданнях України) та 9 тез доповідей представлених на міжнародних спеціалізованих наукових конференціях та семінарах.

## **6. Структура та зміст дисертації, її завершеність та відповідність встановленим вимогам.**

Структура і зміст дисертаційного дослідження свідчать про те, що воно охоплює повний процес науково-дослідної роботи, який включає всі її етапи: від ідеї та розробки методології дослідження до проведення комп'ютерного моделювання та аналізу отриманих результатів.

Дисертаційну роботу представлено на 162 сторінках друкованого тексту за традиційною структурою, що включає перелік умовних скорочень, вступ, огляд літератури, опис матеріалів, умов і методів дослідження, результати дослідження та їх обговорення, аналіз і узагальнення результатів, висновки, список використаних джерел та 1 додаток. Робота також містить 3 таблиці і 51 рисунок, які сприяють кращому сприйняттю отриманих автором результатів. Слід зазначити високу якість рисунків. У переліку використаних – 127 найменувань.

У вступі дисертант обґрунтовує вибір теми дослідження, зазначаючи актуальність системного підходу, який стосується природи формування та позиціонування рівнів  $4f$  та  $5d$  йонів лантанідів у сполуках з галогенами. Дисертант наголошує на важливості отримання моделей енергетичних структур кристалів  $\text{CeX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) та  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ), для можливості прогнозування та створення нових сцинтиляторів на їх основі. Дисертант наводить також тему проекту кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка, що демонструє зв'язок дослідження з науковими програмами. Він формулює мету та завдання дослідження, визначає об'єкт, предмет та методи дослідження, а також висвітлює наукову новизну, практичне значення, інформацію про особистий внесок, публікації та апробацію результатів, а також обсяг і структуру дисертації.

У **розділі 1** присвяченому опису сцинтиляційних механізмів в неорганічних кристалах автор розглядає основні механізми взаємодії радіаційного випромінювання в різного роду кристалах, в залежності від типу радіаційного випромінювання (альфа-частинки, бета-частинки, гамма-кванти), наводить основні характеристики сцинтиляційних матеріалів та детекторів та визначає ефективність світловиходу сцинтиляторів. Дисертант використовує ці механізми для опису процесів люмінесценції у фторидних кристалах лантанідів.

В **розділі 2** автор приводить детальний опис фізичних та математичних принципів, що формують основу теорії функціоналу густини (DFT) – сучасного підходу до теоретичного дослідження енергетичної структури кристалів. Автор дає пояснення апроксимаціям, що використовуються в обраному методі приєднаних проекційних хвиль (PAW). Це дає можливість підтвердити, що результати розрахунків перебувають в межах точності окреслених підходів. Окремо висвітлюється детальний математичний опис використаних підходів

геометричної оптимізації кристалів, що базуються на процедурі оптимізації Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS). В цьому розділі багато уваги приділено опису фізичного змісту та деталей реалізації підходів, що враховують ефекти сильної кореляції електронів на  $d$  та  $f$  орбіталах в рамках DFT: гібридний функціонал обмінно-кореляційної взаємодії PBE0 та метод поправок Хаббарда DFT+U. Автор вказує на те, що з використанням функціоналу PBE0 можна отримати достатньо точні значення ширини забороненої зони в кристалах  $\text{CeX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), а метод DFT+U дозволяє коректно розрахувати енергетичну структуру кристалів  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$ ). В заключній частині розділу описано методологію експериментальних досліджень та параметри використаних в дослідженнях вимірювальних установок. Варто відмітити, що автор використав прогресивні методи дослідження енергетичної структури кристалів (метод приєднаних проєкційних хвиль, гібридний функціонал обмінно-кореляційної взаємодії PBE0, метод поправок Хаббарда), а для підтвердження теоретичних результатів було обрано надійні та перевірені вимірювальні установки.

В розділі 3 автор представляє отримані теоретичні та експериментальні результати дослідження енергетичної структури та механізмів люмінесценції в кристалах  $\text{CeX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Дисертант наводить результати розрахунків з перших принципів енергетичної структури кристалів  $\text{CeF}_3$  методом приєднаних проєкційних хвиль (PAW), які відкривають особливості структури зони провідності, зокрема наявність енергетично розділених підзон з різними ефективними масами електронів:  $m_{5d1}^* = 4,9m_0$  та  $m_{5d2}^* = 0,9m_0$ . Базуючись на отриманих даних та на аналізі наукової літератури, автор робить висновки, що такі значення ефективних мас передбачають наявність локалізованих станів електронів підзони  $5d1$  та делокалізованих станів підзони  $5d2$ . Автор дає детальне пояснення експериментальним спектрам, використовуючи результати розрахованої енергетичної структури, окремо зазначаючи рівні, що приймають участь в основних переходах, та механізми переносу енергії від екситонів до люмінесцентних центрів. Далі автор обґрунтовує ці висновки і для кристалів  $\text{CeCl}_3$  та  $\text{CeBr}_3$ , даючи детальний опис їх електронної енергетичної будови. Наводиться порівняння запропонованої схеми пояснення механізмів свічення з існуючою моделлю автолокалізованих екситонів Френкеля. Сполуку  $\text{CeI}_3$  автор розглядає як окремий випадок, у якому підзони  $5d1$  та  $5d2$  перекриваються, що ускладнює виникнення  $5d \rightarrow 4f$  люмінесценції за кімнатної температури, і що добре підтверджено відомими даними. В кінці цього розділу, узагальнюючи отримані дані по кристалах, автор робить висновок, що енергетична структура  $\text{CeX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) відповідає очікуванням того, що  $\text{CeX}_3$  є результатом суперпозиції енергетичних станів електрона у полі дірок  $4f^0$  та  $np X^0$ .

**Розділ 4** дисертації присвячено вивченню особливостей позиціонування енергетичних рівнів в кристалах  $\text{LaF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$ ). Дисертант демонструє, як використовуючи метод приєднаних проекційних хвиль (PAW) та корекції Хаббарда, в рамках (DFT+U), можна достатньо точно розрахувати зонно-енергетичні структури, загальні та парціальні густин станів для цих кристалів. Коректність розрахунків автор підтверджує, наводячи порівняння теоретично встановлених величин з їх експериментально отриманими аналогами. Автор також приділяє увагу впливу значення поправок Хаббарда на ширину забороненої зони, демонструючи це на прикладі кристалу  $\text{LaF}_3:\text{Sm}$ . Дисертант узагальнює отримані дані для серії кристалів і демонструє, що валентні зони кристалів  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  формуються  $2p$  станами фтору, дно зони провідності утворюється  $5d$  рівнями La, а вузькі  $4f$  стани Ln характеризуються високою густиною та здебільшого розташовані у середині забороненої зони (9,6 eV). Особливості розміщення  $4f$  та  $5d$  рівнів іонів лантанідів, в середині забороненої зони матриці  $\text{LaF}_3$ , пояснено на прикладі йонів  $\text{Ce}^{3+}$  та  $\text{Pr}^{3+}$ . Підсумовуючи роботу, автор наводить концептуальну діаграму положень  $4f$  станів іонів  $\text{Ln}^{3+}$  у кристалах  $\text{LaF}_3:\text{Ln}$  та проводить порівняльний аналіз з популярною емпіричною моделлю. Звертаю увагу на окремі розходження з наявними в літературі даними, поряд із підтвердженням, що для більшості йонів лантанідів, розраховані значення на базі парціальних густин станів, добре узгоджується з експериментальними даними.

Висновки, які містяться у дисертації, відповідають поставленій меті та завданням, а також підкріплені експериментальним матеріалом. Особливо позитивним є той факт, що автор не лише чітко розкриває наукову новизну отриманих результатів і можливості їх практичного використання, але також вказує на перспективи подальших досліджень щодо моделювання енергетичних структур кристалів сцинтиляторів у більш широкому спектрі. Матеріали, які містяться у додатках, підтверджують практичне значення отриманих результатів.

## **7. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень та висновків сформульованих у дисертації.**

Автор використав наукові публікації як вітчизняних, так і зарубіжних науковців, щоб забезпечити всебічний аналіз та обговорення результатів. Виклад основного матеріалу дисертації є логічним та послідовним. Подані підсумки та висновки обґрунтовані великим масивом результатів і є об'єктивними, оскільки підтвердженні як теоретично, так і експериментально. Автор використовував перевірене програмне забезпечення відоме як Abinit. Експериментальні дослідження проведені на сучасному обладнанні. Так, вимірювання з використанням X-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) проведено на спектрометрі Scienta ESCA-300, а дослідження люмінесцентних параметрів –

на синхротронному випромінюванні на станції SUPERLUMI (DESY, HASYLAB). Суть дисертації повністю відображається в її змісті. В роботі немає тверджень, які не були б розкриті в тексті дисертації. Робота написана змістовно, використовуючи українську літературну мову, з дотриманням єдиного стилю викладення матеріалу. Аналіз роботи підтверджує, що поставлені завдання відповідають меті дослідження і його предмету.

## 7. Дискусійні положення та критичні зауваження щодо дисертації.

Зауважень по суті дисертаційної роботи не має.

В критичному плані, можна висловити ряд зауважень до стилістики роботи, повноти, цілісності та системи представлення її результатів, зокрема:

1. Відносно теоретико-експериментальної цілісності дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Карнаушенка В.О. “Енергетичні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках”, є по суті

(I) *теоретичним* дослідженням особливостей електронної будови фторидних кристалів лантанідів  $CeX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) та  $LaF_3:Ln$  ( $Ln=Ce-Lu$ ), підкріпленим (II) *експериментальним* дослідженням цих фторидних кристалів методом X-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) на спектрометрі Scienta ESCA-300 та вивченням їх оптико-люмінесцентних параметрів на синхротронному випромінюванні на станції SUPERLUMI (DESY, HASYLAB).

В частині (I) не виникає жодних сумнівів до повноти та методологічної доцільності проведених досліджень, тоді як виклад матеріалу в частині (II) вартувало б суттєво деталізувати та доповнити.

Робота виграла б, якби дисертант привів більш детальний опис об’єктів експериментальних досліджень (вище вказаних категорій кристалів), а не обмежився лише стислим констатуванням факту про їх отримання «... методом Стокбаргера в інертній атмосфері...» (на стор. 103).

А як же з технологічними особливостями отримання цих кристалів, наскільки вони є важливими з точки зору чистоти експерименту (наприклад, ідентичності спектрів люмінесценції)?

В якій мірі впливає дефектність кристалічної будови фторидних кристалів лантанідів на їх люмінесцентні характеристики, адже частина про методологічну особливість роботи, зокрема вхідну характеристику досліджуваних об’єктів відсутня взагалі (а вартувало б її подати, хоча б тезисному формулюванні)?

2. Відносно використання X-променевої фотоелектронної спектроскопії для ідентифікації електронної будови фторидних кристалів лантанідів.

В роботі цей метод використано для узагальненої ідентифікації електронної структури  $LaF_3$  і  $CeF_3$  (вимірювання в низькороздільній *survey spectrum* моді), що можна віднести, в кращому випадку, до *часткових* досліджень

деяких з фторидів, але не систематичних досліджень для всього сімейства кристалів фторидів лантанідів типу  $CeX_3$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ) та  $LaF_3:Ln$  ( $Ln=Ce-Lu$ ). Реалізація цього методу на такому високороздільному вимірювальному засобі, яким є спектрометр Scienta ESCA-300, дозволяє отримати більш інформативні дані про електронну будову цих матеріалів, наприклад, повністю ідентифікувати їх валентну зону, включаючи ефекти розщеплення електронних рівнів, при вимірюваннях і відповідному аналізі фотоелектронних спектрів (вимірювання в так званій *core level* моді).

Дане зауваження висловлюю автору дисертаційної роботи не лише в критичному плані, а також як побажання на продовження розпочатих досліджень в майбутньому.

3. Відносно стилістики дисертації та представлення результатів роботи.

Дисертаційна робота написана добре, в зрозумілому та доступному стилі, без зловживання вузькоспеціалізованими термінами. Як недолік, звертаю увагу на дрібні огріхи у складнопідрядних реченнях та не зовсім коректне подання деяких тверджень і положень дисертантом. Так, зокрема, відзначаю деяку неоднозначність в представленні порівняння з відомими експериментальними даними інших авторів (наприклад, не зрозуміло з опису на стор. 134, що означає «... відсутність в певній мірі відомостей про синтез та дослідження кристалів  $LaF_3:Lu$ , а найбільш відомими та подібними за енергетичною структурою кристалами є  $LuF_3:Ce$  та  $LiLuF_3:Ce...$ »).

Чи такий *феномен* (як відсутність даних) спостерігався взагалі ?

... чи то такий вплив не брався до уваги зовсім ? ... і чи взагалі він був ?

Складається враження, що технологічні ефекти отримання можуть все-таки мати певний вплив на люмінесцентні характеристики цих кристалів, але цей ефект залишився чомусь нез'ясованим.

Вище перелічені недоліки не зменшують наукову і практичну цінність досліджень, виконаних дисертантом.

### **Відсутність порушень академічної доброчесності.**

Порушень академічної доброчесності в дисертаційній роботі Карнаушенка Владислава Олександровича “Енергетичні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках”, та його наукових публікаціях не виявлено.

### **Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам.**

Аналіз дисертації та опублікованих праць дає підстави для висновку про те, що дослідження Карнаушенка Владислава Олександровича є завершеним, цілісним та самостійним. У дисертаційній роботі та наукових публікаціях дисертанта немає порушень академічної доброчесності.



Вважаю, що дисертаційна робота Карнаушенка Владислава Олександровича на тему «Енергетичні положення  $4f$  та  $5d$  рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках» за змістом, рівнем наукової новизни, практичним значенням та характером висновків відповідає галузі знань 10 – «Природничі науки», спеціальності 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали» та сучасним вимогам до оформлення дисертацій, затвердженим наказом 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 на присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 – «Природничі науки», спеціальності 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали».

**Офіційний опонент,**

**завідувач сектору оптичного скла і кераміки**

**Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха,**

**доктор фізико-математичних наук,**

**професор**

**Олег ШПОТЮК**