

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, декана
факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій
Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка
МОН України*

Столярчука Ігоря Дмитровича

*на дисертаційну роботу 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.

Визначення актуальності дослідження на тему "Енергетичні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках" можна обґрунтувати широким спектром їх практичного використання та значною кількістю ще не вивчених властивостей цих кристалів.

Унікальні фізичні та хімічні характеристики рідкісноземельних елементів дозволяють їм виконувати роль невід'ємного компонента в різноманітних галузях науки та технології, зокрема в оптоелектроніці, радіаційній техніці, медицині, металургії та ін. Однак, незважаючи на таке широке практичне застосування, питання вивчення енергетичних рівнів 4f та 5d іонів лантанідів у фторидних сполуках все ще залишається відкритим. Розуміння фізико-хімічних механізмів, що лежать в основі формування їх енергетичних рівнів, відкриває можливості для розробки нових, ефективніших матеріалів і пристроїв. Вивчення енергетичних положень 4f та 5d рівнів у фторидних сполуках дозволяє не лише розширити наші знання про їх властивості, але і створити нові математичні моделі для прогнозування поведінки цих сполук у різних умовах.

Важливість дослідження підкреслюється тим, що лантаніди, які включають в себе 15 хімічних елементів, мають унікальні спектроскопічні властивості, які можуть бути використані для створення нових сенсорів, оптичних пристроїв, а також як ефективні сцинтилятори. Отже, здійснення досліджень у цьому напрямку актуальне для широкого кола науковців та спеціалістів.

Розуміння природи та принципів формування енергетичних рівнів 4f та 5d іонів лантанідів у фторидних сполуках матиме також значний вплив на

розробку нових методів і матеріалів для застосування в радіаційній техніці. Навіть незначні покращення в ефективності радіаційних детекторів можуть спричинити важливі зрушення у цілому ряді галузей, включаючи медицину, безпеку та енергетику.

Беручи до уваги все вищесказане, можна підсумувати, що вивчення енергетичних положень 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках є актуальним та потрібним для подальшого розвитку науки та техніки.

Мета дослідження – встановити енергетичні положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних структурах та переходи між ними, що формують люмінесцентні спектри цих матеріалів.

Згідно з позицією опонента, у відповідності до поставленої мети завдання дослідження сформульовано правильно:

1. Сформулювати методологію використання теорії функціоналу густини для дослідження електронно-енергетичної структури кристалів CeX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) та $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$).
2. Розрахувати електронно-енергетичну структуру кристала 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 кристала $\text{LaF}_3:\text{Ce}$, провести порівняльний аналіз з кристалом CeF_3 .
4. Визначити тренди у формуванні ширини забороненої зони та положення станів 4f Ce у кристалах CeF_3 , CeCl_3 , CeBr_3 , CeI_3 .
5. Дослідити парціальні і загальні густини станів та побудувати діаграму зонних структур серії кристалів $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$).

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

Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямками досліджень кафедр загальної та експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка. Автор брав участь як виконавець у науково-дослідній роботі, що фінансувалась із державного бюджету України для молодих вчених: “Електронні та екситонні стани в новітніх іонних напівпровідниках типу органічно-неорганічних перовскітів” (№ д. р. 0119U002205) (2019-2021 рр.).

3. Наукова новизна одержаних результатів.

У рамках цього дисертаційного дослідження вперше сформована та впроваджена методика обчислення енергетичних структур кристалів CeX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) та $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$). Пропонований метод дозволяє точно

встановити місця 4f та 5d станів іонів лантанідів у фторидних системах, а також з'ясувати величину ширини забороненої зони для порівняння з експериментально отриманими спектрами. Додатково, було виявлено присутність двох підзон 5d1 та 5d2 у зоні провідності кристалів CeF_3 , CeCl_3 та CeBr_3 , які генетично зв'язані з 5d станами іону церію. Таке відкриття розширює знання про структуру та властивості цих кристалів.

Також додатково були вивчені та описані процеси формування оптичних спектрів кристалів CeF_3 та $\text{LaF}_3:\text{Ce}$. Отримані в них розбіжності пояснюються особливостями розташування енергетичних рівнів церію в цих кристалах, що є важливим для їх потенційного використання в оптичних приладах. Окрім того, у роботі презентована діаграма електронних зонних структур для повного спектра кристалів $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$), отримана виходячи з перших принципів. Діаграма дає цінну інформацію про електронні структури та характеристики зазначених кристалів і може стати основою для подальших наукових досліджень.

4. Наукове та практичне значення.

Відомості, отримані внаслідок вивчення особливостей розташування 4f та 5d станів іонів лантанідів у структурах фторидів типу CeX_3 ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) та $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$), а також висновки, зроблені на основі аналізу ефективних мас електронів на рівнях нижньої частини зони провідності у цих кристалах, відкривають ключові принципи, що пояснюють формування їх забороненої зони. Така інформація має принципове значення для контролю довжини хвилі випромінювання та кінетики випромінювальних процесів між станами в забороненій зоні, а також між зонними переходами, що є важливо для створення новітніх ефективних сцинтиляційних детекторів. Кристали серій CeX_3 ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) та $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$) застосовуються в якості сенсорів у приладах у медичному секторі, в ядерній фізики, для розробки надійного радіаційного захисту та у космічній промисловості. Оптимізація люмінесцентних характеристик цих кристалів веде до якісного технічного вдосконалення обладнання в зазначених областях та відкриває можливості розробки нових сцинтиляторів з наперед заданими характеристиками.

5. Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях.

Результати роботи дисертанта представлені у наукових публікаціях автора та апробовано на наукових конференціях і семінарах. 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. На основі

аналізу обсягу і змісту публікацій Карнаушенка В. О. можна стверджувати, що вони цілковито відображають результати дисертації. В розділах детально описані усі результати проведених досліджень, необхідних для розкриття теми дисертації, досягнення її мети й обґрунтування наукової новизни. Загальні висновки роботи підтверджують, що всі поставлені в дослідженні завдання виконані.

У процесі ознайомлення із дисертацією Карнаушенка В.О. та наукових працях, опублікованих за темою дисертації, порушень академічної доброчесності не виявлено.

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

Дисертаційна робота відповідає вимогам щодо оформлення дисертацій, відповідно Постанові Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 р. «Порядок присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії».

Дисертаційна робота представляє собою 162 сторінки друкованого тексту, організовані відповідно до стандартної структури. До цієї структури входять: перелік умовних скорочень, вступ, огляд наукової літератури, представлення матеріалів, умов та методології дослідження, результати та обговорення дослідження, аналітика та резюмування висновків, а також список цитованих джерел і один додаток. В роботі також включено 3 таблиці і 51 ілюстрацію. Список використаних джерел включає 127 позицій.

Дисертаційна робота починається зі **Вступу**, де дисертант обґрунтовує актуальність обраної теми досліджень, зазначає мету досліджень, а також наводить перелік завдань, необхідних для досягнення вищезгаданої мети. Як цього вимагає структура, автор описує об'єкт та предмет дослідження. Значна увага приділяється методам дослідження, зокрема вказується, що теоретичні розрахунки для кристалів CeX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) виконувались з використанням гібридного функціоналу обмінно-кореляційної взаємодії PBE0, а для кристалів $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$)– методу поправок Хаббарда DFT+U. Повідомляється найменування наукового обладнання, за допомогою якого виконано експериментальні вимірювання. Дисертант звертає увагу на те, що наукова робота була виконана згідно з основними напрямками досліджень кафедр загальної та експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка і сам автор приймав участь у виконанні науково-дослідної роботи в межах держбюджетної теми “ Електронні та екситонні стани в новітніх іонних напівпровідниках типу органічно-неорганічних перовськітів” (№ д. р. 0119U002205) (2019-2021 рр.). Варто відмітити, що зазначена у вступі наукова

новизна одержаних результатів дійсно представляє значний інтерес для наукової спільноти. В кінці цього розділу, Карнаушенко В. О. описує практичну значимість отриманих результатів та власний внесок в цій науковій праці.

Розділ 1 складається з трьох пунктів, які у свою чергу поділені на 9 підпунктів та містить висновки. В цій частині роботи автор дає детальний опис всім механізмам, що відбуваються в неорганічних кристалах під час виникнення сцинтиляцій.

Зокрема, у пункті **1.1 Взаємодія кристалу з радіаційним випромінюванням** автор описує типи радіаційного випромінювання, їх характеристики. Підпункт **1.1.1** присвячений утворенню електронних збуджень у кристалах, внаслідок високоенергетичного опромінення, та детальному опису їх перенесення до люмінесцентних центрів. У підпункті **1.1.2** наводяться особливості емісії люмінесцентних центрів, внаслідок попередньо згаданих процесів.

Після деталізованого опису процесів, що відбуваються в середині неорганічних кристалів при взаємодії з іонізуючим випромінюванням, дисертант у пункті **1.2** наводить **Характеристики сцинтиляційних матеріалів та детекторів**, окремо зупиняючись на світловиході люмінесценції (**1.2.1**), константі загасання (**1.2.2**), енергетичному розділенні детектора (**1.2.3**) та реабсорбції (**1.2.4**).

Останній пункт – **1.3** пояснює специфіку сцинтиляцій у фторидних кристалах, що поєднує вищезгадану теорію люмінесценції неорганічних кристалів, внаслідок взаємодії з іонізуючим випромінюванням, безпосередньо з темою цієї дисертаційної роботи. Зазначаються основні характеристики для найпопулярніших сцинтиляторів серед даного класу кристалів, а також презентується сучасний стан їх дослідження у світі. Підпункт **1.3.1** дає загальну інформацію про люмінесценцію лантанідів, їх особливості та сферу використання. В **1.3.2** наведено конкретні електронні орбіталі в іоні церію, що приймають участь в основних оптичних переходах, описуються ймовірності цих переходів та умови їх виникнення. В останньому підпункті, **1.3.3**, Карнаушенко В. О. описує відомості та сучасне розуміння електронної енергетичної структури фторидних кристалів з домішками рідкісноземельних елементів.

Розділ 2 присвячений строгому математичному викладу всіх використаних в роботі теоретичних підходів. Також наводиться методика та обладнання для проведених в роботі експериментальних досліджень. Висвітлені апроксимації застосованих алгоритмів дають змогу провалідувати сферу їх використання в наступних розділах. Розділ складається з 8 пунктів та традиційно завершується висновками.

Основна частина розділу викладена у пункті **2.1**, де наведено основну ідею та квантово-механічний опис теорії функціоналу густини (DFT), що є теоретичним підґрунтям всіх задіяних в роботі методів. Пункт **2.2** описує процедуру геометричної оптимізації комп'ютерної моделі кристалічної ґратки, що є надважливим кроком у випадку структурних змін в моделі, і є обов'язковою передумовою апроксимацій DFT. Метод приєднаних проєкційних хвиль (PAW), який є основним способом отримання в роботі хвильових функцій кристалів, та енергій відповідних рівнів, наведений в пункті **2.3**.

В пункті **2.4** дисертант презентує гібридний функціонал обмінно-кореляційної взаємодії, зокрема PBE0, і зазначає високу ефективність у розрахунках енергетичної структури кристалів CeX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Пункт **2.5** наводить альтернативний підхід - метод поправок Хаббарда, що продемонстрував відмінні результати для випадку кристалів типу $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$). У пунктах **2.6** та **2.7** наводиться розрахунок енергетичної структури з використанням методу теорії функціоналу густини в програмному забезпеченні Abinit та особливостям оцінки ефективної маси носіїв зарядів базуючись на отриманих з-за допомогою DFT даних. Пункт **2.8** містить методіку спектральних люмінесцентних досліджень та характеристику сучасного наукового обладнання, що використовувалось для отримання надійних експериментальних даних, з якими в подальших розділах порівнюються розраховані теоретичні значення.

Розділ 3 носить назву “Енергетична структура та механізми люмінесценції в кристалах CeX_3 ($X=\text{F},\text{Cl},\text{Br},\text{I}$)”, містить 4 пункти та висновки, і пояснює природу змін в енергетичній структурі фторидних кристалів церію, при зміні іону галогену. Карнаушенко В. О. наводить досліджені особливості формування енергетичної структури кристала CeF_3 (**3.1**) та, проводячи її порівняння з експериментальними спектрами люмінесценції, робить висновки про механізми люмінесценції в кристалах CeF_3 (**3.2**). Аналогічні відомості, про люмінесцентні характеристики кристалів CeCl_3 , CeBr_3 та CeI_3 , а також про їх енергетичну структуру та механізми люмінесценції, наведено у пунктах **3.3** та **3.4**, відповідно. Підсумовуючи дані, отримані для досліджуваних кристалів, у заключній частині цього розділу дисертант формулює висновок. Автор стверджує, що енергетична структура CeX_3 (де X може бути F, Cl, Br або I) утворена внаслідок суперпозиції енергетичних станів електрона в полі дірок $4f^0$ та $n\text{p } X^0$.

В **Розділі 4** наведено особливості позиціонування енергетичних рівнів у кристалах $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$). Розділ складається з 5 пунктів та висновків. Пункт **4.1** показує отриману в роботі електронну енергетичну структуру кристала $\text{LaF}_3:\text{Ce}$, яка, разом із відповідними даними для кристала CeF_3 , пояснює зміни, що відбуваються з енергетичною структурою у фторидних

кристалах лантанідів, при переході до концентрованих систем. Пункт 4.2 демонструє отримані відомості про електронні стани 4f та 5d домішки іону празеодиму в матриці LaF_3 . У пункті 4.3 Карнаушенко В. О. презентує розраховані парціальні та загальні густини станів, а також зонну енергетичну структуру, для кристалів $\text{LaF}_3:\text{Sm}$ та $\text{LaF}_3:\text{Pm}$. Вплив домішок Yb^{3+} та Lu^{3+} на енергетичну структуру LaF_3 представлено в пункті 4.4. Підсумовуючи отримані результати, в розділі 4.5, автор наводить створену в роботі теоретичну діаграму енергетичних положень 4f станів іонів Ln^{3+} в цілій серії кристалів $\text{LaF}_3:\text{Ln}$ і проводить її порівняння з відомою емпіричною моделлю, зазначаючи добре узгодження незалежних досліджень.

Наведені в кінці дисертаційної роботи висновки, достатньою мірою обґрунтовані в попередніх розділах, Забезпечені використанням комплексу сучасних апробованих взаємодоповнюючих методик та методів досліджень, чисельним узгодженням отриманих експериментальних результатів і результатів розрахунків, відтворюваністю отриманих результатів на багатьох зразках.

Основний текст дисертації повністю відповідає заявленій меті та завданню цієї роботи. Окремо варто відзначити високий рівень логічної зв'язаності пунктів дисертаційної роботи, а також повноту наведеної автором інформації, яка є цілком достатньою, щоб зрозуміти суть викладених в роботі ідей та результатів. Широкий список матеріалів апробацій результатів отриманих Карнаушенко В. О. підтверджує їх практичну значимість та актуальність досліджень енергетичних положення 4f та 5d рівнів іонів лантанідів у фторидних сполуках. Список цитованих літературних джерел та відповідні посилання в тексті дисертації виконані відповідно до всіх стандартів.

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

Для виконання та написання дисертації дисертант здійснив якісний аналіз великої кількості зарубіжних наукових статей, пов'язаних з темою роботи, і значною мірою опирався на сучасний стан досліджень обраної теми. Текст дисертаційної роботи написано у логічний та послідовний спосіб, що відповідає всім вимогам наукового стилю. Для підтвердження об'єктивності представлених автором результатів теоретичних досліджень, в роботі проводиться багато порівнянь з результатами інших дослідників, а також з власними експериментальними даними. Використані підходи та програмне забезпечення широко відомі світовій науковій спільноті і не викликають сумнівів у надійності.

Обрані параметри розрахунків, а саме енергія обрізання плоских хвиль 2500 eV, а також сітка Монхроста-Пака розмірністю 10x10x10, здатні

забезпечити заявлений в роботі рівень точності. Всі експериментальні дослідження, що зазначаються дисертантом, проведені на надійних наукових установах, технічні характеристики яких відповідають сьогоднішнім викликам у фізиці твердого тіла.

Додана до роботи анотація наводить лише ті положення, що були повністю розкриті та обґрунтовані у основному тексті дисертації. Рукопис дисертації написаний з використанням адекватної фахової термінології та українською літературною мовою.

Дискусійні положення й зауваження щодо змісту та оформлення дисертації.

Водночас до дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:

1. Для представлення результатів дослідження позицій іонів Ce, Pr, Yb, Sm, Pm, Lu в матриці LaF_3 у розділі 4 сформовані окремі параграфи. Результати досліджень для інших іонів серії лантанідів згадуються лише при демонстрації кінцевої діаграми. Із роботи не зрозуміло, чим саме зумовлена така вибірковість.
2. У пункті "Наукова новизна отриманих результатів", в положенні 2, вказано кристал CeV_3 , що, скоріш за все, є опискою, оскільки в роботі розглядається кристал CeBr_3 .
3. У дисертації присутня також незначна кількість граматичних та стилістичних недоліків, наприклад:
на сторінці 20 вказано «...вирощені методом Бріджмена-Стокбагера в інертній атмосфері...» хоча правильно повинно бути «...методом Бріджмена-Стокбаргера...»; на ст. 106 вказано: «Наведено детальним математичний...» хоча правильно було б «Наведено детальний математичний...»; на ст. 121 вказано: «...ефективної, подібну до екситонної...» хоча правильно було б «ефективної, подібної до екситонної...»;
на рисунку 1.10 відсутній підпис до осі ординат, а на рис. 1.11 відсутні підписи до осей;
у списку використаної літератури в деяких публікаціях не вказано кількість сторінок (наприклад у літературних джерелах 78, 98-100, 116) та не дотримано стилю написання назв журналів (наприклад, порівнюючи літературні джерела 20, 26, 67, 73 та 86).

Проте зазначені недоліки у жодному разі не впливають на високу оцінку дисертації Карнаушенка В.О., не знижують її наукової і практичної цінності. Висловлені побажання і зауваження спрямовані на активізацію подальшого наукового пошуку автора.

Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам.

Огляд дисертації та наукових публікацій дисертанта свідчить про те, що наукові зусилля Карнаушенка Владислава Олександровича складаються в комплексне, незалежне та завершене наукове дослідження. Доцільний вибір методів дослідження та ґрунтовна теоретична база забезпечують наукову обґрунтованість положень та висновків дисертації. Підтверджую, що дисертаційна робота Карнаушенка В.О. «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:

*Доктор фізико-математичних наук,
професор, декан факультету фізики,
математики, економіки та інноваційних технологій
Дрогобицького державного педагогічного
університету Імені Івана Франка*

Ігор СТОЛЯРЧУК