

**ВІДГУК**

офіційного опонента про дисертацію Жидачевського Ярослава Антоновича  
**“ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРТОАЛЮМІНАТУ ІТРИЮ,  
ЛЕГОВАНОГО МАРГАНЦЕМ, ДЛЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ  
ДОЗИМЕТРІЇ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ”**,  
подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук  
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

**Актуальність теми дисертації**

Доцільність вибору і актуальність роботи Я.А. Жидачевського не викликає сумніву. Термолюмінесцентна (ТЛ) дозиметрія інтенсивно використовувалась при ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи в Україні і сьогодні успішно використовується для різноманітних прикладних задач. Це контроль за радіаційною безпекою, при розробці заходів техногенної та антитерористичної безпеки, ліквідації наслідків радіаційного забруднення, випробуванні та радіаційному обробленню матеріалів, радіаційній медичній терапії та діагностиці. Дисертація безумовно є актуальною і є велика потреба в нових ефективних матеріалах для розробок приладів радіаційного контролю.

Робота безпосередньо пов'язана із науковими дослідженнями, які виконувалися за участю автора роботи в науковому центрі твердотільної електроніки та сенсорів «Кристал» в межах основних держбюджетних науково-дослідних робіт:

- «Роль дефектної підсистеми у формуванні властивостей кристалів складних оксидів «Методи керування функціональними властивостями складних оксидних матеріалів та оптимізація перетворювальних пристроїв на їхній основі»;
- НДР Національного університету «Львівська політехніка»: «Кристали ортоалюмінату ітрію ( $YAlO_3$ ), леговані марганцем, для термолюмінесцентної дозиметрії іонізаційного випромінювання»;
- «Оптимізація властивостей ортоалюмінату ітрію, легованого марганцем, для термолюмінесцентної дозиметрії іонізаційного випромінювання»;
- «Полівалентні дефекти в складних оксидних кристалах з гранатовою та перовськітоподібною структурою» (проект міжурядового українсько-німецького науково-технічного співробітництва;

- «Нова дозиметрія для класифікації потерпілих від іонізуючого випромінювання, 2017р., проект НАТО» (NUKR.SFPP 984649, 2014 рр.) за програмою «Наука заради миру і безпеки».

### **Обґрунтованість та достовірність наукових положень, висновків, рекомендацій**

Автором коректно сформульовані задачі досліджень, а наукові положення та висновки підтверджені результатами експериментів.

Незважаючи на десятки відомих матеріалів для термолюмінесцентних дозиметрів, сьогодні немає універсальних детекторів, котрі б задовольняли увесь комплекс вимог, які висуваються до них розробниками приладів. Ще є багато науково-технічних питань в розробці нових матеріалів для дозиметрів які остаточно ще не з'ясовані.

Тому вибір автора, щодо шляхів керування властивостями матеріалу термолюмінесцентного дозиметра, якій би мав розширений діапазон функціональних властивостей внаслідок керованої модифікації кристалофосфору на основі ортоалюмінату ітрію  $YAlO_3:Mn$  був достатньо обґрунтований.

Обґрунтованість отриманих результатів підтверджено використанням сучасних методів отримання матеріалів, методик для їх дослідження (рентгеноструктурний аналіз та електронна мікроскопія, оптична спектроскопія, методи термо- та оптично стимульованої люмінесценції) та рівнем високоточної сучасної апаратури. Достовірність сформульованих автором положень підтверджується порівнянням результатів, отриманих у роботі, з відомими з літератури. Переконливо показані переваги розроблених матеріалів для дозиметрії.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

Наукова новизна результатів, отриманих автором визначаються по кількох напрямках, наукові положення та висновки аргументовані та обґрунтовані. Автором розв'язано складну науково-прикладну проблему - запропоновано способи отримання ефективних кристалофорів  $YAlO_3:Mn^{2+}$  у вигляді монокристалів і кераміки, придатних для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого

випромінювання на базі явищ термічно - та оптично стимульованої люмінесценції. Отримано фундаментальні результати, а саме: встановлені закономірності впливу хімічного складу та технологічних факторів, таких як співвідношення основних компонент кристала ( $Y_2O_3/Al_2O_3$ ), фазовий склад легуючої домішки ( $MnO$  чи  $MnO_2$ ), наявність неізовалентних домішок ( $Ca^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ) та післяростовий високотемпературний відпал кристалів в окислювальному або відновлювальному середовищі, на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів і керамік  $YAlO_3:Mn$ . На основі цього автором розроблена керована модифікація властивостей та оптимізація способів отримання матеріалів, придатних для ТЛ дозиметрії різних типів іонізуючого випромінювання.

Автором сформульовано ряд технологічних вимог до умов вирощування методом Чохральського кристалів  $YAlO_3:Mn^{2+}$ , придатних до застосування у ТЛ дозиметрії іонізуючого випромінювання. Показано, що використання як легуючого компонента оксиду  $MnO$  на противагу  $MnO_2$  дозволяє суттєво збільшити співвідношення концентрацій іонів  $Mn^{2+}/Mn^{4+}$  в кристалі. Також показано, що використання для вирощування кристалів шихти збагаченої Ітрієм (до 4 мол.% по відношенню до Алюмінію) може бути використане як ефективний спосіб для збільшення ефективності термовисвічування кристалів.

### **Можливі шляхи використання результатів досліджень**

Практична цінність роботи полягає у тому, що автором успішно завершено пошук оптимальних умов виготовлення ТЛ детекторів на основі кристалів чи кераміки  $YAlO_3:Mn^{2+}$ . В роботі показана можливість та переваги використання фосфору  $YAlO_3:Mn^{2+}$  для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання, а також визначено основні дозиметричні характеристики люмінесцентних детекторів на основі цього матеріалу, що дає основу для серійного виробництва та практичного використання запропонованих детекторів для дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Порівняння розроблених матеріалів виконано з широко відомими, які застосовуються зараз в Україні – це комерційні детектори MTS ( $LiF:Mg,Ti$ ) та MCP ( $LiF:Mg,Cu,P$ ) польського виробництва, що мають чутливість відповідно 1,5

та 40 по відношенню до стандартного TLD-100, а також високочутливі комерційні монокристалічні детектори TLD-500 ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ) російського виробництва, що мають чутливість 60 по відношенню до TLD-100. Основні переваги розроблених детекторів на основі монокристалів  $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$  є: високий ефективний атомний номер матеріалу детектора ( $Z_{\text{eff}} = 31,4$ ), що зумовлює суттєву залежність чутливості від енергії випромінювання. Запропоновані детектори поєднують у собі високу чутливість до дії іонізуючого випромінювання (до 40 разів по відношенню до TLD-100 для  $^{60}\text{Co}$ ) та широкий інтервал реєстрації поглинутої дози іонізуючого випромінювання (від кількох мкГр до декількох кГр) зі сталою чутливістю, а також суттєву залежність чутливості від енергії випромінювання (збільшення до 40 разів для фотонного випромінювання з енергією 55 кеВ порівняно з  $^{60}\text{Co}$ ) та високу температурну, хімічну та радіаційну стійкість, що притаманна матеріалу детекторів.

Цінним є те, що в роботі показана перспективність застосування запропонованих детекторів для дозиметрії малих, середніх та частково високих доз опромінення а також задач пов'язаних із визначенням якості (ефективної енергії) іонізуючого випромінювання. Особливо слід відмітити, що детектори із високотемпературним піком ТЛ поблизу  $350\text{ }^\circ\text{C}$  можуть представляти інтерес для задач дозиметрії в умовах підвищених температур навколишнього середовища.

Монокристали  $\text{YAlO}_3$  є тим об'єктом, де показана можливість керування розподіленням домішки Марганцю по різних кристалографічних позиціям з заданим ефективним зарядом. Результати отримані на монокристалі  $\text{YAlO}_3$  можуть бути використані як база для вивчення фізичних процесів, які протікають під дією іонізуючого випромінювання в кераміках та нанопорошках такого самого складу, але отриманих іншими методами («мокрої хімії», НВЧ синтезу та ін.).

Результати, отримані в роботі, можуть бути використані для оптимізації технологічних процесів вирощування монокристалів для сцинтиляційної техніки, при конструюванні і виготовленні приладів радіаційного контролю, а також в учбовому процесі. Практичне значення одержаних автором результатів підтверджується тим, що на основі проведених досліджень, аналізу фізичних і

технологічних процесів запропоновано спосіб отримання нового складу матеріалу детекторів, який захищений двома патентами України та Республіки Польща.

### **Оцінка змісту дисертації, її завершеності і цілому та оформлення**

Структура дисертації є послідовною та логічною: вона включає вступ, п'ять розділів, висновки, список використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 263 сторінок. Робота містить 13 таблиць, 130 рисунків, список літератури містить 259 посилань.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, поставлено мету та задачі дослідження, вказано наукову новизну та практичне значення отриманих автором результатів, а також особистий внесок здобувача, наведено інформацію про зв'язок роботи з науковими темами, представлення результатів на конференціях, семінарах та у наукових виданнях.

**Перший розділ** це обґрунтований огляд матеріалів які використовуються у сучасній дозиметрії на основі явищ термічно - та оптично стимульованої люмінесценції. Показано потенційну придатність та актуальність дослідження кристалів  $YAlO_3:Mn$  для ТЛ дозиметрії іонізуючого випромінювання. Проаналізовано різні види використання дозиметрії: персональну дозиметрію, дозиметрію навколишнього середовища, дозиметрію у медицині та радіотерапії, ретроспективну та аварійну дозиметрію, дозиметрію високих доз. Поставлена задача пошуку оптимальних технологічних умов виготовлення детекторів на основі  $YAlO_3:Mn$  і необхідність комплексного фізико-технологічного дослідження цього матеріалу.

У **другому розділі** представлені оригінальні результати технологічного плану. Це вирощування монокристалів  $YAlO_3$ , легованих Марганцем, використовувався метод витягування кристала з розплаву (метод Чохральського). Для синтезу керамічних зразків на основі ортоалюмінату ітрію, легованого Марганцем, використовувався традиційний метод високотемпературного твердофазного синтезу. Для низькотемпературного синтезу нанопорошків  $YAlO_3$  використовувався золь-гель метод. Крім самих нанопорошків отриманих методом золь-гель чи спалювання розчину, досліджувались також керамічні зразки

отримані шляхом спікання відповідних порошків. Приведені підходи, використані автором при розв'язанні поставлених задач.

**Третій розділ містить результати** комплексного дослідження засобами оптичної спектроскопії кристалів  $\text{YAlO}_3$ , легованих іонами Марганцю, що включають в себе вимірювання оптичного поглинання, фото-, рентгено- та термолюмінесценції, дослідження впливу високотемпературних термічних відпалів кристалів в окислювальному або відновлювальному середовищі, а також дослідження впливу неізовалентного додаткового легування кристалів іонами Кремнію ( $\text{Si}^{4+}$ ) на їхні оптичні та ТЛ властивості. Детальні дослідження фотолюмінесцентних властивостей іонів  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ) у кристалі  $\text{YAlO}_3$ .

В **четвертому розділі** представлено основні дозиметричні характеристики ТЛ детекторів на основі монокристалів  $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ . Результати досліджень цього розділу дозволили сформулювати ряд технологічних вимог до умов вирощування монокристалів  $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$  методом Чохральського з метою отримання матеріалу придатного до застосування у люмінесцентній дозиметрії іонізуючого випромінювання. Показано, що використання для вирощування кристалів  $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$  шихти збагаченої оксидом Ітрію (до 4 мол.% по відношенню до оксиду Алюмінію) приводить до суттєвого збільшення ефективності термовисвічування як у зеленій, так і у червоній ділянках спектра. Автор дав пояснення цьому факту і він був використаний як ефективний спосіб для збільшення ефективності термовисвічування кристалів  $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ . Показано також, що додаткове легування досліджуваних кристалів іонами Гафнію ( $\text{Hf}^{4+}$ ) дає можливість суттєво збільшити співвідношення концентрацій іонів  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  в кристалі, так, що люмінесцентний сигнал іонів  $\text{Mn}^{4+}$  стає непомітним на фоні люмінесценції іонів  $\text{Cr}^{3+}$ , які присутні в досліджуваних кристалах  $\text{YAlO}_3$  як неконтрольована домішка. Ці два технологічних прийомів дало змогу отримати оптимальні склади монокристалів  $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$  з високою ефективністю термовисвічування.

**П'ятий розділ** містить результати дослідження, у першу чергу люмінесцентних властивостей, нанопорошків та кераміки  $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ , синтезованих різними методами, включаючи золь-гель метод, високотемпературний твердофазний

синтез та метод спалювання розчину (метод Печіні), з метою пошуку і оптимізації простої та доступної технології отримання порошків та кераміки  $YAlO_3:Mn^{2+}$  придатних для ТЛ дозиметрії іонізуючого випромінювання. Показано, що використання традиційної технології високотемпературного твердофазного синтезу у поєднанні з співлегкуванням іонами  $Si^{4+}$  або  $Hf^{4+}$  дає змогу отримати кераміку  $YAlO_3:Mn^{2+}$  із достатньо високою загальною ефективністю термовисвічування, а також з високою відносною інтенсивністю свічення іонів  $Mn^{2+}$  в зеленій ділянці спектра.

Дисертаційна робота за обсягом, структурою, мовою та стилем викладення відповідає вимогам МОН України до докторських дисертацій.

В докторській дисертації Жидачевського Я.А. не використовувалися матеріали його кандидатської дисертації „Радіаційно - і термоіндуковані оптичні властивості кристалів  $YAlO_3$  та  $LiNbO_3$ ”.

#### **Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих працях**

Основні положення дисертації повністю відображені в 62 друкованих роботах, серед яких 2 патенти, 25 статей в наукових журналах з високим імпаکت-фактором і працях престижних міжнародних конференцій.

#### **Ідентичність основних положень дисертації і змісту автореферату**

Автореферат достатньо повно відображає зміст дисертації і є ідентичним до неї у висвітлених у ньому основних положеннях роботи.

#### **Зауваження щодо дисертації**

1. Незважаючи на достатньо повний аналіз аналітичного стану досліджень по термолюмінесцентній дозиметрії, слід було би також освітити стан радіаційного приладобудування в Україні. Це би дало змогу в подальшому адресно дати пропозиції по застосуванню розроблених матеріалів.
2. Недостатньо чітко сформульовано практичні рекомендації, щодо використання розроблених автором матеріалів в створенні приладів в Україні, так відсутній критичний аналіз матеріалів, які зараз використовують розробники вітчизняних приладів.

3. Автор вказує на можливість розглядати технологію високотемпературного твердофазного синтезу як один із можливих методів отримання кераміки  $YAlO_3:Mn^{2+}$  потенційно придатної для ТЛ дозиметрії іонізуючого випромінювання. Але результати по дослідженню керамік, на мій погляд, не повністю оптимізовані, і на даному етапі ще не можуть бути використані. Слід було здійснити процес пресування порошків при високих температурах, що би дало змогу отримати матеріал з високою густиною і прозорістю, що буде наближатися до прозорості кристала, і тим самим приблизитись до функціональних характеристик монокристалів відповідного складу.
4. При описі перспективності різних матеріалів для термолюмінесцентної дозиметрії автор не в повній мірі висвітлив ситуацію з властивостями тетраборату літія, а саме - його гігроскопічністю. Монокристал тетраборату літія не є гігроскопічним. Слабо гігроскопічними є скло тетраборату літія та його полікристали, які використовуються в ТЛ дозиметрії. Це обумовлено порушенням стехіометрії при твердофазному синтезі або є слідством неповної хімічної реакції при синтезі.
5. В роботі допущені деякі неточності в термінології: «склад легуючої домішки» (стор. 10), «зарядовий стан» (стор. 11), «випромінювання різної фізичної природи» (стор.19), «лужно-галоїдний кристал  $CaF_2$ » (стор. 35). Доцільно було використати терміни: «фазовий склад легуючої домішки», «ефективний заряд», «різні типи випромінювань», «лужно-земельно-галоїдний кристал  $CaF_2$ ».

Проте, наведені недоліки не знижують цінності одержаних у дисертаційній роботі результатів і не впливають визначальним чином на загальну позитивну оцінку роботи.

### **Висновок**

В цілому, вважаю що дисертаційна робота Жидачевського Ярослава Антоновича є завершеною науковою працею і містить нове вирішення актуальної



науково-прикладної проблеми в сфері фізики твердого тіла – створення матеріалів для пристроїв радіаційного контролю.

Тема дисертації та отримані в ній результати відповідають паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла (технічні науки).

Положення та висновки дисертації можуть бути основою технологічних процесів для покращення функціональних характеристик кристалів складних оксидів.

Вважаю, що дана дисертація за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості наукових положень, науковою новизною та практичною цінністю результатів, обсягом і рівнем одержаних результатів, повнотою їх викладення в опублікованих працях відповідає вимогам ДАК МОН України щодо докторських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:


Головний науковий співробітник  
Інституту монокристалів НАН України,  
д.т.н., с.н.с.

 М.Б. Космина

Підпис М.Б. Космини засвідчую:

Вчений секретар, к.ф.-м. наук



 К.М. Кулик