

В І Д З И В
ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА
на дисертаційну роботу
Жишковича Андрія Володимировича
“Випромінювальна релаксація електронних збуджень
у нанорозмірних кристалах фторидів”,
подану до захисту на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Одним з найбільш принципових положень фізико-хімії твердого конденсованого стану є суттєва залежність властивостей матеріалів, що проявляються в одномірному, двовимірному чи трьох-вимірному виразі, від характерних розмірів на рівні так званих критичних довжин ряду фізичних явищ, зокрема, таких як довжина когерентності, екранування, середнього пробігу електронів і фотонів, розсіювання, тощо. Коли ці параметри стають порівняльними, проявляється аномалія у відкликах системи, що суттєво модифікує її фізичні властивості. Нерідко, ці явища є проявом накладання кількох розмірних ефектів, і їх сумарна дія стає важко передбачуваною.

Дисертаційна робота Жишковича А.В. “Випромінювальна релаксація електронних збуджень у нанорозмірних кристалах фторидів” важлива власне в контексті необхідності параметризації саме таких «багаторівневих» фізичних явищ. Вона присвячена встановленню взаємозв'язку люмінесцентних і спектрально-кінетичних характеристик наночастинок фторидів лужноземельних металів типу MeF_2 ($Me = Ba, Ca, i Sr$) як чистих, так і активованих йонами Європію та Церію з особливостями рекомбінаційних процесів в таких кристалах, в залежності від (1) розмірів наночастинок та характерних лінійних параметрів (2) електрон-електронного розсіювання

(довжина вільного пробігу електрона) і (3) електрон-фононної взаємодії (довжина термалізації носіїв заряду). Автор приходиться до висновку, що у випадку екситонної люмінесценції для напівпровідникових нанокристалів ці ефекти описуються в рамках квантово-розмірного підходу та інтерференції екситонних станів, але для рекомбінаційної люмінесценції в широкозонних діелектричних нанокристалах ці проблеми є ще на стадії вивчення.

Взаємодія високоенергетичних квантів із наночастинками суттєво відрізняється від такої у випадку об'ємних кристалів, а значить і механізм поглинання цих збуджень та залежність люмінесцентних параметрів від розмірів наночастинок є питаннями важливими до розв'язання. Тому, завдання, яке ставить перед собою автор – **переосмислення механізмів сцинтиляційних процесів у нанорозмірних об'єктах з урахуванням просторового обмеження** – є **актуальним** як з наукового, так і з практичного погляду. Результати досліджень можуть бути використаними для прогнозування властивостей нових матеріалів, для застосування у таких галузях як сцинтиляційне матеріалознавство, лазерна техніка, інформаційні технології, для потреб суміжних галузей (біології, медицини).

Дисертаційна робота виконана згідно з основними напрямками наукових досліджень кафедри експериментальної фізики відповідно до держбюджетних тем: “Трансформація та міграція електронних збуджень у наноструктурованих оптичних матеріалах” (реєстраційний номер № 0109U002075), “Випромінювальна релаксація високоенергетичних електронних збуджень у нанорозмірних матеріалах” (реєстраційний номер № 0112U002471) та “Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах” (реєстраційний номер № 0113U003996с) у межах державної цільової науково-технічної програми “Нанотехнології та наноматеріали”, а також у рамках спільного проекту з лабораторією HASYLAB (Лабораторія Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, м. Гамбург, Німеччина) № II-03-023 (2012).

В дисертаційній роботі основна увага зосереджена на вивченні розмірних ефектів у сполуках фторидів лужноземельних металів, об'ємні зразки яких добре вивчені і знаходять своє широке практичне застосування. У результаті проведених в дисертаційній роботі комплексних досліджень отримано цілий ряд нових наукових результатів, які, безперечно, вносять вагомий вклад у розуміння фізичних процесів, що відбуваються в нанорозмірних фторидних сполуках MeF_2-RE ($Me = Ba, Ca, Sr$; $RE = Ce, Eu$) при їх збудженні високоенергетичним випромінюванням. Важливим, з наукової точки зору, аспектом даної роботи можна вважати те, що в ній на основі системного вивчення спектроскопії іонів лантанідів у фторидних наночастинках встановлено закономірності трансформації та релаксації високоенергетичного збудження з урахуванням розміру наноб'єктів.

Автором проведено комплекс досліджень, які дозволили:

- з'ясувати особливості синтезу та ідентифікувати фазовий склад наночастинок MeF_2-RE ($Me = Ba, Ca, Sr$; $RE = Ce, Eu$) і їх розміри;
- встановити залежність інтенсивності як власної, так і домішкової люмінесценції від розмірів наночастинок та енергетичного діапазону збудження;
- виявити відмінності залежностей інтенсивності від розміру наночастинок для випадку діркової та електронної рекомбінаційної люмінесценції, яка має місце у наночастинках CaF_2-Eu^{3+} і SrF_2-Ce^{3+} , відповідно;
- встановити, що у випадку рекомбінаційної люмінесценції співвідношення між довжиною термалізації та розмірами наночастинок є визначальним для розуміння залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розмірів наночастинок.

Новизна наукових положень та висновків.

У дисертаційній роботі вперше отримані та проаналізовані результати досліджень спектрально-кінетичних властивостей наночастинок з використанням синхротронного і рентгенівського випромінювання. Для

наночастинок CaF_2 , SrF_2 і BaF_2 , як і у випадку об'ємних кристалів, власне свічення ідентифікується з випромінювальною релаксацією авто-локалізованих екситонів. При зменшенні розмірів наночастинок виявлена загальна тенденція до зниження інтенсивності люмінесценції. Однак темп падіння інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок залежать від енергії збуджуючих квантів. У випадку зона-зонного збудження, інтенсивність люмінесценції в найбільшій мірі є чутливою до зміни розмірів наночастинок, оскільки за таких енергій формуються зонні носії заряду, які, перш ніж рекомбінувати між собою, здатні покинути об'єм наночастинок. Автором переконливо доведено, що така поведінка власної рекомбінаційної люмінесценції зумовлена перевищенням довжини термалізації електронів і розмірів наночастинок. В першу чергу це стосується неузгодженості між темпом падіння інтенсивності люмінесценції на порядок та незначним скороченням часу загасання люмінесценції. Даний факт є найкращим підтвердженням того, що основний механізм зменшення інтенсивності люмінесценції є саме вилітання електронів за межі наночастинок, що реалізується у випадку, коли довжина термалізації електрона більша за розмір наночастинок.

Виходячи з особливостей 4f-4f-люмінесценції іонів Eu^{3+} у наночастинках $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ і $\text{BaF}_2\text{-Eu}$, виявлено різні позиції Eu^{3+} центрів з відмінною локальною симетрією (O_h , C_{3v} та C_{4v}). При високоенергетичному збудженні випромінюють центри O_h -симетрії, в той час як при збудженні в екситонній області випромінюють також центри C_{3v} - та C_{4v} - симетрії, в наночастинках $\text{BaF}_2\text{-Eu}^{3+}$ і $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{3+}$, відповідно. Встановлено, що у випадку наночастинок з розміром $a < 140$ нм люмінесценція при збудженні на ділянці зона-зонних переходів відсутня, а випромінюють в основному йони Eu^{3+} , які збуджені перенесенням заряду від регулярних або міжвузлових йонів фтору. При подальшому зменшенні розмірів наночастинок (~20 нм) домінуючою стає люмінесценція зумовлена перенесенням заряду від домішкових кисневих центрів до йонів

европію. Виявлено також відносну стабільність інтенсивності домішкової люмінесценції наночастинок $\text{MeF}_2\text{-RE}$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{ і Sr}; \text{RE} = \text{Ce}, \text{Eu}$) зі зменшенням розмірів наночастинок при внутрішньоцентровому збудженні. Така поведінка пов'язується із меншими розмірами електронних збуджень порівняно із розмірами наночастинок.

Показано, що інтенсивність остовно-валентної люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок BaF_2 при збудженні рентгенівськими квантами та синхротронним випромінюванням набагато слабше залежить від розміру наночастинок порівняно з інтенсивністю люмінесценції автолокалізованого екситона, оскільки діркова компонента остовно-валентного збудження, що локалізована на катіоні, дифундує на відстані, що значно менше від розміру наночастинок.

Результати дисертаційної роботи мають важливе **практичне значення**. Зокрема тут треба відзначити, що розроблена методика синтезу дає змогу отримувати наноматеріали, розмір яких може змінюватися у відносно широкому діапазоні 20-140 нм. Результати досліджень можуть бути використані для створення нанокомпозитів на основі люмінесцентних полімерів, наповнених наночастинами. Перспективною слід вважати також можливість використання описаних вище наноматеріалів у медичних та біологічних цілях як люмінесцентних маркерів мікроорганізмів.

Достовірність і обґрунтованість наукових положень і висновків забезпечено використанням сучасних методик експерименту. В дисертації використано сучасні експериментальні методи для дослідження енергетичної та локальної структури центрів випромінювання. Люмінесцентні параметри визначались з використанням імпульсних газорозрядних ламп, імпульсних рентгенівських джерел на кафедрі експериментальної фізики в лабораторії люмінесценції Львівського національного університету ім. Івана Франка та синхротронного випромінювання у міжнародному науковому центрі HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина).

Поряд з цим, слід зробити наступні **зауваження та відмітити деякі дискусійні моменти:**

1. Щодо структурної чистоти наночастинок:

в якій мірі структурні недосконалості (дефекти) та домішки (насамперед, окислення) проявляються в спектрах люмінесценції наночастинок?

В роботі наночастинки більших розмірів отримано внаслідок температурного відпалу щойно синтезованих зразків у звичайній атмосфері. Відомо, що в такому випадку в об'єм наночастинок можуть входити іони кисню, які можуть «гасити» люмінесценцію. До таких же наслідків можуть приводити дефекти в наночастинках (наночастинка не є ідеальним кристалом).

2. Щодо оцінки розмірів самих наночастинок:

ефективний розмір наночастинок може суттєво відрізнитися від оціненого з рентгенівських дифрактограм у випадку наявності механічних напружень або агрегації наночастинок (проблема стабілізації наночастинок).

В якій мірі ці ефекти враховано автором, особливо, якщо зважати на те, що утворену методом хімічного осадження суміш наночастинок піддавали додатковому розтиранню з метою отримання більш однорідних порошків?

В роботі основним методом визначення розміру наночастинок були рентгеноструктурні дослідження, де розмір оцінювався за розширенням рентгенівських піків на дифракційних кривих. Цей метод дає розміри доменів когерентного розсіювання і не несе інформації про можливе утворення агрегатів наночастинок. В той же час, дослідження проводяться на сухих порошкових зразках, де агрегування є очікуваним. З точки зору запропонованого в роботі механізму гасіння рекомбінаційної люмінесценції у наночастинках малих розмірів, де припускається, що основною причиною є виліт електронів з наночастинок, наявність агрегатів може суттєво спотворювати отримані залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок. Дійсно, у випадку агрегатів «ефективний» розмір наночастинок є більший у порівнянні із оціненим методами рентгенівської дифракції. Тому у

роботі слід було б використовувати додаткові методи оцінки розмірів наночастинок, такі як електронна мікроскопія.

3. Щодо інших «побічних» ефектів хімічного осадження наночастинок:

при синтезі наночастинок методом хімічного осадження (особливо, наночастинок різних розмірів, легованих йонами) нерідко проявляється інший супутній ефект, а саме – неконтрольований вплив умов отримання на кінцеву концентрацію йонів в наночастинках (навіть, за умови постійної концентрації активаторний солей в розчині, див., наприклад, Thorat A.V. et al. A positron annihilation spectroscopic investigation of europium-doped cerium oxide nanoparticles. – *Nanoscale*, 2014, v. 6, p. 608-615).

Чи враховано такі можливі «ускладнення» дисертантом ?

На чому базується переконаність автора в постійній концентрації йонів в наночастинках різних розмірів, отриманих за різних температур відпалу ?

4. Дисертаційна робота Жишковича А.В. написана грамотно, в доступному стилі без надмірного зловживання вузькоспеціалізованими термінами, трапляються поодинокі неточності та дрібні орфографічні помилки (головним чином, відсутність виділення деяких прикметникових і дієприкметникових зворотів). В авторефераті дисертації декілька разів зустрічається одна і та ж неточність – автор називає електрон *ефектронном*, що далеко не позбавлено реального фізичного змісту в контексті розмірних ефектів в наночастинках.

Ці недоліки не зменшують наукову і практичну цінність наукових досліджень, виконаних дисертантом Жишковичем А.В. В цілому, результати роботи є визначальними для прогнозування залежності люмінесцентних властивостей нанокристалів, активованих рідкісноземельними йонами, від їх розмірів. Результати наукових досліджень Жишковича А. В. в достатній мірі викладені у 20 наукових публікаціях, з яких 6 статей у фахових наукових виданнях, 1 стаття у реферованому збірнику наукових праць і 13 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та семінарах.

Дисертаційна робота логічно структурована, чітко сформульована, добре написана і оформлена згідно вимог. Стиль і мова роботи відповідають стандартам наукових публікацій.

Автореферат належною мірою відображає зміст дисертації, в ньому викладено основні ідеї і висновки, показано внесок автора в розробку викладеної проблеми, ступінь новизни та значимість результатів проведених досліджень.

Враховуючи актуальність теми, її наукову і практичну цінність щодо наукових засад пошуку та створення нових функціональних матеріалів для люмінесцентного матеріалознавства, достатню повноту викладення результатів у наукових публікаціях, вважаю, що дисертаційна робота **Жишковича Андрія Володимировича “Випромінювальна релаксація електронних збуджень у нанорозмірних кристалах фторидів”**, є завершеною науковою працею, що повністю відповідає всім вимогам п. 11 та п. 13 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 року №567, які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор, Жишкович Андрій Володимирович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

**Офіційний опонент,
заступник генерального директора
науково-виробничого підприємства «Карат»
з наукової роботи,
доктор фізико-математичних наук,
професор**



Підпис Шпотюка О.Й. **З А С В І Д Ч У Ю:**
Нач. канцелярії
22.10.2015

Т.К. Чумаченко